



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EXPLORACIÓN DE TIERRAS RARAS HOSPEDADAS EN REGOLITO EN LA CORDILLERA DE LA COSTA DE LOS ANDES CENTRALES

NICOLÁS IGNACIO BUSTOS MÜLLER

Tesis para optar al grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:
CARLOS MARQUARDT ROMÁN

Santiago de Chile, Septiembre, 2020

© 2020, Nicolás Ignacio Bustos Müller



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EXPLORACIÓN DE TIERRAS RARAS HOSPEDADAS EN REGOLITO EN LA CORDILLERA DE LA COSTA DE LOS ANDES CENTRALES

NICOLÁS IGNACIO BUSTOS MÜLLER

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

CARLOS MARQUARDT ROMÁN

PEDRO CORDEIRO DE OLIVEIRA

MÉLISSE HENRY

NÉSTOR ESCALONA BURGOS

Para completar las exigencias del grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Septiembre, 2020

*A mi madre Patricia, a mi abuela
María Antonieta y a Lilian, las tres
mujeres que formaron mis pilares. A
mi padre Marcelo y a toda mi
familia.*

*A todas mis amistades queridas, con
quienes sostuve cada desaire, cada
risa y cada poema.*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer afectuosamente a mi profesor y supervisor Carlos Marquardt, pues gracias a él comencé a involucrarme en la geología de exploración de tierras raras, y porque su apoyo, compañía y conocimiento, a lo largo de este proceso de investigación, han sido fundamentales para sacar adelante este trabajo. Igualmente, quisiera agradecer todo el apoyo del profesor Pedro Cordeiro, de quien pude aprender mucho sobre procesos pedogenéticos y geoquímica, y de Álex Belmar, mi primer mentor en las campañas de exploración de tierras raras hospedadas en regolito.

Todo este trabajo, por otra parte, no habría sido posible sin el apoyo institucional de la empresa BioLantánidos, con quienes tuve el agrado de trabajar en campañas de terreno en el verano 2017-2018, de donde se obtuvieron parte de las muestras analizadas en este trabajo, y durante varios meses del presente año, en los que pude seguir profundizando y desarrollando técnicas de exploración geomorfológicas para la prospección de tierras raras hospedadas en regolito. También me gustaría agradecer a Cristóbal Berrocal (UDEC), quien realizó la caracterización mineralógica de las unidades litológicas de la zona de estudio (y quien nos autorizó a utilizar dichas figuras, previas a la publicación de su tesis aún inédita). Igualmente, reconocer la labor de Mélisse Henry y Mauricio Belmar, quienes realizaron la caracterización mineralógica vía TIMA-X para BioLantánidos.

De igual forma, me gustaría agradecer a los profesores, estudiantes y funcionarios del Departamento de Ingeniería de Minería UC, y de la iniciativa de Geociencias UC, que me han acompañado durante todos estos años de estudio y de investigación en el marco del trabajo del Magíster, y de quienes he ido aprendiendo no solo en términos académicos.

Finalmente, quisiera agradecer encarecidamente a mi familia y amistades; sin su constante e incondicional apoyo, sencillamente no habría sido capaz de completar todos estos años de mi vida. Sepan que en este trabajo descansan implícitas todas las risas y lamentos que hemos compartido.

INDICE GENERAL

Pág.

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE DE TABLAS	vi
INDICE DE FIGURAS	vii
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT	x
1. Introducción	1
2. DEPÓSITOS REE-HR	4
3. Metodología	6
3.1. Aspectos generales	6
3.2. Compósitos de muestras de sondajes	6
3.3. Análisis pFRX	7
3.4. Análisis ICP-MS	8
3.5. Análisis de datos geoquímicos	9
3.6. Petrografía e identificación de minerales	11
3.7. Análisis geomorfológico	11
4. Marco geológico	14
4.1. Geología regional	14
4.2. Petrografía	15
5. Marco geomorfológico	20
5.1. Evolución de pedimentos y regolitos	20
5.2. Geomorfología del área de estudio.....	20
5.3. Columna o perfil de regolito	21
6. Análisis geoquímico	25
6.1. Análisis de elementos mayores	25

6.2. Resultados del análisis geoquímico de muestras de sondajes de exploración.....	27
6.3. Comportamiento entre radios geoquímicos.....	32
7. Conciliación analítica: Aproximación al modelo de depósito de REE-HR.....	39
7.1. Evolución geomorfológica y preservación del regolito	39
7.2. Modelaciones 3D: geomorfología y geoquímica	42
8. Discusión	47
8.1. Control litológico	47
8.2. Zonación geoquímica y guías para la exploración	49
8.3. Formación y evolución de depósitos REE-HR en el área de estudio.....	52
8.4. Prospección en suelos desarrollados sobre otras litologías del área	56
9. CONCLUSIÓN.....	58
BIBLIOGRAFIA.....	62
A N E X O S.....	71
Anexo A: Artículo enviado a “Journal of Economic Geology”	72
Anexo B: Artículo enviado a “Journal I3”	133
Anexo C: Análisis estadístico con pFRX vs ICP-MS	147

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 4.2-1: Petrografía de unidades litológicas.....	16
Tabla 6.3-1: Matriz de correlación entre radios geoquímicos y concentración de REE.	32

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa geológico regional y local del área de estudio.....	15
Figura 2. Descripción de los minerales principales y accesorios en secciones delgadas.....	17
Figura 3. Análisis TIMA-X. Panorama en falso color para destacar los distintos minerales en cada litología.....	18
Figura 4. Resumen fotográfico del trabajo de campo.	22
Figura 5. Perfiles de suelo en el sector (preservados y parcialmente erosionados)	23 y 24
Figura 6. Evolución en profundidad de la concentración de elementos mayores en tres sondajes.....	26
Figura 7. Concentración normalizada a condrito de todas las muestras analizadas...	28
Figura 8. Efecto de la profundidad en el comportamiento de los radios geoquímicos de la fracción intercambiable de REE (regolitos preservados).	30
Figura 9. Efecto de la profundidad en el comportamiento de los radios geoquímicos de la fracción intercambiable de REE (regolitos no preservados)	31
Figura 10. Comportamiento de Ce/Ce^* , $(Gd/Yb)_N$ y Eu/Eu^* de REE intercambiables para Río Lía y Penco.....	33
Figura 11. Comportamiento de indicadores geoquímicos en las distintas secciones del depósito.....	35
Figura 12. Ejemplos en sondajes particulares del comportamiento de indicadores geoquímicos en distintas secciones del depósito.	36
Figura 13. Análisis morfométrico..	40
Figura 14. Perfiles Swath evaluados en el área de estudio	41

Figura 15. Modelo 3D del perfil de suelo.	43
Figura 16. Modelo 3D de recursos y secciones del depósito	45
Figura 17. Esquema de evolución geomorfológica	
propuesto para depósitos REE-HR.	55

RESUMEN

Se estudia un depósito de tierras raras hospedadas en regolito (REE-HR) en la Cordillera de Nahuelbuta, nombre local de la Cordillera de la Costa al sur del Río Biobío. El área de estudio está dominada por dos unidades graníticas, del Carbonífero Tardío – Pérmico Temprano: tonalita de biotita y tonalita de anfíbol-biotita. Se reconocen diques aplíticos, dioríticos y andesíticos, tardíos al sistema granítico, y rocas metamórficas Paleozoicas: metapelitas y migmatitas. La tonalita de anfíbol-biotita tiene potencial de formar depósitos tipo REE-HR, pues esta desarrolla potentes regolitos de hasta 60 metros, y estos presentan halos anómalos con REE (pFRX e ICP-MS). Análisis mineralógicos (TIMA-X) muestran que otras litologías poseen minerales accesorios de REE; se detectan allanita y monacita en la tonalita de biotita (0.02% y 0.01%, respectivamente), en la diorita (0.1% y 0.02%) y en la migmatita (0.06% y 0.01%), en esta última litología también se detectan parisita (0.0001%) y xenotima (0.002%). Se distinguen dos tipos de regolito en el sector: preservados y parcialmente erosionados. En los primeros, la mineralización está precedida por un pedolito superior lixiviado. En los otros, la mineralización está expuesta en superficie. En ambos sistemas, la concentración (REE) e indicadores geoquímicos del saprolito inferior progresivamente se asemejan a los de la roca caja. En la fracción intercambiable de REE, el radio $(La/Yb)_N$ es decreciente en el perfil de suelo (6-2), al igual que $(La/Sm)_N$ y $(La/Gd)_N$. Eu/Eu^* y $(Gd/Yb)_N$ no tienen tendencias claras y Ce/Ce^* es creciente (<1). En mineralizaciones expuestas predominan las LREE (58%), mientras que en regolitos preservados predominan las HREE (56%). Se proponen tres indicadores geoquímicos, Pr/Pr^* , Nd/Nd^* y Gd/Gd^* , cuyo comportamiento varía entre zonas mineralizadas y estériles. Se realiza un análisis morfométrico (SCM y Perfiles Swath) y dos modelaciones 3D: una geomorfológica y otra geoquímica, para estudiar la evolución y génesis del depósito local.

Palabras Claves: Tierras Raras (REE), Depósitos Hospedados en Regolito, Exploración Geológica, Fluorescencia Portátil de Rayos-X (pFRX), ICP-MS, Pedimentos, Cordillera de la Costa, Chile Central.

ABSTRACT

This thesis seeks to study a regolith-hosted rare earth deposit (RH-REE) located in the Nahuelbuta Range, local name of the Chilean Coastal Range southward of the Biobío River. The study area is dominated by two Late Carboniferous – Early Permian granitic units: biotite tonalite and amphibole-biotite tonalite. Aplite, diorite, and andesite dike systems intrude both granitic units, and two Paleozoic metamorphic rocks are mapped: metapelite and migmatite. The amphibole-biotite tonalite can form a RH-REE-type deposit because it is associated with regoliths up to 60 meters deep, and these ones present REE-anomalous halos (pXRF and ICP-MS). Mineralogical analysis (TIMA-X) show that other lithologies host REE-rich accessory minerals. Thus, allanite and monazite are identified within the biotite tonalite (0.02% and 0.01%, respectively), the diorite (0.1% and 0.02%) and the migmatite (0.06% and 0.01%); within this last lithology, parisite (0.0001%) and xenotime (0.002%) were also identified. Two regolith types are distinguished in the study area: preserved and partially eroded. Within the first ones the mineralization is preceded by a leached upper-pedolith. Within the latter ones the mineralization is exposed on the surface. The REE-concentration and geochemical ratios present in the lower-saprolite of both regolith-types progressively equalize to those of the bedrock. Analysis of the exchangeable REE-fraction show that the $(La/Yb)_N$ ratio decreases along the soil profile (6-2), just like $(La/Sm)_N$ and $(La/Gd)_N$. Eu/Eu^* and $(Gd/Yb)_N$ do not show any clear tendency and Ce/Ce^* has an increasing behavior (<1). LREE (58%) tend to be dominant among exposed mineralizations. On the other hand, HREE (56%) predominate within accumulation-zones of preserved regoliths. Three geochemical ratios are proposed, namely Pr/Pr^* , Nd/Nd^* and Gd/Gd^* , whose behavior varies between mineralized and barren zones. A morphometric analysis (SCM and Swath-profiles) and two 3D models (Geomorphologic and Geochemical) are carried out to study the evolution and genesis of the local deposit.

Keywords: Rare Earths (REE), Regolith-hosted Deposits, Geological Exploration, Portable X-Ray Fluorescence (pXRF), ICP-MS, Pediments, Chilean Coastal Range, Central Chile.

1. INTRODUCCIÓN

Las Tierras Raras (REE, *rare earth elements*) corresponden a los 17 elementos químicos del grupo de los lantánidos que presentan una alta afinidad geoquímica entre sí y se dividen, según su número atómico, en dos subgrupos: tierras raras livianas (LREE: La-Eu) y tierras raras pesadas (HREE: Gd-Lu) (Sanematsu & Watanabe, 2016). Debido a sus similitudes geoquímicas, también se consideran parte de las REE al Escandio (Sc) y, como una HREE, al Itrio (Y). Estos elementos son materias primas críticas para la construcción de catalizadores e imanes, entre otras aplicaciones (Charalampides et al., 2015). En la actualidad, China controla el 90% de la producción mundial de REE (Simmons, 2019) y posee, además, el 40% de sus reservas mundiales (USGS, 2019).

La abundancia de REE en la corteza terrestre no es tan extraña como su nombre sugiere, de hecho, estas son más comunes que ciertos metales preciosos como la plata (McDonough & Sun, 1995). Su denominación se debe, en realidad, a que no forman regularmente depósitos económicamente extraíbles, contrariamente a lo que ocurre con otros metales (Werner et al., 2013). Los tres principales tipos de yacimientos de donde se obtienen las REE son: (1) IOCG, (2) Carbonatitas y (3) REE Hospedadas en Regolito (REE-HR), también conocidas como REE de tipo ion-adsorción (Li et al., 2017; Sanematsu & Watanabe, 2016). El origen de estos sistemas (IOCG, Carbonatitas y Regolitos) está bien definido, pero los respectivos procesos que generan depósitos de REE, en particular aquellos hospedados en regolito, aún son elusivos.

Los depósitos REE-HR se forman gracias a la adsorción preferencial de REE por minerales arcillosos durante el desarrollo del regolito. El transporte de REE por fluidos meteóricos y la formación de los minerales arcillosos secundarios están controlados por condiciones climáticas, por topografía y flujos de aguas subterráneas; además, deben existir condiciones que favorezcan la preservación del horizonte de suelo rico en REE. Estos controles geológicos y climáticos, durante la formación de depósitos REE-HR,

crean una serie de condiciones que posibilitan la exploración de estos depósitos de REE en lugares donde estos permanecen aún inexplorados.

En la Cordillera de la Costa de Chile Central se han identificado sectores con potencial para la exploración de depósitos REE-HR (www.biolantanidos.cl), ya que se cumple con criterios geológicos y climáticos necesarios para la formación de estos depósitos (Li et al. 2017; Sanematsu & Watanabe, 2016). Entre estos: litologías predominantemente graníticas con trazas de minerales portadores de REE, regolitos de gran potencia (localmente >60 m), paleosuperficies de baja pendiente donde el depósito pudo formarse y preservarse, y un clima, con precipitaciones y temperaturas medias a altas, que permite la ocurrencia de procesos supérgenos pedogenéticos que enriquecen REE en el contacto del pedolito y el saprolito.

De aquí surgen una serie de preguntas de investigación que buscan ser contestadas en este trabajo científico. Resulta de interés, por ejemplo, estudiar la génesis y evolución de los depósitos REE-HR en el contexto de la Cordillera de la Costa de Chile Central, pues las condiciones geológicas y climáticas de esta zona, que si bien poseen similitudes con las existentes en países asiáticos donde se han descrito mineralizaciones de este tipo, podrían generar características genéticas distintas a las ya reportadas. A estas características, además, se le podrían asociar aproximaciones útiles para explorar la ocurrencia de estos depósitos en Chile.

Como hipótesis de trabajo se considera que la identificación de potentes perfiles de suelo o regolitos (>10 metros), desarrollados sobre rocas plutónicas con trazas de minerales de REE y preservados en paleosuperficies de baja pendiente, es una primera aproximación geomorfológica y litológica útil para optimizar el proceso de exploración temprana de depósitos REE-HR. Deben existir, además, procesos de alteración supérgena asociados con la génesis de este tipo de depósitos, que permiten el desarrollo de indicadores geoquímicos en los regolitos, y que puedan definir la proximidad a uno de ellos. La

preservación y erosión parcial post-génesis del depósito local también es fuente de discusión en el artículo.

El presente artículo tiene por objetivo explorar, caracterizar y comprender la génesis y evolución de los depósitos de REE-HR en el contexto geológico de la Cordillera de la Costa de los Andes Centrales de Chile. Se ha considerado como caso de estudio la parte norte de la Cordillera de Nahuelbuta (nombre local de la Cordillera de la Costa entre las regiones del Biobío y Araucanía) y al sur del Río Biobío, en particular la ladera oriental del valle del Río Lía, donde se reconoce un potencial de exploración de REE-HR (Figura 1). Como parte de la metodología de trabajo, se estudia la geología y geomorfología del sector, y se lleva a cabo un extenso muestreo y análisis de datos geoquímicos provenientes tanto de regolitos como de rocas frescas.

El estudio de estos depósitos es una novedad en el contexto de los Andes Centrales de Chile, motivo por el que se busca, más que un trabajo focalizado y en profundidad en un área geológica, alcanzar una mirada geocientífica holística sobre las que serían las características principales de estos depósitos en Chile. Así, se discutirá: el rol de la geomorfología en la génesis y preservación de los depósitos; de la geoquímica en la movilización y adsorción de elementos de REE durante procesos pedogenéticos; y de la litología en tanto el control que esta ejerce sobre el perfil geoquímico del regolito. Esta mirada holística, sin embargo, igualmente permite una descripción íntegra del área de estudio y del depósito aquí emplazado y modelado.

2. DEPÓSITOS REE-HR

Los depósitos REE-HR son una fuente de REE secundaria o formada por procesos exógenos, pues se forman por la lixiviación de REE desde rocas ígneas graníticas durante procesos de meteorización química y física, aunque también se han encontrado depósitos en suelos desarrollados sobre rocas metamórficas o de origen volcánico (Li et al., 2017; Sanematsu & Watanabe, 2016). La lixiviación produce fluidos enriquecidos en REE que percolan la columna de suelo y, una parte de estas REE, son adsorbidas por minerales arcillosos como la caolinita, la halloysita y la illita, mientras que las restantes quedan en otras fases, no recuperables mediante el procesamiento típico de lixiviación con sulfato de amonio. Normalmente las REE desorbibles, como se denomina a la fase de interés económico, corresponden, al menos, a un 50% de la concentración total de REE (Sanematsu & Kon, 2013; Bao & Zhao, 2008), aunque este valor oscila en un margen amplio que puede llegar hasta valores ~90% en ciertos depósitos chinos como, por ejemplo: Zhaibeiding, Xiache y Laishi (Li et al., 2017).

La fase adsorbida se conoce también como fracción intercambiable de REE, y es la de interés metalúrgico en estos depósitos, entre las demás fases están: REE residuales en minerales primarios refractarios, típicamente la monacita; y minerales secundarios con REE, tales como minerales fosfatos y oxihidróxidos de fierro y manganeso que incorporan REE en su matriz (Li et al., 2019; Sanematsu & Watanabe, 2016). Debido a su importancia económica, el foco de este estudio está en la fracción intercambiable de REE. Si bien estos depósitos constituyen solo el 1% de los recursos de REE totales en China, su producción es responsable del 20% de las REE mundiales y contienen el 80% de las reservas mundiales de HREE (Li et al., 2017).

Un método simple, rápido y barato para la exploración mineralógica y geoquímica de suelos y, por extensión, se propone que también de depósitos REE-HR, es el levantamiento en terreno de perfiles o columnas estratigráficas de suelo y la utilización

de equipos portátiles de fluorescencia de rayos-X (pFRX) para determinar concentraciones de elementos clave y anomalías geoquímicas en estos suelos (Ribeiro et al., 2017; Weindorf et al., 2014; Parsons et al., 2012; Butt et al., 2000). Esta técnica analítica, sin embargo, no puede distinguir/detectar correctamente algunos elementos de REE por separado debido a la similitud entre sus *peaks* de energía emitidos (Gazley & Fisher, 2014) y, además, ha demostrado ser imprecisa y altamente errónea para el Neodimio, Lantano y Samario (Hall, 2014); no obstante, el Itrio sí es cuantificable, mostrando correlaciones cercanas a 1 versus ICP-MS (Fajber & Simandl, 2012), por lo que se le utiliza para extrapolar, a partir de su concentración medida, la ley total de REE (en particular HREE) en los suelos (saprolíticos y/o pedolíticos) de un cierto sector (Hall, 2014; Simandl et al., 2014).

3. METODOLOGÍA

3.1. Aspectos generales

La primera etapa de trabajo fue el levantamiento de datos en terreno. Se determinó un área de estudio a partir de una búsqueda de litologías favorables, en este caso, tonalita de anfíbol-biotita; luego, se trabajó en un área más focalizada que resulta geomorfológicamente atractiva, en tanto regolitos potentes y bajas pendientes. Basado en la geología del área de estudio, se fijó un área de caracterización de la geomorfología, rocas y regolitos que se concentró en aquellas áreas donde se describen rocas plutónicas. En aquellos lugares con afloramientos de la columna de regolito, se realizaba un muestreo para análisis mediante pFRX. La segunda etapa del estudio comprendió el análisis de una extensa base de datos de trabajos anteriores realizados en esta zona por la empresa BioLantánidos. Esto incluía la descripción y análisis de muestras de suelo obtenidas tanto en afloramientos de superficie como en sondajes. Los análisis geoquímicos de muestras corresponden, principalmente, a ICP-MS y pFRX (en este trabajo, a menos que se explicita lo contrario, se trabaja sobre la fracción intercambiable de REE). La tercera etapa es de integración de resultados y se refiere al procesamiento de datos geoquímicos, geomorfológicos y litológicos que sirven para caracterizar depósitos de REE-HR y generar recomendaciones de exploración.

3.2. Compósitos de muestras de sondajes

En columnas de regolito donde la mineralización no aflora en superficie (≥ 2 m bajo la superficie) y que, por lo tanto, su zonación de mineralización está bien preservada, se consideran las siguientes categorías: (1) Pedolito Superior (zona débilmente anómala en REE o lixiviada; aquí la concentración de REE aumenta paulatinamente hasta el sector mineralizado), (2) Mineralización (mineralización económica principal; zona de acumulación de REE intercambiables en el contacto del pedolito y saprolito) y (3) Saprolito Inferior (zona donde los valores de REE disminuyen progresivamente hasta

alcanzar el valor de fondo, cercano al contacto del saprolito con la roca). Para otros sondeos, donde la zona mineralizada de REE se expone en superficie, se repiten las categorías anteriormente nombradas y se adiciona una cuarta: (4) Mineralización Expuesta (mineralización económica principal; zona de acumulación de REE intercambiables, esta vez hospedadas en horizontes superiores neoformados del pedolito superior).

Los valores ≥ 350 ppm REE (fracción intercambiable) se consideran como muestras mineralizadas económicamente, en base a leyes de corte promedio usadas para este tipo de depósitos (Kanazawa & Kanitami, 2006).

3.3. Análisis pFRX

La fluorescencia portátil de rayos-X (pFRX) corresponde a una técnica analítica geoquímica, que permite la recolección de una gran cantidad de datos multi-elementales de forma rápida y económica. Esta funciona excitando átomos de la muestra, lo que desplaza electrones desde las órbitas interiores hacia las exteriores; dicho movimiento emite una radiación electromagnética equivalente a la diferencia de energía entre ambas órbitas. La longitud de onda de esta energía es característica de cada elemento, y su intensidad es proporcional a la concentración de este. Si bien la tecnología ha existido desde la década del 90', su uso sistemático en exploración minera comenzó recién el año 2007 y hoy en día ya es ampliamente usado (Merrill et al., 2018; Ribeiro et al., 2017; Gazley & Fisher, 2014; Fisher et al., 2014; Weindorf et al., 2014).

El análisis pFRX de las muestras recabadas se llevó a cabo con el instrumento Niton® XL3t GOLDD+ y se hacen sobre roca total, con foco en elementos traza. Para el análisis y manipulación de muestras, se generó una metodología basada en diversos artículos: Parsons et al. (2012), Gazley & Fisher (2014) y Fisher et al. (2014). El protocolo

utilizado busca minimizar los siguientes efectos que introducen variabilidad en la precisión de los resultados:

- 1) Efecto de la humedad: está demostrado que altos contenidos de humedad en la muestra analizada distorsionan la concentración reportada. Esto puede solucionarse secando la muestra, sin embargo, esto no es posible en terreno, por lo que este problema debe asumirse como un margen de error para cada elemento de interés; Parsons et al. (2012) muestra que por cada 1% de aumento de la humedad del suelo analizado, la concentración analítica de los elementos es subestimada entre 1.15% - 1.75%.
- 2) Efecto de la granulometría: las muestras analizadas deben ser de granulometría suficientemente fina (alrededor de 97% de pasante bajo 2.8 mm), este es el caso de arcillas iónicas que se encuentran en los suelos analizados en este trabajo.
- 3) Efecto del contenedor: se utiliza como interfaz de la medida una bolsa de plástico fina (típicamente: polietileno de baja densidad de 50 μm), que reporta mediciones muy similares al film de poliéster Mylar® de 6 μm , considerado el más eficiente. Este tipo de bolsa comercial facilita el muestreo en terreno y el análisis es rápido y cómodo.
- 4) Efecto del espesor de la muestra: este efecto se refiere al grosor del contenedor relleno con material (perpendicular a la incidencia del instrumento). La recomendación aquí es presentar al equipo una muestra con ≥ 1.0 cm de espesor.
- 5) Efecto del tiempo de análisis: para la precisión buscada en estos trabajos de exploración temprana, más de 60 segundos de análisis no mejoran significativamente el resultado.

3.4. Análisis ICP-MS

El análisis ICP-MS es una técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, cuyo uso, desde los años 90', ha ido en constante aumento y ha

demostrado ser una de las herramientas que lideran el campo del análisis elemental, en particular en la detección de elementos (ultra)traza, como el grupo de los lantánidos (Balcaen et al., 2015; Balaram & Gnaneshwar, 2003; Fedorowich et al., 1993). Este análisis tiene mayor sensibilidad que el análisis pFRX y múltiples estudios utilizan sus resultados analíticos como la base de laboratorio para contrastar el uso de otras tecnologías, y también para detectar concentraciones de REE (e.g.: Li et al., 2019; Ribeiro et al., 2017; Simandl et al., 2014; Hall et al., 2014).

Las muestras analizadas mediante esta técnica son las provenientes de la campaña de 32 sondajes (319 muestras totales considerando compositaje por metro), y una roca y dos muestras de regolito obtenidas en superficie. Los análisis disponibles de esta herramienta, a excepción de los realizados sobre las tres muestras superficiales, corresponden a la fracción intercambiable de las REE y no a la fracción total. Se decide realizar este análisis, pues las REE que resultan económicas en los depósitos de REE-HR corresponden a las que están adsorbidas en la superficie de los minerales que forman las arcillas en el regolito, esto es, las que son recuperables por un proceso de desorción (e.g.: Li et al., 2019; Li et al., 2017; Sanematsu & Watanabe, 2016; Moldoveanu & Papangelakis, 2016; Voßenkaul, et al., 2015; Bao & Zhao, 2008; Chi et al., 2006).

La desorción de las muestras se hizo en dos etapas, manteniendo siempre el pH igual 4 al agregar gotas de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) y NH_4OH (hidróxido de amonio); estas dos desorciones secuenciales utilizaban $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (sulfato de amonio) al 0.4M y agua destilada para lixiviar los iones intercambiables y dejarlos en solución, para luego analizarla en ICP-MS (modificado de Dold, 2002).

3.5. Análisis de datos geoquímicos

Se calcularon una serie de radios geoquímicos típicamente usados en el estudio de depósitos de REE-HR (e.g.: Li et al., 2019; Li et al., 2017; Sanematsu & Watanabe,

2016; Sanematsu & Kon, 2013; Bao & Zhao, 2008) y se normalizaron las concentraciones reportadas a condrita (McDonough & Sun, 1995). Se proponen, además, otros radios geoquímicos para analizar las singularidades de los perfiles de suelo del área de estudio. Es con todos estos radios geoquímicos que se esperan encontrar y describir los halos del depósito REE-HR local.

Para el cálculo de anomalías de Cerio (Ce/Ce^*) y Europio (Eu/Eu^*), se utilizan las fórmulas seguidas para el estudio de depósitos de REE-HR (e.g. Li et al., 2019; Li et al., 2017; Sanematsu & Watanabe, 2016), estas son:

$$Ce/Ce^* = \frac{Ce_N}{(La_N * Pr_N)^{0.5}} \quad (3.5.1)$$

$$Eu/Eu^* = \frac{Eu_N}{(Sm_N * Gd_N)^{0.5}} \quad (3.5.2)$$

Para determinar el grado de fraccionamiento de HREE y LREE se utiliza tanto la prevalencia de uno u otro subgrupo de REE como una serie de radios geoquímicos (e.g. Li et al., 2019; Li et al., 2017; Sanematsu & Watanabe, 2016; Sappal et al., 2014), como son:

$$(La/Yb)_N = \frac{La_N}{Yb_N} \quad (3.5.3)$$

$$(La/Sm)_N = \frac{La_N}{Sm_N} \quad (3.5.4)$$

$$(La/Gd)_N = \frac{La_N}{Gd_N} \quad (3.5.5)$$

$$(Gd/Yb)_N = \frac{Gd_N}{Yb_N} \quad (3.5.6)$$

$$(Y/Ho)_N = \frac{Y_N}{Ho_N} \quad (3.5.7)$$

3.6. Petrografía e identificación de minerales

La tecnología TIMA-X (TESCAN Integrated Mineral Analyzer) consiste en una microscopía electrónica de barrido que facilita, partícula a partícula, datos mineralógicos cuantitativos de muestras inorgánicas complejas. Con esta se pueden analizar hasta 100,000 granos de minerales por hora gracias a los ~600,000 conteos de rayos-X por segundo y al uso de software automatizado (Ward et al., 2018). Estos mecanismos analíticos de mineralogía automática son bastante usados actualmente para visualizar propiedades petrográficas en: alteraciones, zonas de contacto, fracturas, etc. (Hrstka et al., 2018).

Mediante el estudio de secciones delgadas se analizaron los minerales presentes en las rocas de caja y principales familias de diques. Se busca tener una descripción acabada de los principales minerales formadores de roca y accesorios de cada litología. En particular, se estudian con microscopio cuatro unidades litológicas: tonalita de biotita, tonalita de anfíbol-biotita, diques dioríticos y migmatita.

Mediante la tecnología TIMA-X se analizaron tres cortes pulidos transparentes para identificar minerales portadores de REE; este análisis se realizó para tres de las unidades litológicas presentes en el sector de estudio: tonalita de biotita, diorita y migmatita. El equipo utilizado en este estudio cuenta con 4 detectores EDS EDAX Element 30 y los análisis se llevaron a cabo con una resolución de 8.0 μm y se realizaron 1000 cuentas por píxel. Es relevante comentar que la tecnología no permite identificar correctamente los minerales con concentraciones $<0.1\%$.

3.7. Análisis geomorfológico

Se propone una adaptación a la metodología presentada por Bowles y Cowgill (2012) para identificar terrazas marinas. En esta se busca generar, a partir de mapas de

pendientes y rugosidad, un mapa de clasificación de superficies denominado SCM (Surface Classification Model). Se utiliza la experiencia de este artículo, además del uso de perfiles Swath y mapas satelitales, para la identificación de sectores de interés y la corroboración de su calidad de pedimentos. Los pasos seguidos para el análisis morfométrico se enumeran a continuación y conforman una metodología secuencial.

(1) Se trabaja con el modelo de elevación digital (DEM) del sector de estudio. Este se obtuvo del servidor de Alaska Satellite Facility (ASF) (<https://asf.alaska.edu/>). En particular, se utilizan los datos entregados por el satélite Alos Palsar (12.5 m).

(2) Se digitaliza un mapa de pendientes. Para efectos de este estudio se decide utilizar 11° como una pendiente máxima para pedimentos. Se propone este valor para la identificación de estas pediplanicies, con el fin de utilizar un valor algo superior al rango promedio reportado por ciertos autores en terrazas marinas ($6^\circ - 8^\circ$), pero menor al máximo (15°) (Scott & Pinter, 2003; Anderson et al., 1999; Muhs et al., 1992; Merritts et al., 1991). A continuación, se procede a normalizar el mapa generado $[0,1]$, ignorando valores superiores a los 11° ($Slope_N$).

(3) Se genera un mapa de rugosidad que abarque las zonas de trabajo. Para efectos de este estudio, se considera como rugosidad a la desviación estándar de la pendiente en una vecindad cuadrada de 3×3 celdas (de 12.5 m c/u). Además, se eliminan los valores pertenecientes al 10% superior (*outliers*: valores espurios cerca del límite del DEM) para encontrar un límite superior de rugosidad, a partir del cual se normalizará el mapa ($Roughness_N$).

(4) Se calcula el mapa del modelo de clasificación de superficies (SCM) a partir de los mapas de pendiente y rugosidad normalizados. El cálculo de este mapa es una ponderación simple entre aquellos mapas:

$$SCM_{x,y} = (Slope_{N_{x,y}} * 50\%) + (Roughness_{N_{x,y}} * 50\%) \in [0,1] \quad (3.7.1)$$

$$(x,y) \in (\text{Área estudio})$$

Respecto al valor límite para identificar pedimentos, se utilizan zonas con un $SCM \in [0,0.35]$.

(5) Se realizan perfiles Swath utilizando un *add-in* de ArcGIS desarrollado por Perez-Peña et al. (2017) en los sectores donde los valores del SCM indican potenciales pedimentos preservados. Ahora bien, antes de hacer esto, se debe descartar que dichas zonas tengan un bajo valor SCM por ser zonas llanas no asociadas a pedimentos (sectores agrícolas, ríos, etc.); esto se puede hacer mediante mapas satelitales del área y análisis de redes de drenaje. Finalmente, se trazan las transectas que definirán el perfil a evaluar; en este estudio, cada transecta tiene una influencia de 1,000 m (500 m hacia cada lado) y se analizan 10 perfiles paralelos a cada transecta (5 hacia cada lado).

4. MARCO GEOLÓGICO

4.1. Geología regional

Los Andes de Chile Central se caracterizan por la subducción de la placa oceánica de Nazca bajo la placa continental Sudamericana a una velocidad promedio de convergencia de ~ 7 cm/a y un ángulo promedio de oblicuidad de $\sim 20^\circ$ para los últimos ~ 5 Ma (e.g. Pardo-Casas and Molnar, 1987; Somoza, 1998; Angermann et al., 1999). La Cordillera de la Costa en esta región, también conocida como la Cordillera de Nahuelbuta, está formada por rocas metamórficas Paleozoicas que son intruídas durante el Paleozoico Superior a Triásico por plutones graníticos (Hervé et al., 1988; Martin et al., 1999; Willner, 2005; Glodny et al., 2006). Estas rocas están cubiertas por secuencias sedimentarias marinas y continentales del Cretácico y Cenozoico las cuales se presentan bien preservadas en la Cuenca de Arauco, ubicada al este del área de estudio (e.g.: Encinas et al., 2006; Jara-Muñoz et al., 2015).

En el área de estudio se reconocen las rocas metamórficas Paleozoicas descritas como metapelitas, las cuales presentan una aureola de contacto, caracterizada por afloramientos de migmatitas, con los intrusivos graníticos del Carbonífero Tardío – Pérmico Temprano (Alarcón, 2019). Las unidades graníticas están formadas principalmente por tonalitas de biotita o de anfíbol-biotita (Figura 1). Se reconocen, además, algunos diques de distinta composición (aplíticos, dioríticos y andesíticos) de edad desconocida, aunque presumiblemente tardíos al sistema granítico, que tienen una dirección de emplazamiento predominante NW-SE a NNW-SSE, salvo algunas excepciones con dirección NE-SW.

Los intrusivos graníticos son las unidades geológicas que tienen mayor potencial de formar depósitos REE-HR, puesto que: (1) los análisis geoquímicos, mineralógicos y petrográficos de muestras de rocas frescas obtenidos en ellos revelan la existencia de

concentraciones importantes de REE; y (2) corresponden al tipo de litología preferencial según demuestran los estudios existentes sobre este tipo de depósitos.

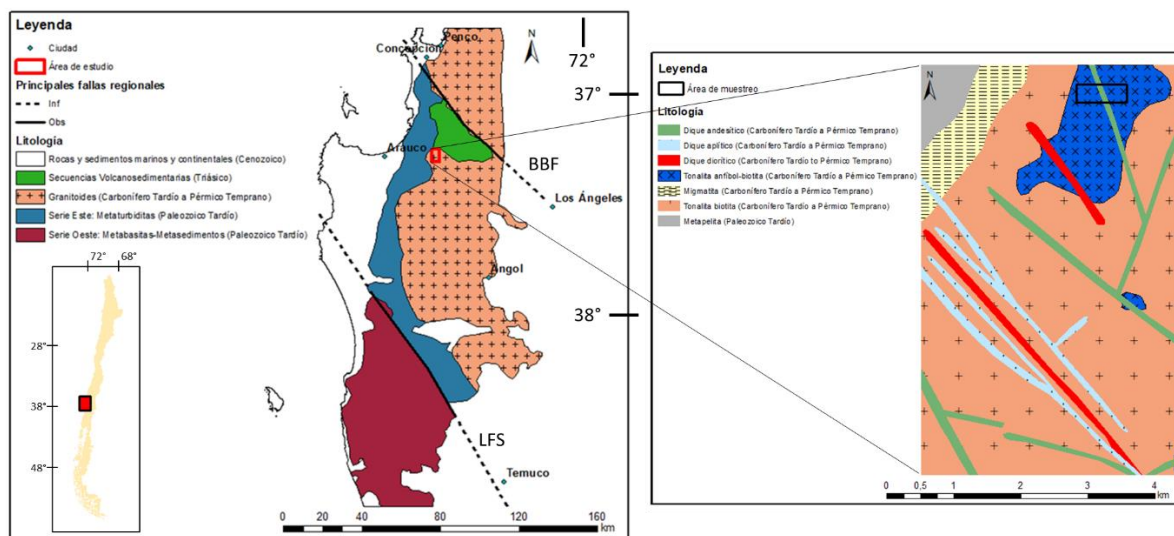


Figura 1. Mapa geológico regional y local del área de estudio. BBF: Falla Biobío, LFS: Falla Lanalhue. Caso regional adaptado de Alarcón (2019) y Jara-Muñoz et al. (2015).

Caso local corresponde a mapeos superficiales. Por motivos de confidencialidad se omiten coordenadas locales de georreferenciación.

4.2. Petrografía

La Figura 1 muestra la ubicación de los sondajes (área de muestreo) de donde se obtuvieron muestras de roca fresca (sondajes: RLS-02, RLS-03 y RLS-04). Con estos se pudieron caracterizar cuatro unidades litológicas: tonalita de biotita, tonalita de anfíbol-biotita, diques dioríticos y migmatita. Este análisis petrográfico de secciones delgadas (Tabla 4.2-1 y Figura 2), permitió identificar la proporción de minerales formadores de roca y accesorios en cada litología.

Este análisis petrográfico permite una primera caracterización mineralógica de las litologías principales del área de estudio. Sin embargo, puesto que a esta escala aún no son detectables minerales portadores de REE, se continúa el estudio litológico y

petrográfico mediante la tecnología TIMA-X. Se analizaron tres cortes pulidos transparentes para identificar minerales portadores de REE; este análisis se realizó para la tonalita de biotita, el dique diorítico y para la migmatita. Se decide estudiar en detalle estas litologías, pues ya existía evidencia de que la unidad principal (tonalita de anfíbol-biotita) posee el potencial de formar regolitos enriquecidos con REE, por lo que resultaba necesario evaluar el potencial de las otras unidades. No obstante, aún está pendiente y se recomienda el estudio TIMA-X de la tonalita de anfíbol-biotita.

Para las tres unidades estudiadas mediante TIMA-X (Figura 3), los principales minerales portadores de REE identificados fueron la allanita y la monacita, ambas dominantes en LREE, aunque en la migmatita también se logró reconocer bajas cantidades de parisita (LREE) y xenotima, esta última dominante en HREE+Y.

Tabla 4.2-1. Petrografía de unidades litológicas.

Litología		Minerales principales	Minerales accesorios	Minerales de REE
Migmatita	Leucosoma	ort (57%), plg (8%), qz (24%)	bt (5%), cl (3%), ms (1%), pr-pm (1%), grt (1%)	all (0.06%), mz (0.01%), pr (0.0001%), xt (0.002%)
	Melanosoma	plg (45%), ort (21%), bt (15%)	cl (7%), grt (5%), ms (3%), pr-pm (2%), clc (1%), ap (1%)	
Tonalita anf-bt		plg (48%), qz (26%), bt (16%), anf (9%)	ap (1%)	Resultados pendientes
Tonalita bt		plg (62%), qz (20%), bt (11%)	ms (5%), clc (2%)	all (0.02%), mz (0.01%)
Diorita		plg (50%), bt (38%)	ms (7%), ap (3%), zr (1%), esf (1%)	all (0.1%), mz (0.02%)

ort: ortoclasa; plg: plagioclasa; qz: cuarzo; bt: biotita; cl: clorita; ms: muscovita; pr-pm: prehnita-pumpellita; grt: granate; clc: calcita; ap: apatito; anf: anfíbol; zr: circón; esf: esfeno. En rojo se muestran los minerales portadores de REE y que fueron identificados mediante la tecnología TIMA-X.

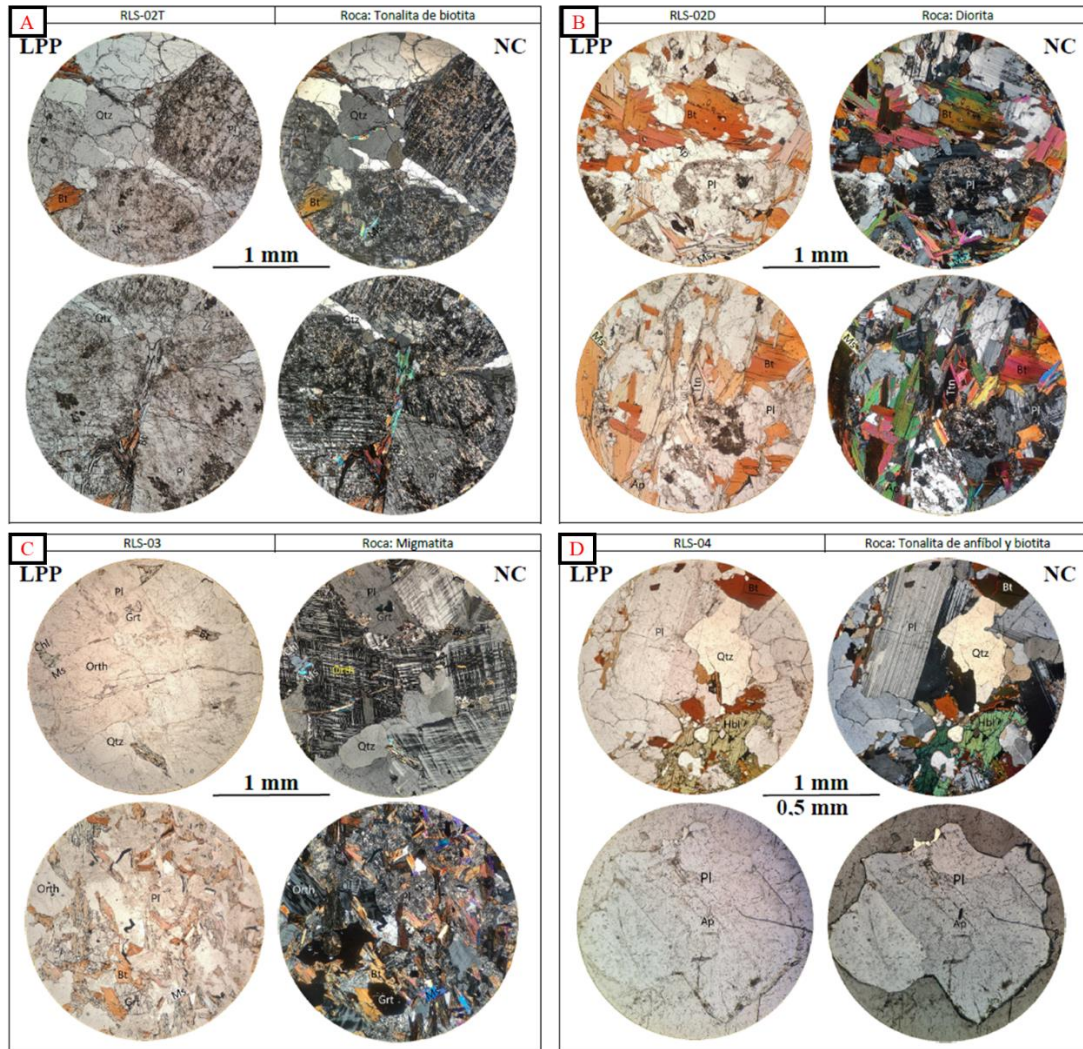


Figura 2. Descripción de los minerales principales y accesorios en secciones delgadas. (A) Tonalita de biotita. (B) Diorita. (C) Migmatita. (D) Tonalita de anfíbol-biotita.

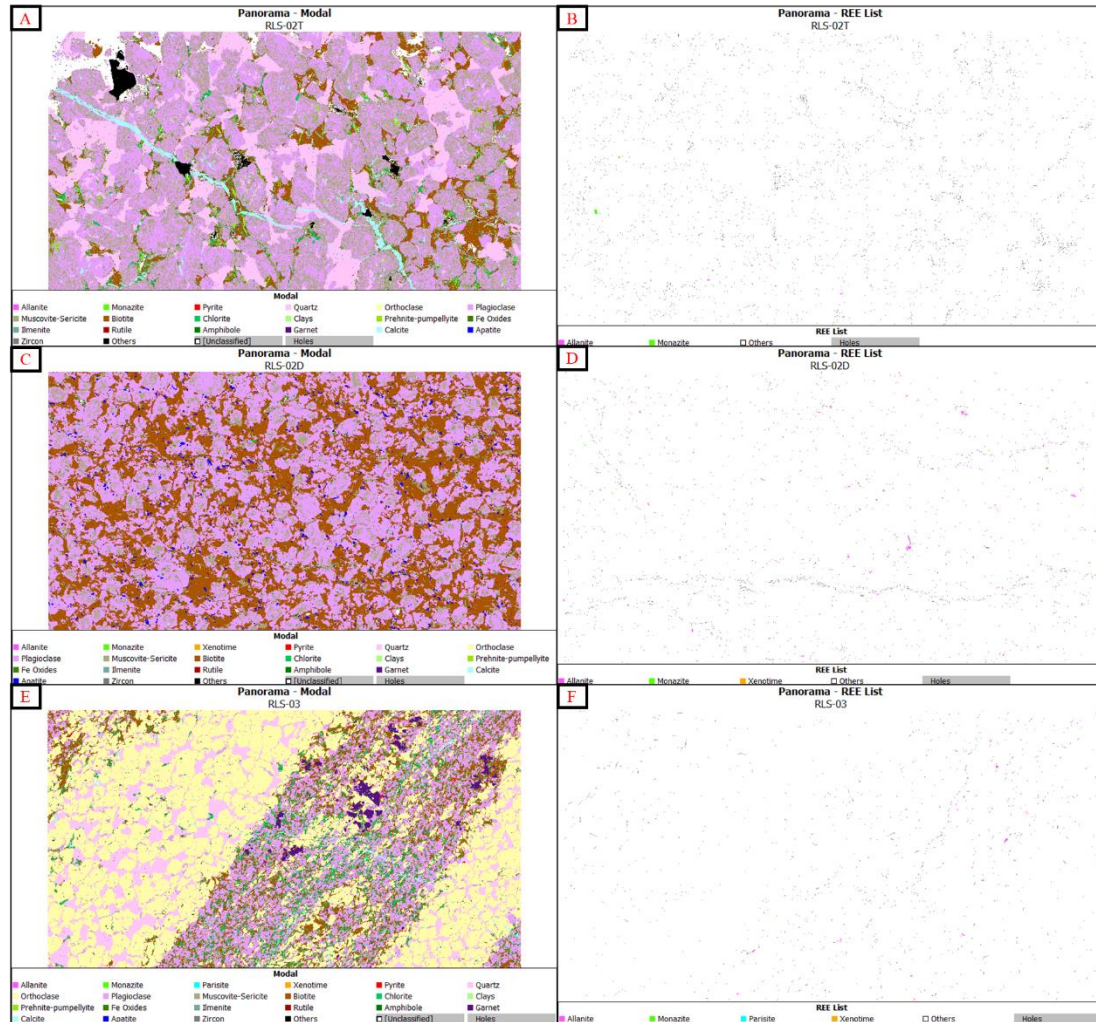


Figura 3. Análisis TIMA-X. Panorama en falso color para destacar los distintos minerales en cada litología. Además, se muestra un detalle que solo muestra los minerales de REE presentes. (A-B) Tonalita de biotita, (C-D) Diorita, (E-F) Migmatita.

Dada la resolución del equipo, se considera que los cuatro minerales de REE detectados no son, necesariamente, los únicos portadores de REE de las rocas analizadas. Por lo demás, existe una dificultad en los límites de detección de cada elemento de REE en un mineral en particular, valor cercano al 1%; bajo este valor, el mineral no puede ser reconocido como portador de REE. Es por este motivo, y debido a traslapes en los *peaks*

de energía (similar a la problemática de pFRX), que la búsqueda de minerales portadores de REE se enfocó en Cerio (Ce), Itrio (Y) y Lantano (La).

5. MARCO GEOMORFOLÓGICO

5.1. Evolución de pedimentos y regolitos

Los pedimentos son superficies planas de muy baja pendiente ($<11^\circ$) donde ocurren procesos de meteorización y erosión de material, y que conectan zonas de altas pendientes (e.g. escarpes) con sectores de sedimentación (Oberlander, 1997; Chardon et al., 2018). Los pedimentos se desarrollan directamente sobre la roca caja y con el tiempo pueden desarrollar perfiles de meteorización física o química, es decir regolitos o suelos, cuya evolución, potencia y preservación dependen de la evolución geomorfológica local controlada por condiciones climáticas, las litologías y la tectónica, entre otros factores (Cooke et al., 1993; Hall et al., 2008).

Sobre la base de las observaciones de terreno y de lo descrito por Sanematsu & Watanabe (2016) y Li et al. (2017), se considera que la formación de depósitos REE-HR depende en gran medida del proceso de formación, evolución y preservación de pedimentos. Por ejemplo, en zonas climáticas sub-áridas a templadas, según la clasificación de Köppen-Geiger (Peel et al., 2007), el proceso de evolución de los pedimentos está acompañado del desarrollo de perfiles de meteorización en la columna de regolito (e.g. Chardon et al., 2018; Dohrenwend & Parsons, 2009). Es durante la formación y evolución de estos perfiles supérgenos que la lixiviación, transporte y acumulación (enriquecimiento) de REE intercambiables y hospedadas en regolito puede ocurrir. Esto debe ir acompañado de variaciones de las señales geoquímicas formadas in-situ, las cuales son objeto de estudio durante el desarrollo de este artículo.

5.2. Geomorfología del área de estudio

En el sector norte de la Cordillera de Nahuelbuta, al sur del Río Biobío, se pudo constatar que la potencia de algunos regolitos en rocas intrusivas puede alcanzar hasta

60 metros. Para entender la formación de los regolitos y su relación con pedimentos, se realiza un análisis morfométrico del área de estudio mediante el uso de dos herramientas, ArcGIS® y SwathProfiler, y una metodología secuencial (ver Metodología). Se espera poder identificar zonas de pedimentos extensas, donde los depósitos REE-HR puedan haberse formado y preservado. Durante el Cuaternario, en la Cordillera de Nahuelbuta se reportan bajas tasas de denudación ~ 0.032 mm/año (Schaller et al., 2018), que se encuentran en desequilibrio con las tasas de exhumación reportadas para este periodo >0.2 mm/año (Cubas et al., 2013; Glodny et al., 2007). Dado que otros autores proponen que para la formación de REE-HR se requiere un cuasi-equilibrio entre las tasas de denudación y exhumación (Li et al., 2019), entonces se infiere que durante el Cuaternario se generaron estas condiciones, las cuales no habrían sido bien estudiadas en la zona aún o existe un desequilibrio en la actualidad.

5.3. Columna o perfil de regolito

Los suelos o regolitos se han desarrollado a partir de la meteorización de las distintas litologías del área de estudio, los mapeos realizados muestran secciones saprolíticas de numerosas litologías a mayor profundidad: tonalita de anfíbol-biotita, tonalita de biotita, migmatita y diques dioríticos. En la Figura 4 se muestran fotografías tomadas durante la campaña de exploración en terreno; aquí pueden observarse, por ejemplo, los contactos entre los horizontes del regolito. Además, se nota la formación de minerales secundarios en el perfil de suelo como la caolinita y óxidos de Fe-Mn. Igualmente, resulta relevante ilustrar cómo la coexistencia de litologías a nivel de regolito es detectable a simple vista en el saprolito.

Se distinguen dos tipos de perfiles de suelo con mineralización tipo REE-HR en el área de estudio. Por un lado, existen mineralizaciones en regolitos con un alto grado de preservación (Figura 5A), en los que son distinguibles claramente las secciones pedolíticas y las saprolíticas. Por otro lado, se identifican regolitos que evidencian tasas

de erosión locales mayores (Figura 5B); en estos últimos, el pedolito original fue removilizado y lo que se observa, como capas superiores, es un pedolito más delgado neoformado y con presencia de REE.

En regolitos altamente preservados, es en parte del pedolito inferior y saprolito superior donde la mineralización económica suele estar presente. Como muestra la Figura 5A-B, el cuerpo mineralizado coexiste en sectores donde se preserva la textura relictas de la roca caja y donde esta ya está destruida (Li et al, 2017). La sección superior del pedolito, en cambio, tiene como capas al suelo orgánico y el horizonte A, ambos sin texturas ni minerales no-arcillosos identificables en la matriz de suelo (Li et al, 2017) y normalmente estériles en REE intercambiables. Una excepción a este comportamiento se da en regolitos parcialmente erosionados, los que sí presentan mineralización económica en el pedolito superior (Figura 5B).

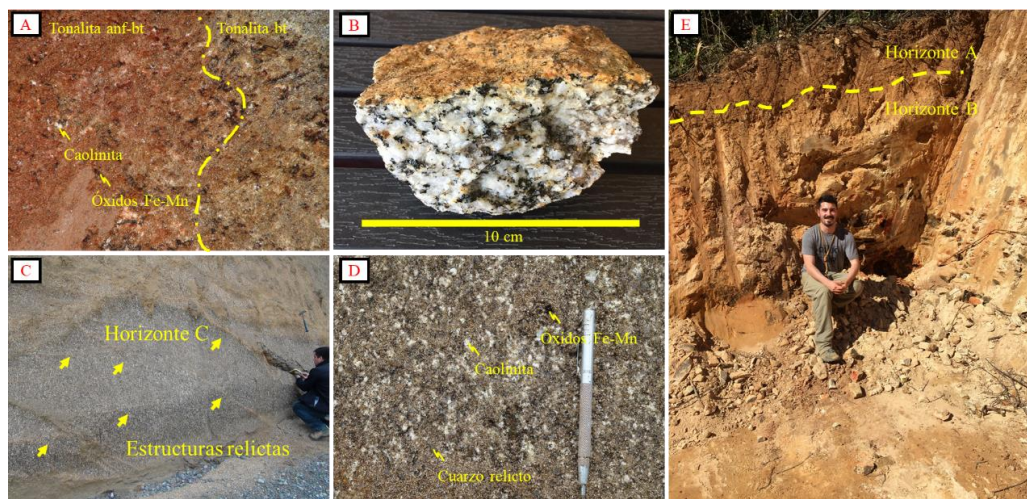


Figura 4. Resumen fotográfico del trabajo de campo. (A) Regolito del Horizonte C con textura relictas: se aprecian minerales secundarios como la caolinita y óxidos de Fe-Mn; se observa también un contacto litológico entre las dos unidades tonalíticas que ilustra la diferencia visual entre ambos desarrollos de suelo. (B) Muestra de mano de la tonalita de anf-bt. (C) Regolito del Horizonte C con estructuras geológicas relictas. (D) Regolito del Horizonte C desarrollado sobre la tonalita de bt. (E) Pedolito superior: se observa el contacto entre los Horizontes A y B.

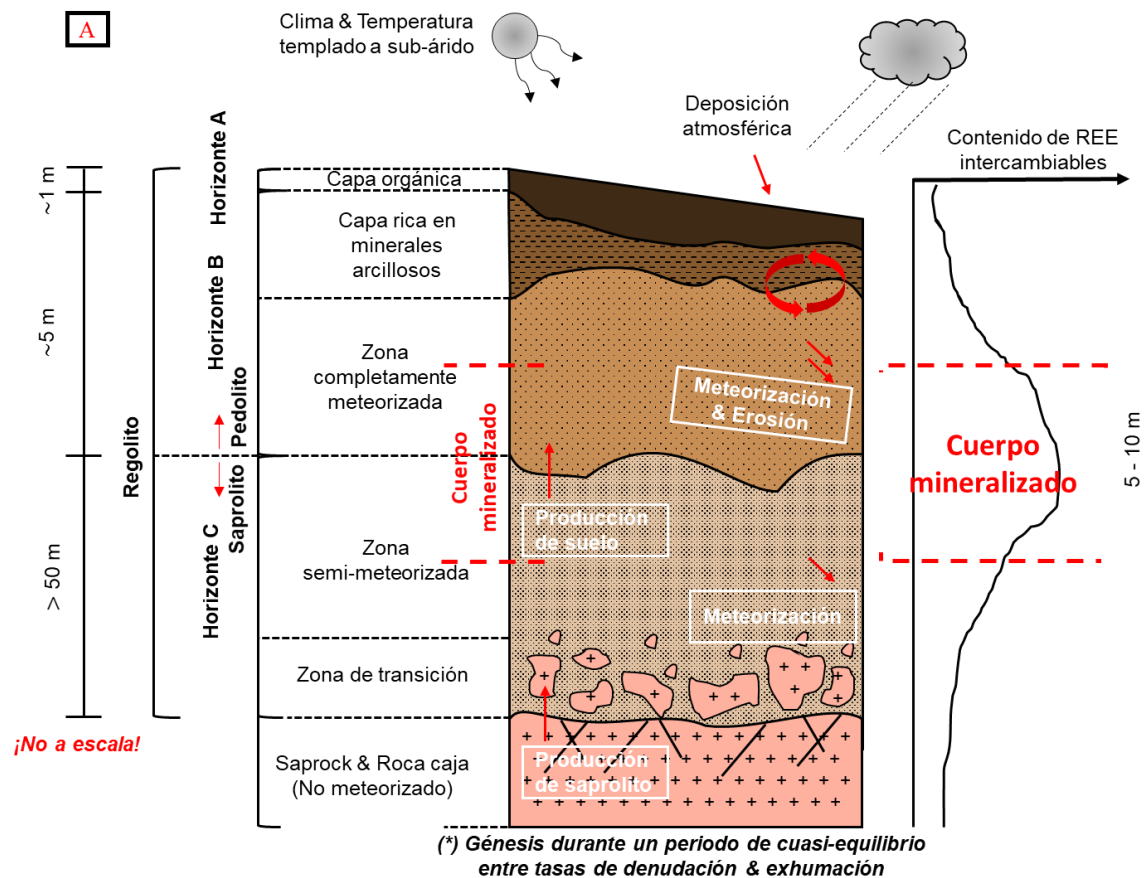


Figura 5(A). Perfiles de suelo sin erosión en el sector. Se muestra el perfil de suelo una vez formado el depósito entre la parte inferior del horizonte B y la superior del horizonte C; aquí las tasas de exhumación y denudación locales están en cuasi-equilibrio. (Figura adaptada al caso local observado, a partir de información y figuras de: Li et al., 2019; Schaller et al., 2018; Watanabe & Sanematsu, 2016).

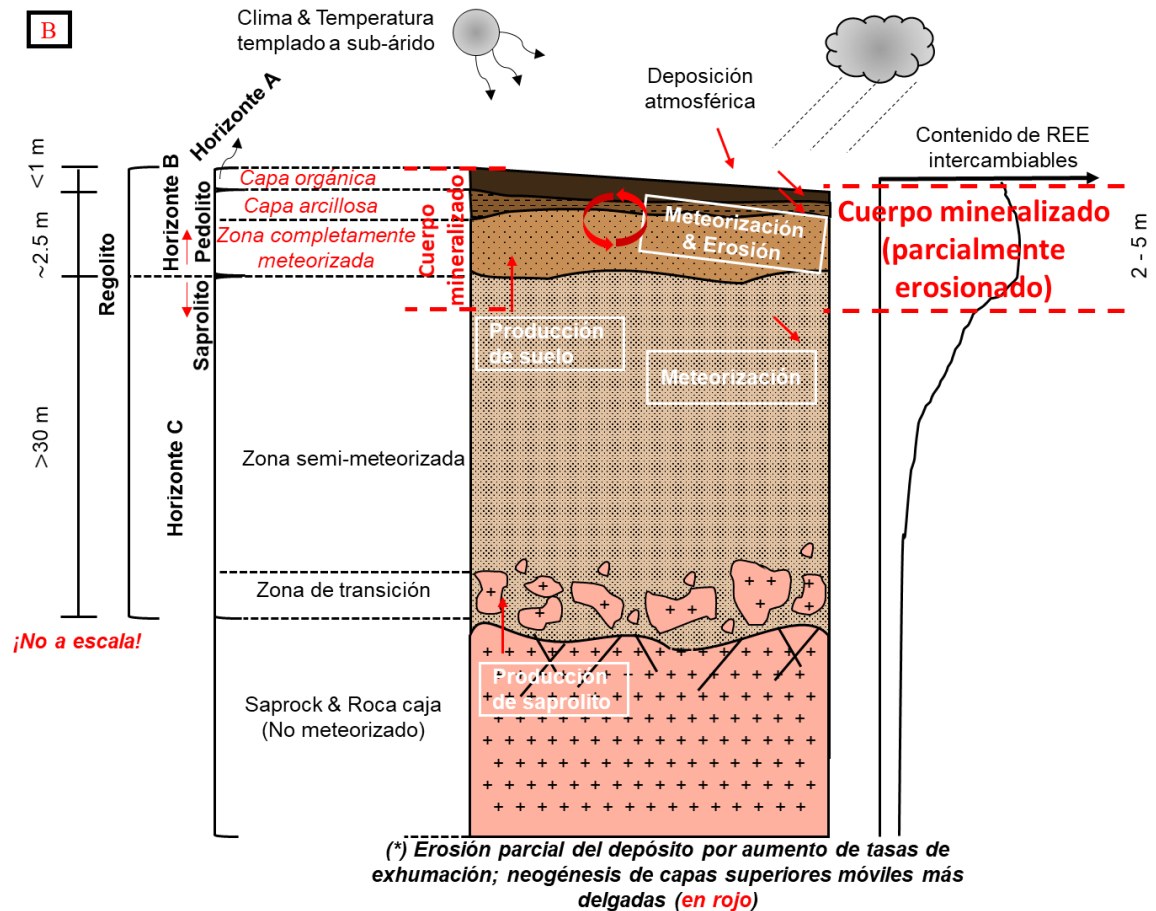
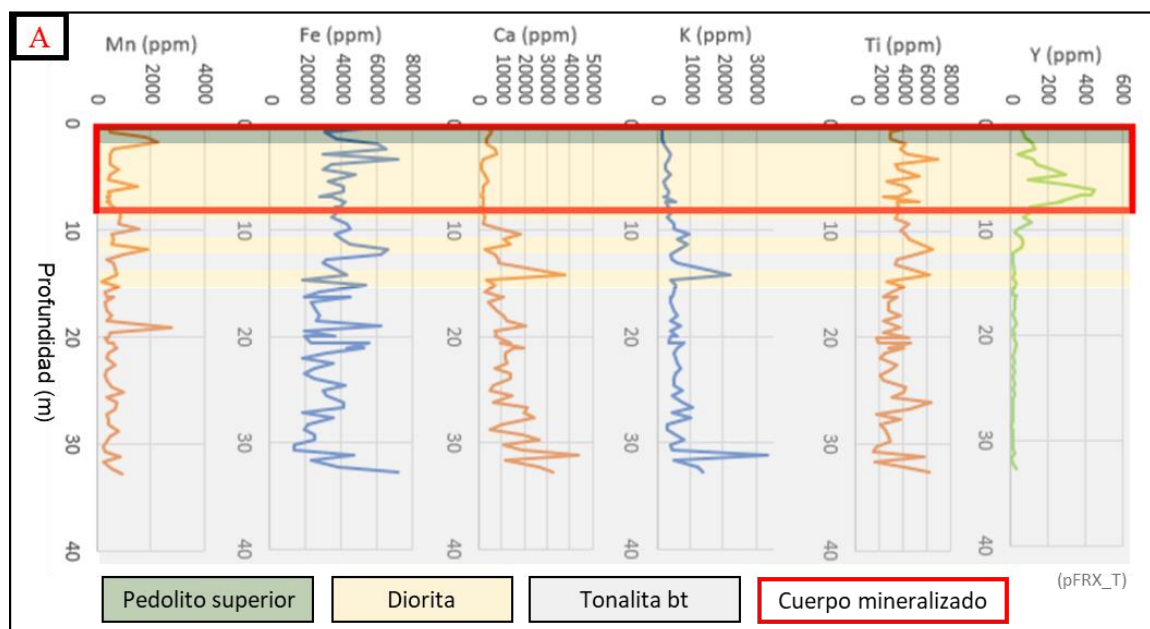


Figura 5(B). Perfil de suelo y ubicación relativa del depósito afectados por la erosión; desequilibrio entre tasas de exhumación y denudación; neoformación de capas superiores móviles. (Figura adaptada al caso local observado, a partir de información y figuras de: Li et al., 2019; Schaller et al., 2018; Watanabe & Sanematsu, 2016).

6. ANÁLISIS GEOQUÍMICO

6.1. Análisis de elementos mayores

Se utilizó la información de tres sondajes analizados con pFRX puntualmente, cada 30 cm, para lograr una descripción geoquímica de roca total completa del regolito. En la Figura 6 se muestran los datos obtenidos para la evolución en profundidad de ciertos elementos mayores; además, se muestra la concentración de Itrio, la que ilustra parcialmente la ubicación de la zona de acumulación económica de REE intercambiables.



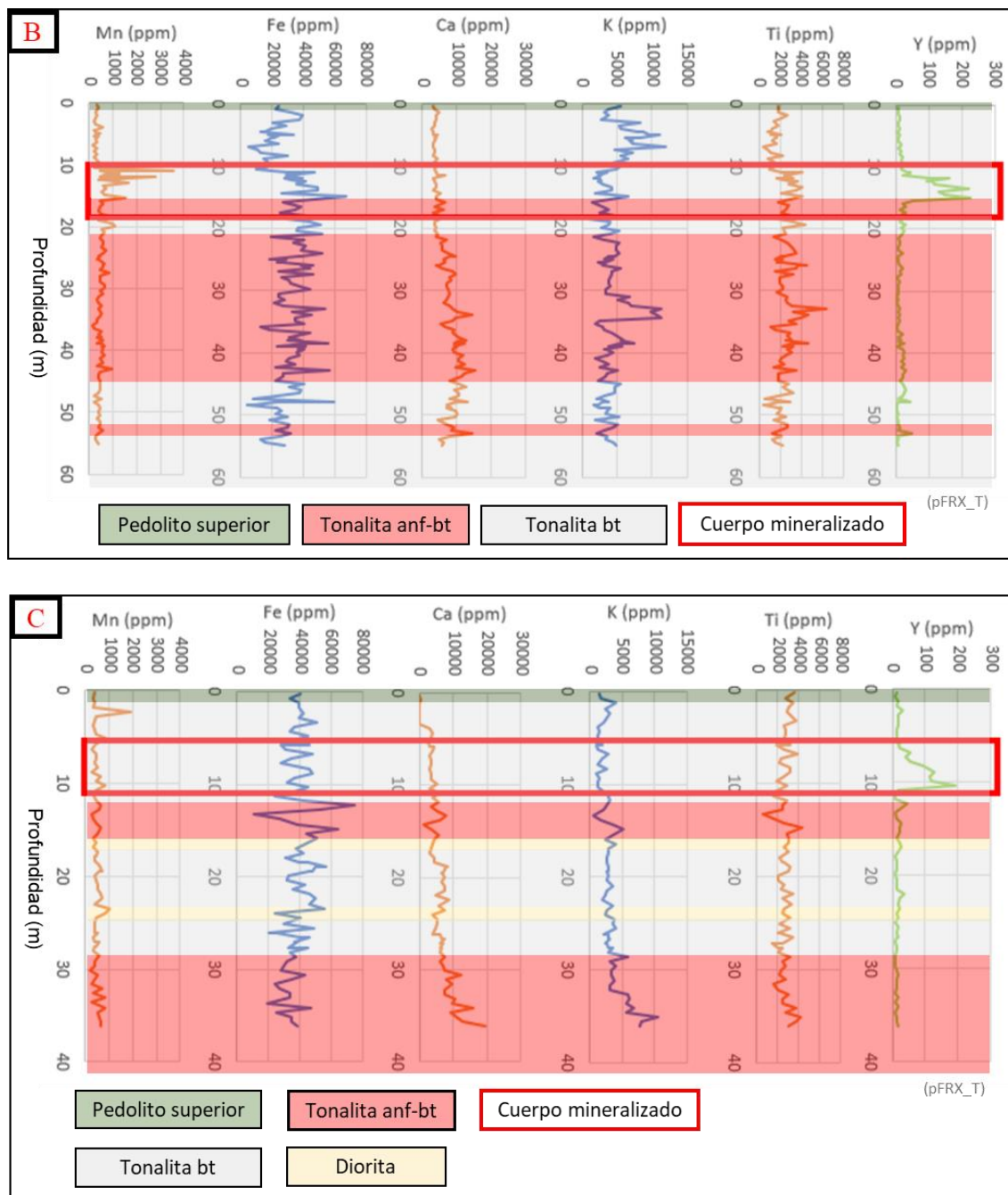


Figura 6. Evolución en profundidad de la concentración de elementos mayores en tres sondajes. Los análisis que se realizan corresponden a pFRX y son sobre roca total. El recuadro rojo muestra la ubicación de la zona de acumulación económica de REE intercambiables, el que se obtiene del análisis ICP-MS sobre la fracción intercambiable de REE. pFRX_T: Fracción total.

6.2. Resultados del análisis geoquímico de muestras de sondajes de exploración

El gráfico de la Figura 7 muestra la concentración normalizada a condrito promedio de los sondajes de exploración, los que perforan la columna de regolito desarrollada sobre la tonalita de anfíbol-biotita, a distintas profundidades. Se indica, además y como referencia, el perfil geoquímico de la tonalita de anfíbol-biotita, que posee 133 ppm de REE totales en su matriz (ICP-MS fracción total). Estos promedios simples incluyen tanto sectores mineralizados como estériles en REE-HR, y permiten caracterizar el perfil geoquímico que tienen los suelos desarrollados, mayormente, en tonalita de anfíbol-biotita en el área de estudio. Se puede proponer que el perfil geoquímico de los suelos presenta cierta “heredabilidad” desde el perfil de la roca; nótese, para esto último, la gradualidad del aumento normalizado de cada elemento y los *peaks* que alcanzan algunos de ellos, como, por ejemplo: Europio, Gadolinio y Praseodimio.

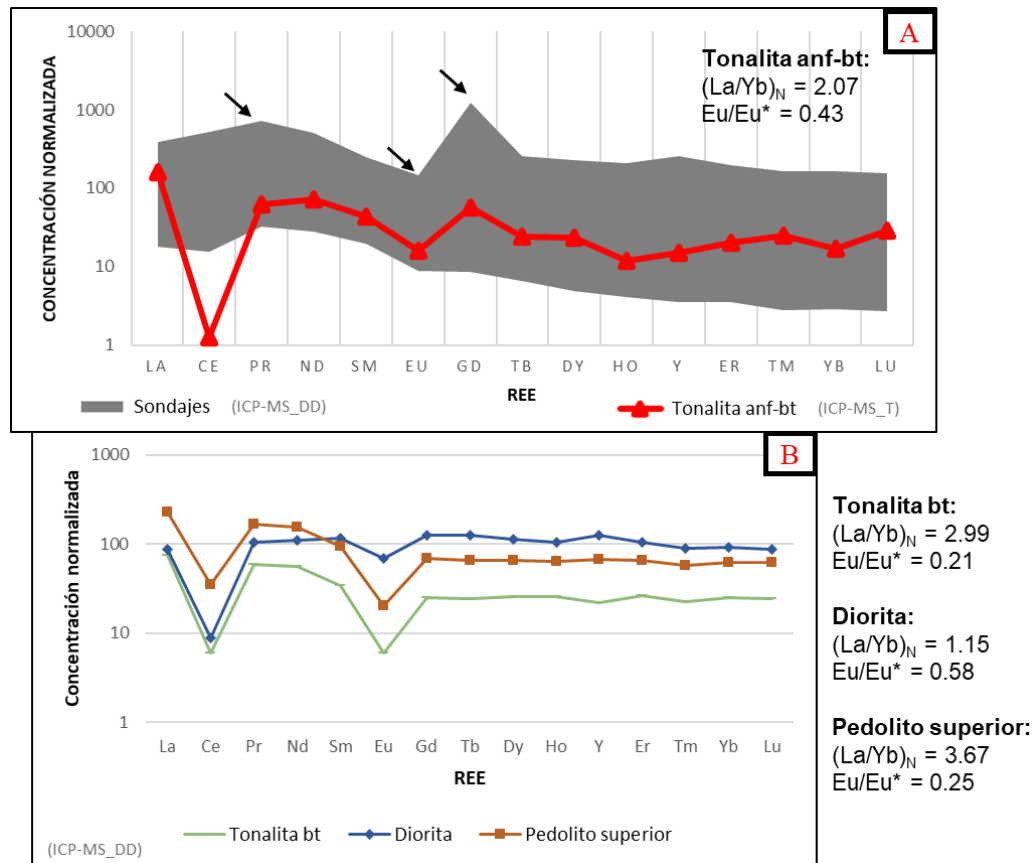


Figura 7. (A) Concentración normalizada a condrito de todas las muestras analizadas. Proviene de regolitos formados, en su mayoría, sobre tonalita de anfíbol-biotita. En rojo se indica el perfil geoquímico de la tonalita de anfíbol-biotita, analizada en ICP-MS sobre roca total. Los datos en gris muestran el patrón de distribución de todos los sondajes analizados metro a metro: sectores altamente lixiviados (bajo el perfil de la roca) y sectores de acumulación progresiva y económica (ambos sobre el perfil de la roca). Los datos de sondajes corresponden a la fracción intercambiable de REE. **(B)** Perfil geoquímico de regolitos desarrollados sobre otras litologías: tonalita de biotita y diorita. Además, se muestra un ejemplo de un pedolito superior enriquecido en REE intercambiables, posiblemente por neformación de capas superiores del regolito (como se discute más adelante). Nótese la diferencia en los radios geoquímicos entre las distintas unidades.

ICP-MS_DD: Fracción intercambiable.

ICP-MS_T: Fracción total.

El efecto de la profundidad en los radios geoquímicos se muestra en las Figuras 8 y 9 para regolitos preservados y parcialmente erosionados, respectivamente. Puede notarse que las LREE prevalecen a profundidades someras del regolito; esto se comprueba al revisar la evolución del radio $(La/Yb)_N$ en las columnas de los sondeos y cómo este disminuye progresivamente con la profundidad, desde valores de 6 hasta estabilizarse en valores cercanos a 2. Además, en regolitos no preservados puede verse que este comportamiento es similar, aunque no comienza en valores tan altos, posiblemente por efecto de la erosión local.

El radio $(Gd/Yb)_N$ y la anomalía de Europio (Eu/Eu^*) demuestran tener un comportamiento bastante errático, sin mostrar tendencias claras al evaluarlas con la profundidad del regolito; esto ocurre tanto para regolitos preservados como parcialmente erosionados. Respecto a los otros radios geoquímicos, $(La/Sm)_N$ y $(La/Gd)_N$ muestran un comportamiento decreciente al profundizarse en el regolito. De esto puede interpretarse que, en la parte somera del regolito, el Lantano prevalece respecto a las LREE más pesadas, a veces agrupadas en un tercer grupo de tierras raras medianas – MREE. El $(Y/Ho)_N$ se mantiene relativamente constante a lo largo de la columna de regolito. Por otro lado, la anomalía de Cerio (Ce/Ce^*) , en regolitos preservados, resulta tener un comportamiento creciente y mantenerse negativa ($Ce/Ce^* < 1$) hasta profundidades cercanas a los 10 metros.

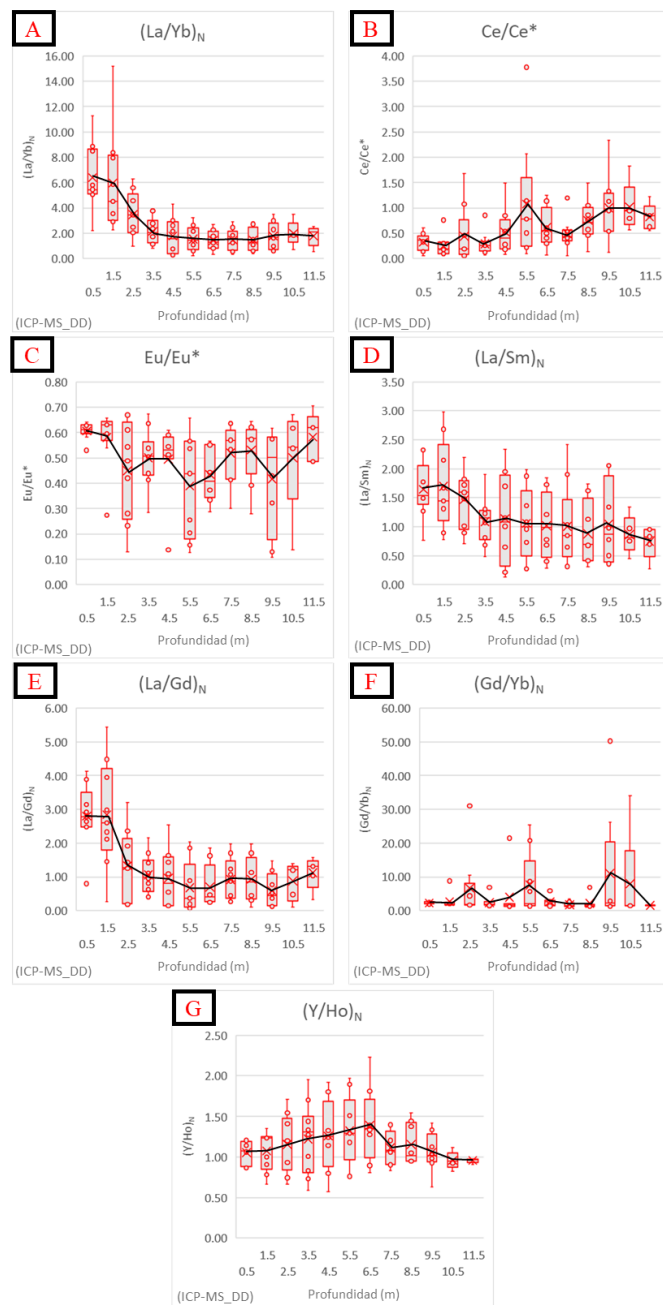


Figura 8. Efecto de la profundidad en el comportamiento de los radios geoquímicos de la fracción intercambiable de REE. En esta figura se consideran datos de sondajes sobre regolitos preservados (con tramos superior, inferior y mineralización). Cada gráfico de caja y bigote muestra los cuartiles de las muestras y contiene una curva que une las medias. ICP-MS_DD: Fracción intercambiable.

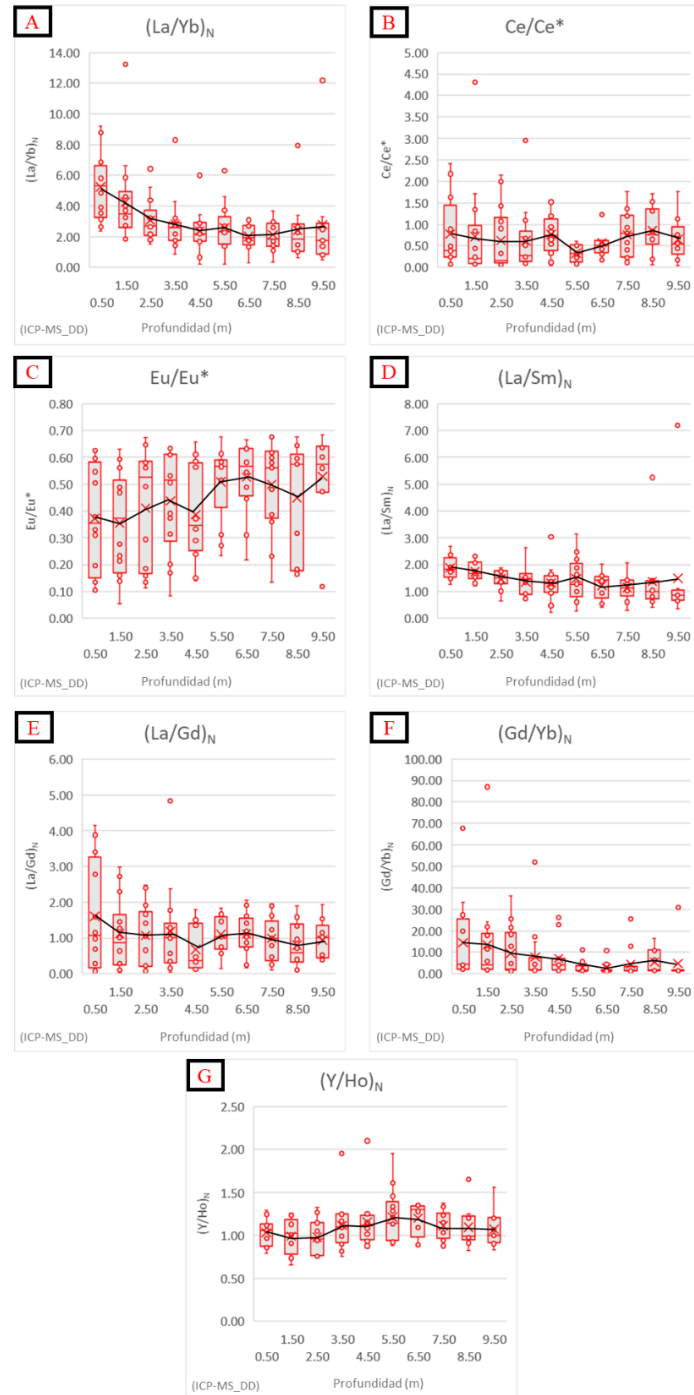


Figura 9. Efecto de la profundidad en el comportamiento de los radios geoquímicos de la fracción intercambiable de REE. En esta figura se consideran datos de sondajes sobre regolitos no preservados (con mineralización expuesta). Cada gráfico de caja y bigote muestra los cuartiles de las muestras y contiene una curva que une las medias.
ICP-MS_DD: Fracción intercambiable.

6.3. Comportamiento entre radios geoquímicos

Se estudió el comportamiento de los radios geoquímicos entre sí para la totalidad de los datos disponibles de los sondeos de exploración. Mediante una matriz de correlación simple (Tabla 6.3-1) se encontraron tres correspondencias altas, a evaluarse en detalle, entre tres pares de radios:

- 1) Ce/Ce* vs (Gd/Yb)_N
- 2) Ce/Ce* vs Eu/Eu*
- 3) Eu/Eu* vs (Gd/Yb)_N

Tabla 6.3-1. Matriz de correlación entre radios geoquímicos y concentración de REE.

	LREE	HREE	(La/Yb) _N	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Sm) _N	(La/Gd) _N	(Gd/Yb) _N	(Y/Ho) _N
LREE	1.00								
HREE	0.65	1.00							
(La/Yb) _N	0.00	0.05	1.00						
Eu/Eu*	0.47	0.25	0.01	1.00					
Ce/Ce*	0.13	0.02	0.05	0.25	1.00				
(La/Sm) _N	0.07	0.01	0.40	0.08	0.05	1.00			
(La/Gd) _N	0.12	0.14	0.54	0.40	0.20	0.10	1.00		
(Gd/Yb) _N	0.31	0.07	0.00	0.51	0.52	0.06	0.13	1.00	
(Y/Ho) _N	0.00	0.05	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	1.00

La correlación mostrada corresponde al coeficiente de determinación R^2 o de Pearson.

Al evaluarse en detalle las correspondencias, se utilizan otras aproximaciones estadísticas según sea el caso.

Los gráficos de la Figura 10 (A-B-C), muestran el comportamiento de los tres pares de radios mencionados. Como (Gd/Yb)_N representa el fraccionamiento de Gadolinio respecto a las HREE, se desprende que a mayor anomalía de Cerio (Ce/Ce*) por procesos supérgenos este fraccionamiento aumenta linealmente, mientras que con la anomalía de Europio (Eu/Eu*) existe una correspondencia potencial negativa.

Para saber si este comportamiento es local o regional, se tomaron muestras provenientes de depósitos de REE-HR localizados 100 km al norte en la Cordillera de la Costa (interior de Penco: Figura 1). Los yacimientos en Penco tienen una mayor proporción de HREE y la roca de caja corresponde a un granito de granate (Dold et al., 2016). Los gráficos de los tres pares de radios mencionados indican que, para estos yacimientos en Penco, las correlaciones observadas en Río Lía no existen, por lo cual se puede considerar que es una particularidad del sector de estudio dominado por litologías tonalíticas.

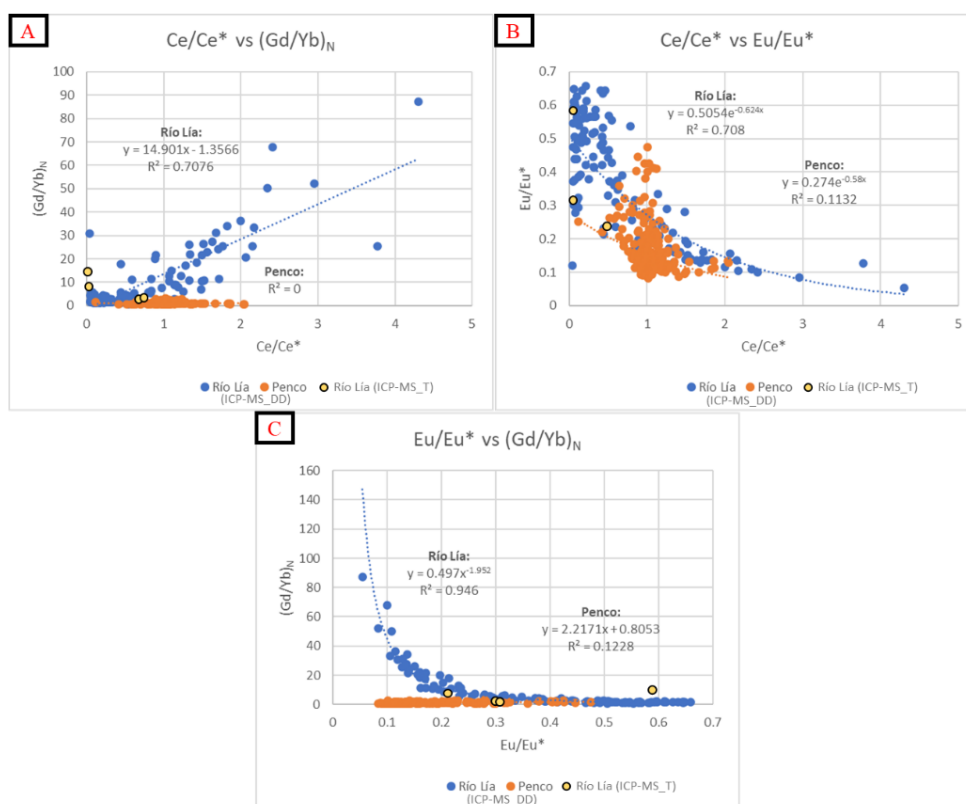


Figura 10. Comportamiento de Ce/Ce^* , $(Gd/Yb)_N$ y Eu/Eu^* de REE intercambiables para Río Lía y Penco. Puntos naranjos corresponden a análisis de REE intercambiables en depósitos de Penco; Puntos azules corresponden a análisis de REE intercambiables en Río Lía; y Puntos amarillos corresponden a análisis de REE totales en Río Lía; nótese que estos últimos entran en la tendencia también. ICP-MS_DD: Fracción intercambiable.
 ICP-MS_T: Fracción total.

Dado el particular comportamiento geoquímico de suelos en el área de estudio, se proponen los siguientes tres radios geoquímicos:

$$\text{Anomalía de Praseodimio: } Pr/Pr^* = \frac{Pr_N}{(La_N * Nd_N)^{0.5}} \quad (6.3.1)$$

$$\text{Anomalía de Neodimio: } Nd/Nd^* = \frac{Nd_N}{(Pr_N * Sm_N)^{0.5}} \quad (6.3.2)$$

$$\text{Anomalía de Gadolinio: } Gd/Gd^* = \frac{Gd_N}{(Sm_N * Tb_N)^{0.5}} \quad (6.3.3)$$

Estos indicadores tienen como objetivo cuantificar el aumento relativo y normalizado de las concentraciones de Praseodimio, Neodimio y Gadolinio intercambiables versus las otras REE, pues, como se muestra en la Figura 7, estos son elementos con *peaks* identificables. Para su cálculo, se realiza un procedimiento análogo al cálculo de las anomalías de Cerio y Europio ya descritas, esto es, comparar la concentración normalizada de cada elemento con la de sus elementos contiguos según peso atómico; sin embargo, se evitan el Cerio y Europio debido a sus comportamientos químicos particulares. Un valor menor a uno indica una anomalía negativa (la zona está deprimida en ese elemento químico, respecto de sus elementos vecinos por peso atómico) para el halo analizado.

Con el propósito de identificar si existen señales geoquímicas en los halos de los depósitos de REE-HR, que pudieran ser utilizadas como herramientas de exploración geoquímica, se estudia la variación de estos indicadores a lo largo de los sondeos, utilizando los tramos o categorías definidas a lo largo de ellos, a saber:

- 1) Pedolito Superior (zona lixiviada o débilmente mineralizada).
- 2) Mineralización (mineralización económica principal de REE intercambiables).
- 3) Saprolito Inferior (zona estéril o débilmente mineralizada).
- 4) Mineralización Expuesta (también mineralización económica principal de REE intercambiables).

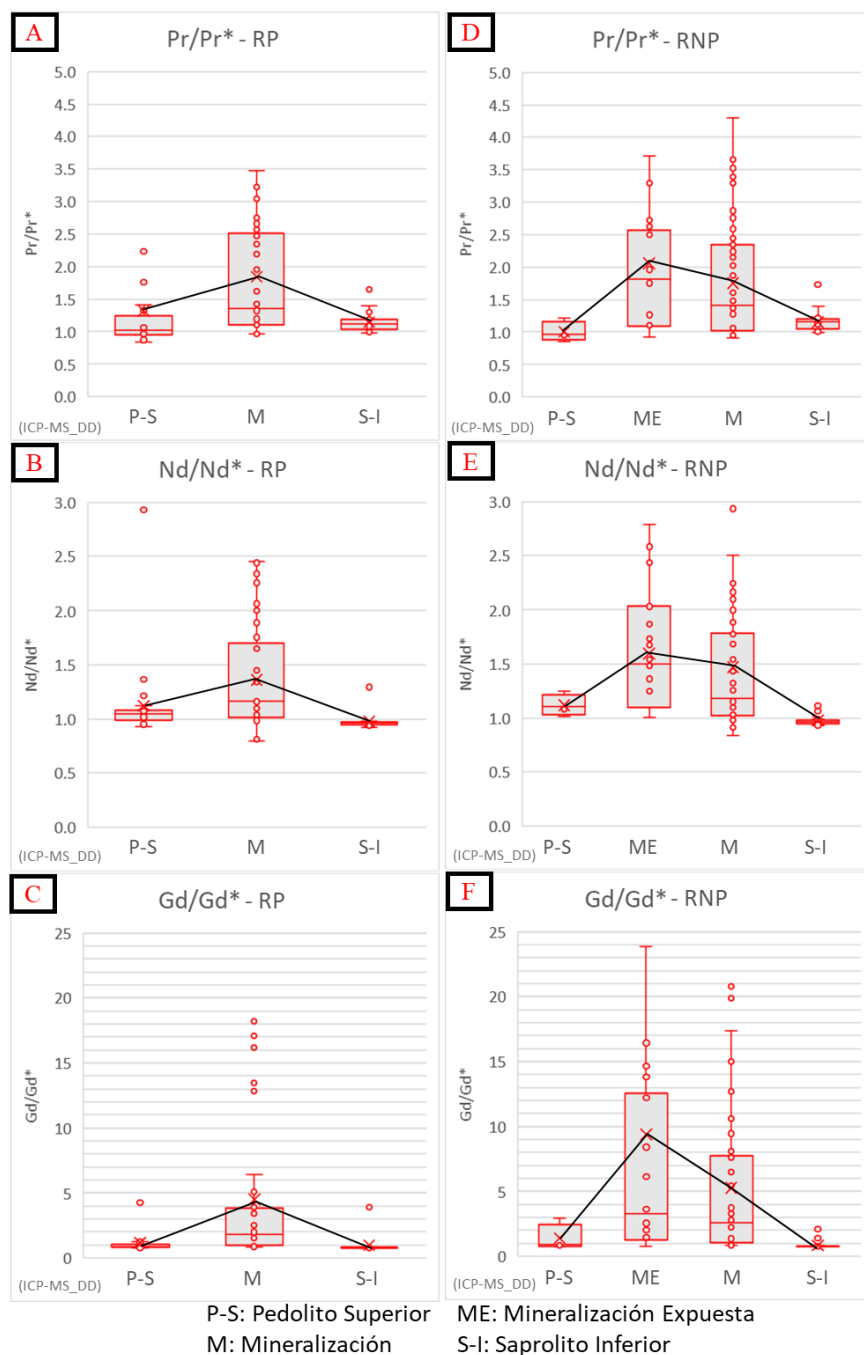


Figura 11. Comportamiento de indicadores geoquímicos en las distintas secciones del depósito. RP: Regolito Preservado; RNP: Regolito No Preservado (parcialmente erosionado). Cada gráfico de caja y bigote muestra los cuartiles de las muestras y contiene una curva que une las medias.
ICP-MS_DD: Fracción intercambiable.

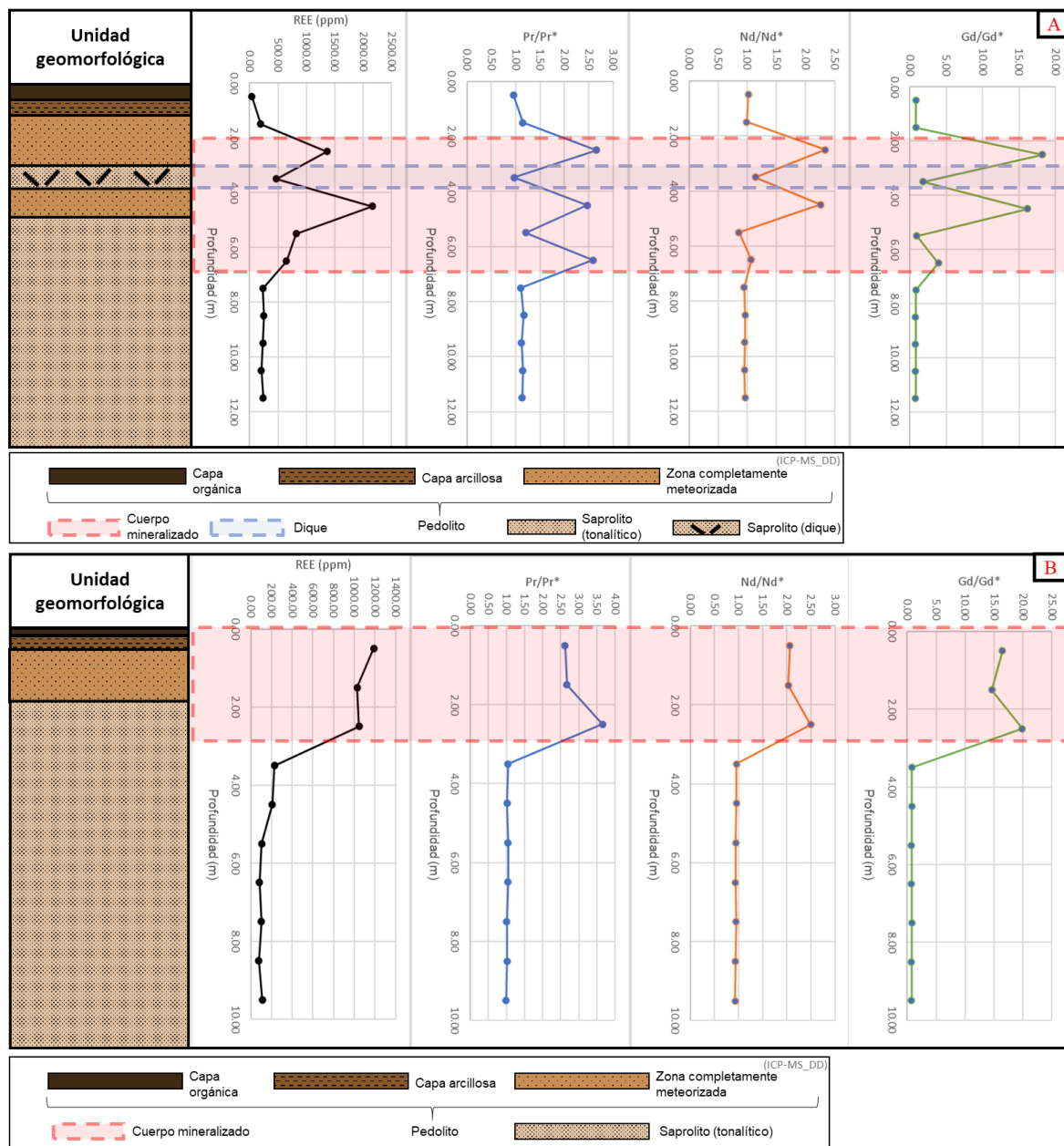


Figura 12. Ejemplos en sondajes particulares del comportamiento de indicadores geoquímicos en distintas secciones del depósito. **(A)** Ejemplo en regolito preservado; se aprecia a los 3.5 metros (en azul) una recaída de la mineralización y salida de la tendencia de los indicadores geoquímicos, posiblemente por efecto de algún dique local. **(B)** Ejemplo en regolito parcialmente erosionado; nótese que la estabilización de los indicadores geoquímicos en el tramo inferior ocurre en valores similares al tramo superior (ya erosionado aquí).
ICP-MS_DD: Fracción intercambiable.

Los gráficos de la Figura 11 muestran el comportamiento estadístico de los indicadores geoquímicos propuestos en cada tramo de la columna de regolito, tanto para perfiles de suelo preservados como parcialmente erosionados. Además, en la Figura 12 se ejemplifican estos comportamientos en dos sondajes: regolito preservado (A) y regolito parcialmente erosionado (B).

La anomalía de Gadolinio (Gd/Gd^*) es el indicador geoquímico que más aumenta en sectores mineralizados. Por ejemplo, para zonas mineralizadas no expuestas en superficie (perfil preservado del depósito de REE-HR) los valores alcanzan en promedio 5, aunque con bastantes valores erráticos que disminuyen su mediana a un valor cercano a 2. Independiente de estas particularidades, el sector mineralizado aún es distinguible del pedolito superior y del saprolito inferior, cuyos valores están encasillados en 1, con bastante certeza.

En el caso de los yacimientos expuestos o cercanos a la superficie (RNP), existe un aumento explosivo de Gd/Gd^* en la zona mineralizada, y puede notarse que las mineralizaciones expuestas alcanzan valores promedio de 10, aunque, nuevamente, con una mediana altamente afectada por datos erráticos y cercana a 4. No obstante, nuevamente es posible distinguir claramente los sectores mineralizados del pedolito superior y del saprolito inferior del depósito, cuyos valores, aproximadamente entre 1 y 1.5, son prácticamente los mismos a los encontrados en regolitos preservados (RP).

Las concentraciones de Neodimio (Nd/Nd^*) y Praseodimio (Pr/Pr^*), también tienen un comportamiento similar al indicador anterior, pero más atenuado. Así, la anomalía de Praseodimio demuestra valores entre 1 y 1.5 en los tramos sin concentración económica de REE y cercanos a 2 en tramos mineralizados; sin embargo, debido a datos erráticos, la mediana no es distinguible entre tramos de interés y otros en RP. No obstante, en

RNP, el tramo de mineralización expuesta sí es claramente distinguible. Lo mismo ocurre para la anomalía de Neodimio.

7. CONCILIACIÓN ANALÍTICA: APROXIMACIÓN AL MODELO DE DEPÓSITO DE REE-HR

7.1. Evolución geomorfológica y preservación del regolito

En el sector de estudio se revisa un mapa de elevación (Figura 13A), generado a partir de curvas de nivel con 12.5 metros de resolución, con el fin de identificar sectores con planicies preservadas. Luego, a partir de este, se generan mapas de pendiente (Figura 13B) y rugosidad (Figura 13C), los que, a su vez, permiten desarrollar un mapa de clasificación de superficies (SCM) (Figura 13D). Además, se muestra una ampliación del sector específico donde se emplazan los sondeos (Figura 13E).

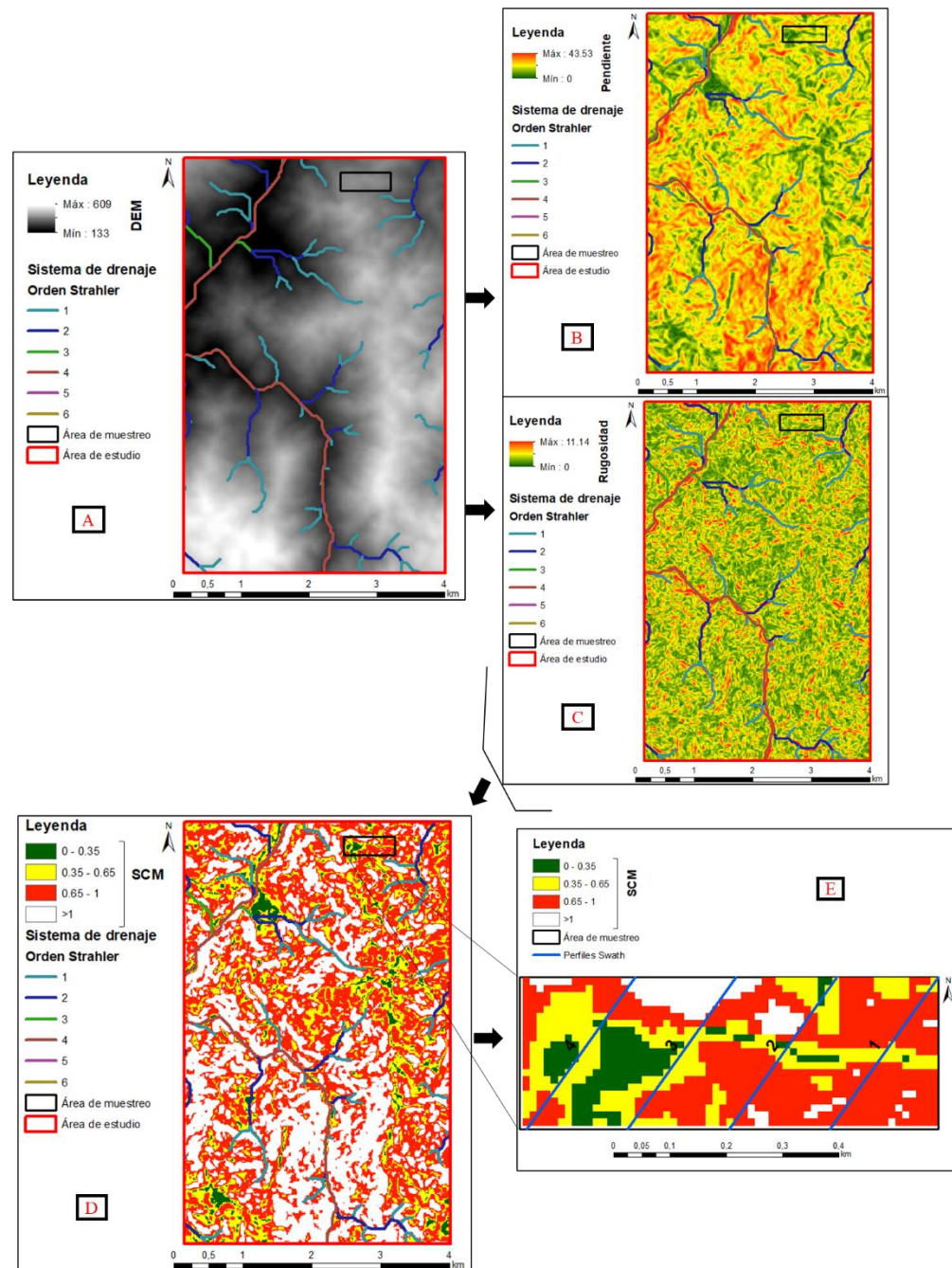


Figura 13. Análisis morfométrico. **(A)** DEM con resolución de 12.5 metros; **(B)** Mapa de pendientes normalizado; **(C)** Mapa de rugosidad normalizado; **(D)** Mapa SCM normalizado; **(E)** Mapa SCM normalizado ampliado al sector de estudio y transectas Swath.

Como puede notarse en el mapa de clasificación de superficies (Figura 13D-E), el área con sondajes efectivamente está emplazado en un sector preferencial que posee valores de $SCM < 0.35$. Además, existen otros sectores de interés, pues son zonas extensas también con $SCM < 0.35$, que pueden ser potenciales pedimentos preservados y futuros *targets* de exploración. En cuanto al sector Noroeste, a pesar de su alto nivel de preservación, no se considera relevante para la exploración, pues en este se desarrollaron suelos sobre una unidad litológica metamórfica, identificada como metapelita, que no posee una anomalía positiva de minerales de REE en su matriz; en este sentido, sus columnas de regolito no tienen potencial alto de desarrollar un depósito económico de REE-HR.

La Figura 13E también muestra la ubicación de los perfiles Swath estudiados en el área de estudio. Estos perfiles se realizaron con una orientación subperpendicular al cauce seguido por el Río Biobío, y la Figura 14 detalla sus características de evaluación topográfica principales: curvas de elevación máxima, mínima y promedio (Max, Min y Mean, respectivamente).

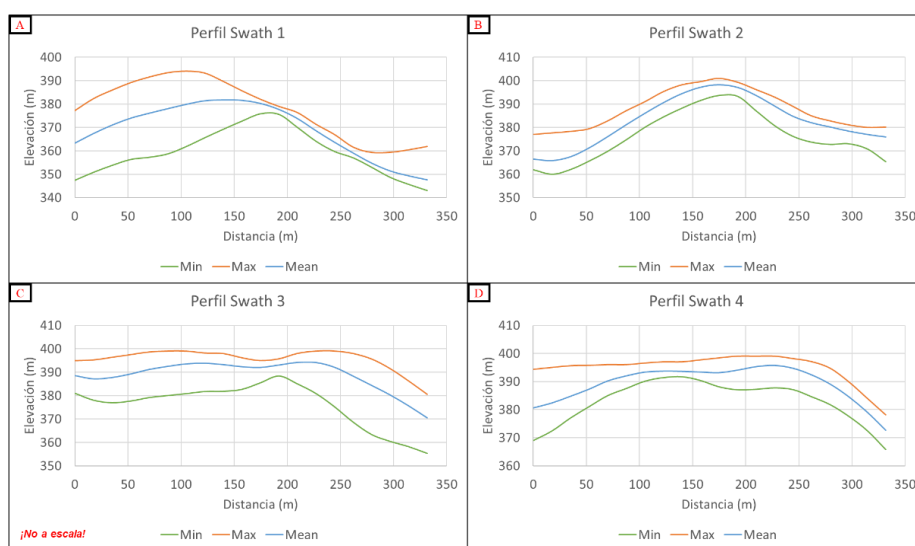


Figura 14. Perfiles Swath evaluados en el área de estudio (traza mostrada en la Figura 13E).

En los perfiles Swath, el perfil máximo es un buen indicador de las características del pedimento/terracea original (cotas limitantes, inclinación en la orientación evaluada, etc.); el perfil mínimo muestra las incisiones por efectos fluviales y la erosión local del pedimento; el promedio indica el grado de preservación general y la tendencia topográfica en el área evaluada. Además, una baja diferencia entre las curvas máximo y mínimo (relieve local), implica una baja ocurrencia de accidentes geográficos en el área de influencia de la transecta.

En los perfiles Swath desarrollados son identificables pediplanicies bien preservadas, en particular entre los 380 y 400 metros, aproximadamente. Además, todas las curvas (Min, Max y Mean) siguen un comportamiento bastante similar y demuestran valores bajos de relieve local, incluso menores a 10 m localmente.

7.2. Modelaciones 3D: geomorfología y geoquímica

Para efectos del modelo 3D (Figura 15), y para poder conciliar información de sondajes y muestras superficiales, se simplificó la categorización morfológica a cuatro unidades: Pedolito Superior, Regolito Medio (Pedolito inferior y Saprolito Superior), Transición y Roca. Resulta interesante notar en este modelo, que existen sectores donde el regolito medio está expuesto en superficie, esto debido a que son zonas: (a) sin desarrollo importante de suelos orgánicos o (b) erosionadas por efecto de la evolución de la red de drenaje actual.

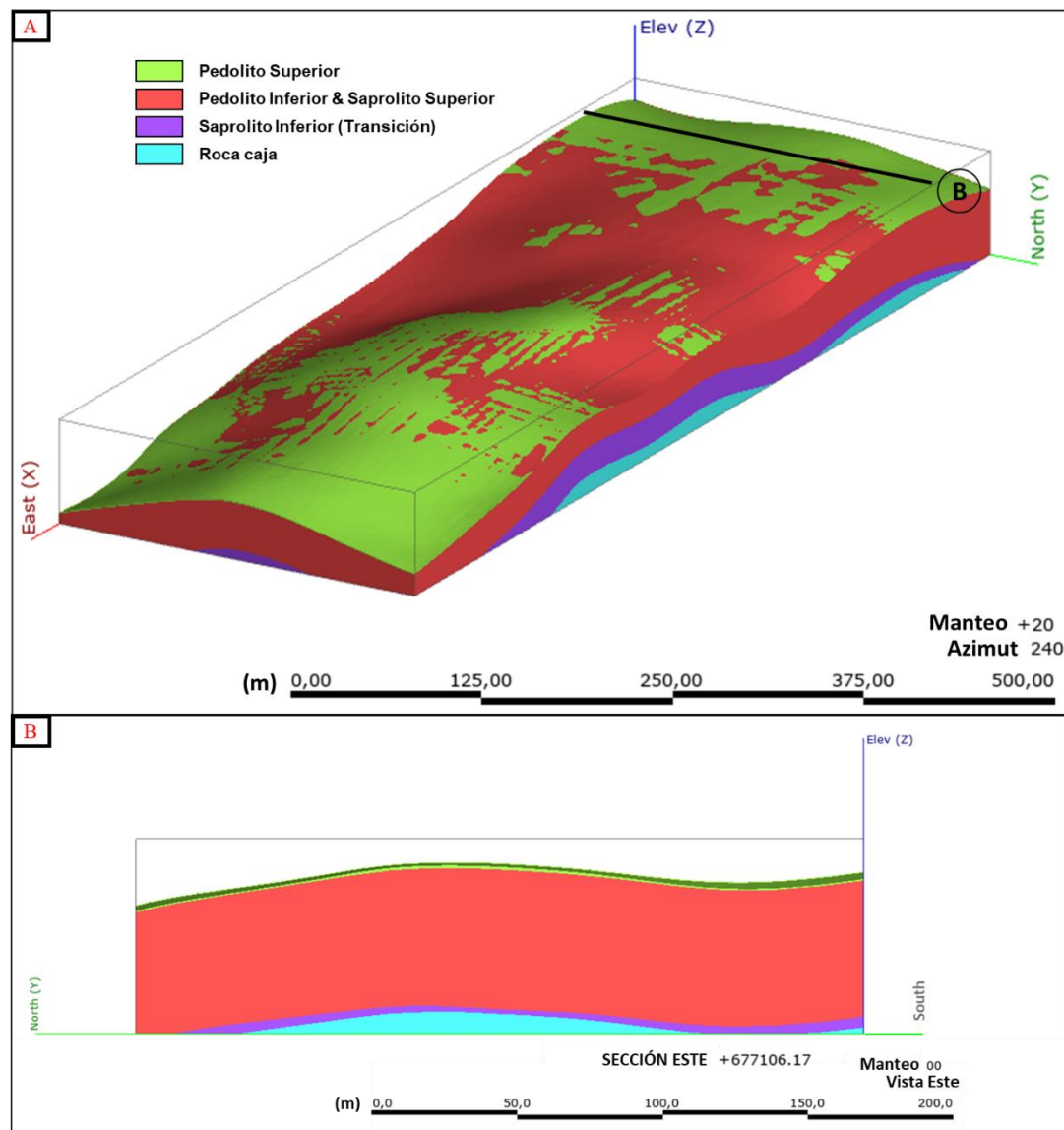


Figura 15. (A) Modelo 3D del perfil de suelo realizado con Leapfrog. Abarca la zona de estudio acotada, con mayor densidad de información de sondajes y exploración superficial. **(B)** Corte en sección del modelo, que ilustra un sector de baja pendiente.

En la modelación geoquímica se intentó conciliar la información geomorfológica levantada (y modelada) con las concentraciones de REE medidas en ICP-MS de cada sondaje. Para este modelamiento geoquímico implícito se utilizaron los contactos entre las unidades geomorfológicas descritas en la Figura 15, como una aproximación a la

forma del depósito. Esto permite realizar un modelo 3D a partir de las columnas de regolito descritas en terreno y en sondajes. La mineralización de REE-HR debiese ser coherente espacialmente con estos horizontes, pues esta ocurre en el contacto entre el saprolito y el pedolito. Dado que el modelo de formación de estos depósitos de REE-HR indica que la lixiviación vertical es la principal fuente para su formación, entonces el punto donde se está comenzando a formar el suelo, debiese seguir una distribución espacial subparalela al sector de precipitación/adsorción de los fluidos enriquecidos por acción de la meteorización química.

Para modelar la distribución de leyes del depósito, junto a las consideraciones anteriormente, fue necesario conocer los parámetros geoestadísticos que indican el comportamiento geoquímico de las concentraciones de REE-HR en el área de estudio. Así, al estudiar los variogramas empíricos a partir de la información de sondajes mediante el uso de Leapfrog y, en particular, de su módulo EDGE (RBF Interpolant), se pudo notar un alto efecto pepita igual a 60% de la varianza, un alcance de 25 metros y un sill de 100,000 (ejemplos de modelaciones: Zhong et al., 2019; Stoch et al., 2017; Vollgger et al., 2015). Con estos datos, se procedió a modelar el depósito, modelación que se muestra en la Figura 16.

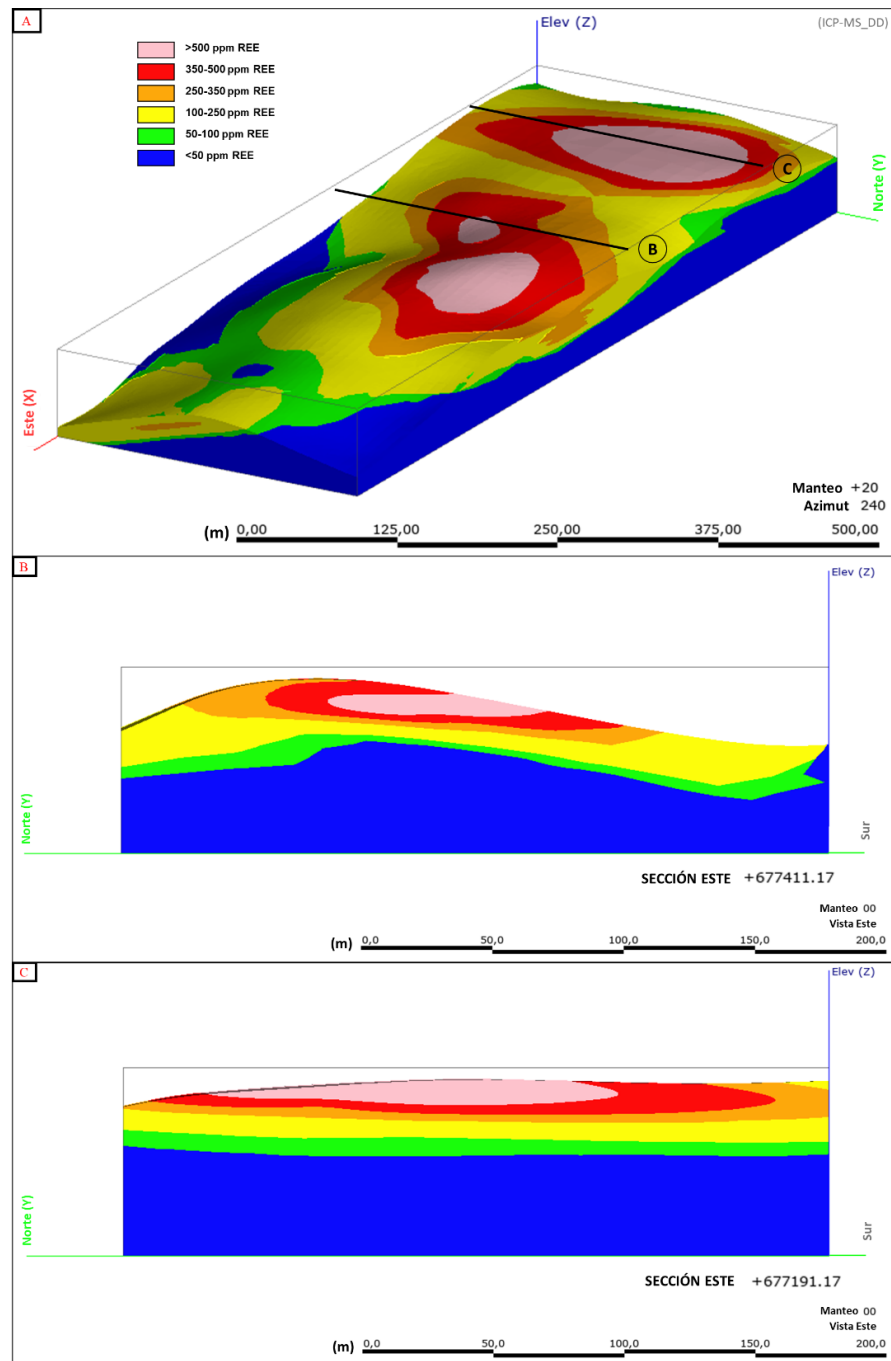


Figura 16. Modelo 3D de recursos y secciones. **(A)** Vista panorámica de la modelación 3D de la mineralización de REE en su fracción intercambiable. **(B)** Corte en sección del modelo que ilustra un sector con regolito más preservado y la exposición de la mineralización en una zona de mayor pendiente. **(C)** Corte en sección del modelo que ilustra un sector llano donde el regolito está parcialmente erosionado, y la mineralización expuesta. ICP-MS_DD: Fracción intercambiable.

Puede notarse de estas figuras, que el depósito de REE-HR puede estar preservado en subsuperficie, con un tramo superior sin mineralización económica de hasta 5 metros de potencia, como máximo; por otro lado, en tres sectores el depósito está claramente expuesto y, en cierto grado, parcialmente erosionado. Nótese que, a ambos extremos del sector altamente mineralizado, justo en zonas de pendiente, los halos geoquímicos con mineralización más débil parecen ensancharse, posiblemente por efecto de lixiviaciones posteriores a la génesis del depósito.

En el área de estudio, el intervalo 250 – 350 ppm REE entorno al depósito suele abarcar distancias lineales horizontales entre 60 y 15 m en la dirección del manto. El intervalo 100 – 250 ppm REE alcanza longitudes mayores entre 50 y 100 m. El intervalo mineralizado entre 350 – 500 ppm REE alcanza distancias de entre 25 y 50 m antes de llegar a la zona altamente mineralizada del depósito (>500 ppm REE). Esta última zonación tiene entre 50 y 100 metros de extensión máxima. La potencia vertical de los halos se estimó en los sectores mineralizados tanto expuestos como preservados. Los sectores mineralizados sobre 350 ppm alcanzan entre 5 y 10 m de potencia según la modelación y es coherente con la información de los sondajes.

8. DISCUSIÓN

8.1. Control litológico

Los sondeos estudiados, como ya se había visto, se encuentran mayormente sobre la tonalita de anfíbol-biotita; sin embargo, existe un sector intermedio mapeado en superficie como un dique diorítico (Figura 1). En sondeos ubicados en el límite entre la tonalita de anfíbol-biotita y la tonalita de biotita, son distinguibles saprolitos pertenecientes a ambas unidades. Por esta variabilidad de la roca de caja en dicho contacto se quiere discutir, además, los efectos de la litología en la mineralización de REE-HR y en el perfil geoquímico de la columna de regolito.

Como se mostró en la Figura 7B, el comportamiento geoquímico de las concentraciones de REE cambia según la unidad litológica (tonalita de anfíbol-biotita, tonalita de biotita o diorita) y, en ciertos sectores, según la unidad geomorfológica (“Pedolito Superior”). Esto último es bastante interesante, pues la literatura suele ubicar la zona de acumulación entre el pedolito inferior y el saprolito superior, esto es, a mayor profundidad y, por ejemplo, con otras características texturales. Así, estos suelos del pedolito superior, desarrollados sobre la tonalita de anfíbol-biotita, que poseen una alta concentración de REE pueden tener la siguiente explicación: que sean pedolitos neoformados en zonas con mineralización expuesta, lo que se discute más adelante.

Por otro lado, la tonalita de anfíbol-biotita demuestra un comportamiento con altos valores normalizados de Lantano, Praseodimio, Neodimio y Gadolinio, como ya se había mostrado en el capítulo 6.2. Este comportamiento se verifica mediante el uso de radios geoquímicos: altos valores de Gd/Gd^* , de hasta 10.8; y altos valores de $(La/Yb)_N$, cercanos a 5 en superficie, hasta valores entre 1.5 – 2, al profundizarse. Respecto a otras litologías, la diorita claramente es la con mayor proporción de HREE o,

equivalentemente, menor $(La/Yb)_N$, con valores entre 0.3 y 2. Por otro lado, la tonalita de biotita es dominante en LREE, con valores de $(La/Yb)_N$ entre 3 y 4.

Otro ítem que guarda relación con el control litológico corresponde al comportamiento particular de los perfiles geoquímicos. Como se mostró en los gráficos de la Figura 10, el sector de Río Lía demuestra una estrecha relación entre las anomalías Ce/Ce^* y Eu/Eu^* y el indicador $(Gd/Yb)_N$. Se propone que el origen de estos comportamientos se puede explicar, principalmente, por dos vías: (1) que específicamente el control litológico, en tanto mineralogía de la roca meteorizada, sea muy fuerte y los elementos representados en estos radios geoquímicos provengan de un mismo mineral o asociación mineralógica; y (2) que exista un comportamiento similar de este grupo de elementos, en tanto a su prevalencia de ser adsorbidos en ciertos ambientes de meteorización. Naturalmente, ambas explicaciones pueden ser sinérgicas y estar ocurriendo simultáneamente durante la formación del depósito.

En particular, la alternativa del control litológico tiene ya bastante sustento, pues los resultados aquí presentados demuestran que la heredabilidad de ciertos rasgos geoquímicos, desde el protolito a las distintas secciones del regolito desarrollado, efectivamente ocurre. Así, por ejemplo, en Río Lía los regolitos tienden a asemejarse geoquímicamente al perfil de la tonalita de anfíbol-biotita. Al tener esto en cuenta, es posible que la litología predominante en Penco, el denominado granito de granate, posea otras particularidades en tanto perfil geoquímico. Sin embargo, se requieren mayores antecedentes geológicos y estudios en el lugar para poder entender a cabalidad estas asociaciones, las que parecieran ser intrínsecas al sector de estudio.

Igualmente, también se requieren más análisis a muestras de roca fresca de la tonalita de anfíbol-biotita. Esto último, pues las leves meteorizaciones que se evidencian en las muestras de roca superficiales alteran ciertos comportamientos geoquímicos. Así, por ejemplo, corresponde comentar que la medición de Cerio en dicha tonalita es

anómalamente baja para una roca granítica e incluso para los valores corticales promedio (Wedepohl, 1995; Brunfelt & Steinnes, 1967). Esta característica puede ser explicada por una lixiviación fraccionada de REE durante el proceso de meteorización de la roca. Durante estas lixivitaciones, el Cerio se fraccionaría y provocaría una fuerte anomalía negativa en rocas del horizonte de transición. Efectivamente, la muestra de roca obtenida ya poseía un grado importante de meteorización física, la que posiblemente permitió episodios de fraccionamiento y lixiviación del Cerio a lo largo de microfracturas en la matriz de la roca.

8.2. Zonación geoquímica y guías para la exploración

Debido a que en secciones anteriores (capítulo 6.2) se discutió el comportamiento de ciertos radios geoquímicos en halos mineralizados, corresponde en este capítulo estudiar dichas zonas de concentración supérgena de REE para ver el comportamiento geoquímico de algunos elementos que pueden servir como guías de la exploración. En este sentido, la concentración de Itrio cuantificada en muestras a partir de pFRX demostró ser una confiable técnica, ya que fue el elemento que presentó la mejor correlación estadística versus la mineralización de REE intercambiables (Anexo C). Como se mostró en figuras anteriores (e.g. Figuras 6 y 12), los *peaks* de Itrio calzan bastante bien con las zonas de acumulación económica.

Por otro lado, las anomalías Gd/Gd^* , Pr/Pr^* y Nd/Nd^* , propuestas como alternativa para describir el comportamiento geoquímico en zonas de acumulación de REE intercambiables, demostraron aumentar en dichos sectores del regolito. Efectivamente, la zona del pedolito inferior y saprolito superior, en regolitos preservados, mostraron valores que se diferencian del pedolito superior y del saprolito inferior, ambos estériles. Sin embargo, la alta variabilidad de estos indicadores permite discutir la posibilidad de que la coexistencia de litologías y, por ende, de distintas asociaciones mineralógicas, hagan que estas anomalías no puedan describir íntegramente las zonaciones de este

depósito REE-HR. No obstante, el hecho que estos indicadores geoquímicos aumenten notoriamente en sectores de enriquecimiento, y en valores superiores a sus vecinos, permitiría considerar la opción de que el proceso de meteorización sea capaz de fraccionar las REE; o bien, como se analizan fracciones adsorbidas, existe la opción de que estos elementos sean preferencialmente adsorbidos en dicha zona por otro factor geológico.

Por lo demás, la explosividad del comportamiento de estos indicadores, en zonas de mineralización expuesta, puede indicar que el aumento en la anomalía de estas REE, en regolitos parcialmente erosionados, podría deberse a procesos superficiales de enriquecimiento, posiblemente por lixiviaciones laterales más recientes de minerales más susceptibles a la meteorización química ricos en estos elementos. Esto se sostiene, al notar que los valores en el saprolito inferior suele mantenerse bastante constantes, como podría esperarse. Esta idea de las lixiviaciones laterales se esquematiza y discute también más adelante.

La información geoquímica del depósito muestra, por lo pronto, que las mineralizaciones emplazadas en regolitos aún bien preservados son levemente dominantes en HREE, con $(La/Yb)_N$ promedio de 2 y responsables de un 56% de la concentración de REE. Por el contrario, las mineralizaciones que están expuestas son levemente dominantes en LREE, con $(La/Yb)_N$ promedio de 4 y abarcando un 58% de la concentración. Además, el depósito posee una anomalía de Europio (Eu/Eu^*) con valores medios entre 0.4 – 0.5; esto no lo hace dominante en este elemento, pero sí es sustancial y proporcionalmente mayor a otros grandes depósitos (e.g: Zhudong tiene una anomalía de Europio, en promedio, 1 orden de magnitud menor).

El comportamiento decreciente que muestra, por ejemplo, el indicador $(La/Yb)_N$ es una evidencia de que el transporte de REE, durante los procesos pedogenéticos en que se desarrolla el regolito y se forma la zona de acumulación de REE, es capaz de movilizar

más eficientemente las HREE. En otras palabras, las HREE tienen mayor prevalencia a ser lixiviadas en el pedolito superior que las LREE; estas últimas, por la misma razón, alcanzan a ser dominantes y preferencialmente adsorbidas en las secciones más someras del regolito, para luego ir disminuyendo en proporción. Este comportamiento es discutido en profundidad por Li (2017), quien, además, muestra evidencia de que esas características ocurren comúnmente en depósitos REE-HR en China.

En cuanto a la anomalía de Cerio (Ce/Ce^*), el comportamiento visto en Río Lía ya ha sido descrito por otros autores (Sanematsu & Watanabe, 2016), aunque no desde el punto de vista de la fracción intercambiable, y guarda relación con la valencia +4 del Cerio, que le permite precipitar rápidamente durante el proceso de meteorización como Cerianita-Ce insoluble, de fórmula química $(Ce,Th)O_2$, en las secciones someras. Puesto que aquí se analizan fracciones desorbibles, el efecto de esta precipitación queda representada como una muy baja proporción de Cerio intercambiable a profundidades someras; en cambio, la porción que no alcanza a precipitar como Cerianita-Ce sigue incorporada en el fluido mineralizado con REE y es adsorbida por minerales arcillosos a mayor profundidad.

Por último, es interesante discutir que varios indicadores geoquímicos muestran diferencias en regolitos preservados vs no preservados. Por ejemplo, tanto $(La/Yb)_N$ como $(La/Gd)_N$, que tienen comportamientos decrecientes en profundidad, comienzan en valores superiores en regolitos preservados al compararlos con su contraparte no preservada y, sin embargo, se estabilizan en el mismo valor. Esto muestra claramente el efecto de la erosión a nivel local y cómo esta puede “truncar” la columna de regolito si su efecto es suficientemente rápido. No obstante, tal y como se discutió con anterioridad para otras anomalías e indicadores geoquímicos, existen otros casos en que nuevos episodios de lixiviaciones sobre regolitos no preservados efectivamente ocasionan cambios relevantes en los perfiles geoquímicos, lo que se interpreta como una evidencia

de fraccionamiento de REE durante el transporte de estas y los procesos de meteorización nuevos.

8.3. Formación y evolución de depósitos REE-HR en el área de estudio

Una interpretación esquemática del yacimiento de REE-HR determinado en el área de estudio se muestra en la Figura 17. Este depósito está dividido en tres zonas altamente mineralizadas (>500 ppm REE). Se ilustra, al Oeste de la sección, el contacto entre la tonalita de anfíbol-biotita y la tonalita de biotita y, hacia el Este, la intrusión de un dique diorítico o andesítico. Sobre esto, se considera que ambas familias de diques, si bien poseen distintas características texturales, lo que guarda relación con el proceso de enfriamiento o cristalización, son composicionalmente muy similares y debiesen estar relacionados a la misma fuente magmática.

En el sector Este, la presencia del dique diorítico (litología con bajo $(La/Yb)_N$, Figura 7) genera una reducción de la potencia del depósito (localmente puede ser tan baja como 2 metros). La Figura 17 también muestra las lixiviaciones laterales inferidas en sectores de alta/media pendiente donde la mineralización está expuesta; debe recordarse que es en estos sectores donde las anomalías Gd/Gd^* , Pr/Pr^* y Nd/Nd^* presentaron comportamientos más altos.

Hacia el Oeste, el cuerpo de altas leyes está influenciado por el contacto de la tonalita de anfíbol-biotita con la tonalita de biotita (litología con alto $(La/Yb)_N$, Figura 7). En este sentido, coexisten suelos formados sobre la meteorización física y química de ambas unidades; es por este motivo, que en dicho sector el radio $(La/Yb)_N$, por ejemplo, es más alto (promedio de 5.7 para el sondaje más cercano al contacto) que en los sectores más orientales (entre 2 – 3).

La Figura 17 esquematiza, igualmente, el modelo de pedimento y desarrollo de perfil de suelo con depósito de REE-HR asociado, que se propone en este artículo. En un tiempo T1 se forma el pedimento (el origen de estos pedimentos es desconocido, puede ser tanto marino como continental); durante este periodo la erosión es más alta que la meteorización. Luego, en un tiempo T2, esta superficie y la roca expuesta comienzan a ser afectados por una alta meteorización y lixiviación supérgena subvertical, esto ocurre durante un periodo cercano al equilibrio geomorfológico (erosión es muy baja). Esta meteorización química, acompañada de meteorización física sobre la roca caja, gatilla el desarrollo del regolito al degradar la roca y sus minerales (como ya ha sido reportado por otros autores en otros lugares, e.g: Li et al., 2019; Sanematsu & Watanabe, 2016); aquí comienza la génesis del depósito REE-HR. A continuación, en un tiempo T3, mientras la meteorización sigue siendo superior a la tasa de erosión, el depósito alcanza a hacerse más potente por la lixiviación de más metros de columna de roca. Finalmente, en la actualidad, la erosión continental asociada a curso de quebradas y ríos (desarrollo de sistema de drenaje), comienza más rápidamente a degradar o erosionar parte de los pedimentos. Esto explicaría por qué las paleosuperficies originales y sus suelos son discontinuos, lo que afecta a los depósitos de REE-HR formados, ya que se pueden encontrar total o parcialmente erosionados. Las características geomorfológicas y climáticas imperantes producen cambios en las características geoquímicas originales de estos yacimientos, por ejemplo, las oxidan y transportan anomalías geoquímicas en zonas de pendiente (como brevemente comenta Chardon et al., 2018).

La génesis de estos depósitos también guarda íntima relación con la concentración original de REE de las litologías dominantes, como ya se ha comentado a lo largo del estudio. En el caso del área de trabajo, la litología principal (tonalita de anfíbol-biotita) posee 133 ppm de REE totales en su matriz, mientras que los sectores altamente mineralizados alcanzan leyes mayores o iguales a 500 ppm de REE desorbibles, las que provienen, claramente, de la reconcentración de REE a partir de la meteorización y lixiviación de la columna de roca preexistente; en otras palabras, existió transporte en

solución de estos elementos, que luego pudieron precipitar en esa fase en el límite entre el pedolito inferior y el saprolito superior. Ahora bien, hay que notar que la fracción desorbible es solo una parte del total, por lo que podríamos formalizar esta relación mediante la fórmula siguiente:

$$FC \cdot REE_T \cdot x_A = REE_D \quad (8.3.1)$$

Con esta relación simple, se quiere mostrar que el contenido de REE de la litología que predomina el sector donde se desarrolla el regolito (REE_T), pasa por un proceso de acumulación progresiva durante el proceso pedogenético y se le puede asociar un factor de concentración (FC), el que también ilustra cuánta columna de roca fue meteorizada química y físicamente para la formación del depósito emplazado. Junto a este factor, sin embargo, igualmente hay que contabilizar la proporción de REE que son adsorbidas por la superficie de los minerales arcillosos secundarios (x_A). Al considerar todos estos elementos, se puede afirmar que $FC \geq 3.8$; no se puede dar un número más exacto de este factor pues aún no se conoce el valor de x_A . Ahora bien, el valor del factor de concentración aumentaría hasta ~ 4.7 si se considera un $x_A=80\%$, proporción bastante posible para depósitos REE-HR.

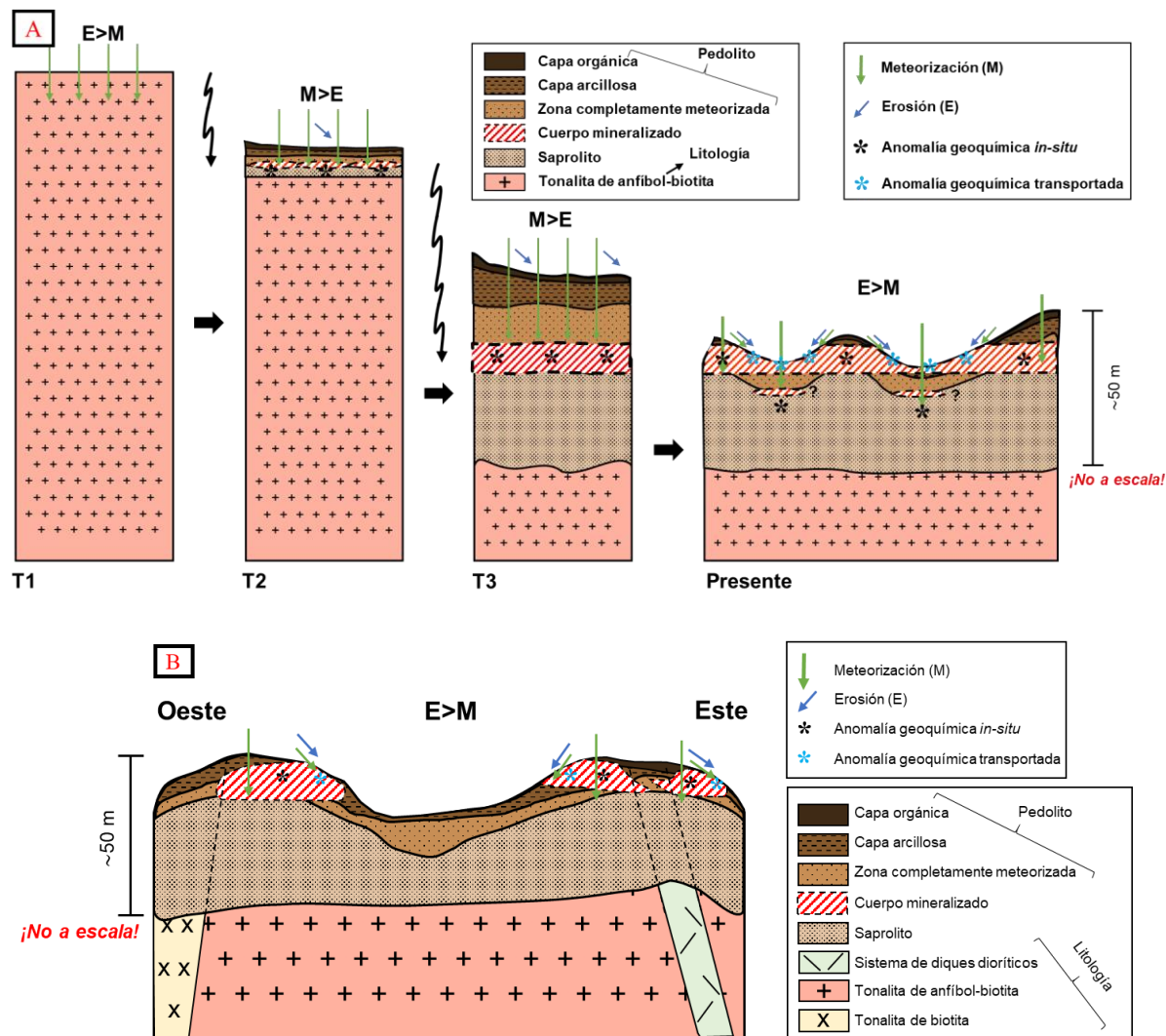


Figura 17. (A) Esquema de evolución geomorfológica propuesto para depósitos REE-HR. Tiempo T1: ilustra la formación de pedimentos. Tiempo T2: inicio de la meteorización química y física sobre el perfil de suelo formado; comienza el transporte de REE, provenientes de fluidos enriquecidos, y la producción de minerales arcillosos secundarios. Tiempo T3: génesis del depósito REE-HR por adsorción de REE; aquí la erosión comienza a acentuarse. Presente: erosión de la morfología local por desarrollo de sistemas de drenaje; exposición y erosión parcial/local del depósito. **(B)** Esquema e interpretación local del depósito REE-HR emplazado en Río Lía. Se muestran las litologías presentes, la exposición parcial del depósito y el efecto de la meteorización y erosión locales, además del transporte de anomalías geoquímicas por interacción de nuevos episodios de lixiviación lateral.

Se interpreta que el aumento en la tasa de exhumación ha gatillado la erosión parcial de la columna de suelo, por lo que hay sectores con mineralización expuesta. Así, las capas superiores móviles, correspondientes al pedolito, están siendo constantemente neoformadas y podrían adsorber REE, pues la meteorización química está ocurriendo sobre suelos ya mineralizados. Además, estos nuevos episodios de erosión y lixiviación podrían, eventualmente, generar un nuevo cuerpo mineralizado a mayor profundidad, en la medida que el contacto entre el nuevo pedolito inferior y saprolito superior comience a volver a acumular REE; esto podría detectarse con aumentos repentinos a mayor profundidad del saprolito, aunque posiblemente con leyes no tan altas y potencias menores, debido al menor tiempo de formación.

Por otro lado, la morfología de los cuerpos mineralizados, mantos subhorizontales, es coherente con la teoría de que estos yacimientos están relacionados con la formación y evolución de los pedimentos y reafirma que el principal componente que controla la génesis del depósito es la lixiviación supérgena vertical. La migración lateral de fluidos supérgenos o lixivitaciones laterales, gatilladas por cambios morfológicos más recientes (post-génesis del depósito REE-HR), también son relevantes pues pueden afectar el comportamiento local del depósito, en particular en cuanto a alteraciones en el perfil geoquímico (como ya se discutió en capítulo 8.2 e ilustró en la Figura 17; y se explica recientemente en Li et al., 2020).

8.4. Prospección en suelos desarrollados sobre otras litologías del área

El caso de la unidad litológica migmatítica resulta de alto interés, pues mineralógicamente tiene bastante potencial: es la segunda unidad analizada con mayor proporción de minerales de REE, entre ellos allanita, monacita, parisita y xenotima (Capítulo 4.2). Así, explorar sectores donde sus pedimentos locales y regolitos estén preservados podría abrir las puertas para descubrimientos importantes; sin embargo, y esto es de vital relevancia, el estudio de estos suelos debe tratarse diferente al realizado

en el sector predominantemente tonalítico, pues estos nuevos sectores pueden tener sus propias particularidades geomorfológicas y geoquímicas.

En este sentido, puede ser que los elementos clave para la exploración sean distintos aquí simplemente por las asociaciones mineralógicas. Una recomendación sería levantar muestras aleatorias en sectores geomorfológicamente atractivos y analizarlas tanto con ICP-MS (fracciones total y desorbible) como con pFRX, para así evitar subestimar el sector simplemente porque el Itrio, que no necesariamente es útil en estos suelos, no supera su valor crítico.

Por lo demás, el desarrollo de regolitos no es necesariamente equivalente entre distintas litologías. De hecho, las litologías pueden tener una matriz con minerales más resistentes a la meteorización, por lo que el perfil de suelo, incluso antes del efecto de la erosión, puede ser menos potente y con otros minerales secundarios y primarios remanentes. Este comportamiento también fue observado en terreno y, justamente, la migmatita demostró haber desarrollado regolitos menos potentes y, por lo tanto, con distintas características morfológicas.

9. CONCLUSIÓN

El sector estudiado presenta las características clásicas de un depósito REE-HR, en tanto son identificables los sectores: pedolito superior, lixiviado o de remoción progresiva de REE, mineralización, y saprolito inferior con características aún similares a la unidad litológica predominante. En este sentido, el depósito local estudiado comparte las características geomorfológicas discutidas por otros autores, por ejemplo, en depósitos chinos. Igualmente, el depósito emplazado en el sector de Río Lía también comparte comportamientos geoquímicos ya reportados en depósitos REE-HR, más notoriamente: la anomalía positiva de Cerio en el tramo superior y el fraccionamiento preferencial de HREE, que puede enriquecer tramos superiores con mayor proporción de LREE e inferiores con más HREE (e.g.: Depósito de Heling, en China; Bao & Zhao, 2008).

El estudio de las zonaciones del depósito, por procesos pedogenéticos, permitió detectar las zonas geoquímicas utilizadas como base para la formulación de la hipótesis de trabajo. Estas zonaciones son distinguibles, más bien, verticalmente, pues las grandes diferencias ocurren entre los sectores mineralizados y los demás tramos regolíticos. El trabajo permitió, además, cuantificar localmente la potencia y espaciamiento entre estos halos. Aquí se evidenció también un fuerte control litológico en la génesis de los depósitos REE-HR, lo que fue posible de analizar al comparar perfiles geoquímicos de distintas litologías en las columnas de regolito.

La erosión post-mineral (o post-génesis del depósito) expone en superficie gran parte del depósito local. Se discute que esto puede deberse a un desequilibrio entre las tasas de denudación y exhumación, lo que gatilla periodos de erosión. El hecho de que parte del depósito esté expuesto y sometido, nuevamente, a los procesos de meteorización o alteración supérgena, puede gatillar nuevas lixiviaciones subverticales y hasta laterales, las que extreman el comportamiento geoquímico en los halos de la mineralización, como se mostró al comparar regolitos preservados con los parcialmente erosionados.

El horizonte de suelo bajo los depósitos de REE-HR (saprolito inferior) no presenta valores bajo 50 ppm de REE. Por otro lado, los horizontes sobre los depósitos (pedolito superior) sí tienen valores bajo a 50 ppm de REE, lo que sustenta la tesis de lixiviaciones/remociones consecutivas o más recientes, hasta la zona de enriquecimiento o precipitación de REE en sectores mineralizados; más estudios sobre balances de masa se recomiendan para confirmar estos efectos y los vectores de fluidos enriquecidos que potencialmente pueden formar exóticos de REE-HR.

El depósito tiene una proporción de HREE/LREE prácticamente igual a 1, aunque con una leve tendencia a las LREE, en promedio. No obstante, en ciertos sectores altamente mineralizados este valor alcanza a ser levemente superior a 1. Por este motivo, no se le puede clasificar como un depósito dominante en algún subgrupo de REE. En particular, en las mineralizaciones presentes en regolitos preservados, las HREE promedian aproximadamente 56%, $(La/Yb)_N$ cercano a 2; mientras que en mineralizaciones expuestas este valor cae a 42%, $(La/Yb)_N$ cercano a 4.

El levantamiento de datos geomorfológicos, previos a la labor de exploración, demostró ser una buena práctica para la priorización de *targets*, pues la identificación de sectores con pedimentos mejor preservados es un buen indicador de la posible existencia de depósitos REE-HR. En particular, el uso de modelos de clasificación de suelos (SCM), en conjunto con perfiles Swath, permitió identificar correctamente un sector con planicies de baja pendiente, donde el regolito posiblemente estuviese mejor preservado.

Otro *input* relevante para la exploración es la litología, pues sin unidades de roca anómalas en REE contenidas en minerales propensos a la lixiviación, los regolitos desarrollados no alcanzarán a acumular una cantidad económicamente atractiva de REE para la explotación, o bien serán potencias muy reducidas que no alcancen a cubrir los costos de extracción, transporte y procesamiento. Los diques dioríticos demostraron

poseer interesantes cantidades de REE en su matriz con un aporte de HREE mayor al de las unidades tonalíticas, mostrando valores tan bajos como 0.3 de $(La/Yb)_N$ en sectores mineralizados; sin embargo, estos disminuyeron la potencia de la mineralización, generando halos más estrechos limitados localmente a 2 metros.

El control ejercido por la litología demostró ser bastante alto y los suelos cambian su comportamiento geoquímico al estar desarrollados bajo la influencia o coexistencia de distintas litologías. Aquí, los mapeos superficiales serían fundamentales, pues la identificación temprana de los dominios litológicos ayuda a descartar áreas y agilizar el trabajo de detalle en sectores con mayor probabilidad de haber formado depósitos económicos. Igualmente, los diques juegan un rol relevante, pues algunas composiciones de diques son débilmente anómalas en REE y otras fuertemente anómalas.

La evaluación geoquímica, por su parte, entregó resultados prometedores para mejorar los trabajos de exploración y para aumentar la comprensión de la génesis de estos depósitos y sus particularidades. Las zonaciones pedogenéticas detectadas, según concentración de REE en las inmediaciones de sectores altamente mineralizados, demostraron poseer características inherentes, aunque a veces erráticas o singulares, que debiesen deberse a la coexistencia de múltiples unidades litológicas. Estos comportamientos son interesantes *proxys* para identificar cercanías de un posible depósito, como es el caso de las anomalías Gd/Gd^* , Pr/Pr^* y Nd/Nd^* , propuestas en este estudio. Además, se encontraron interesantes cambios en estas señales geoquímicas para sectores con mineralización aflorada o muy somera, lo que abre las puertas para investigar en esta localidad el efecto de lixiviaciones más recientes, por ejemplo, en zonas de mayor pendiente y los efectos de la removilización de REE en litologías tonalíticas en climas templados a sub-áridos.

El trabajo presentado permitió una comprensión holística de un depósito REE-HR en el contexto de la Cordillera de la Costa de los Andes Centrales, aunque estudios más de

detalle podrían dar lugar a más interpretaciones genéticas. Las aproximaciones geomorfológicas, geoquímicas y litológicas, hechas sobre el área de trabajo, abren las puertas para el estudio de este tipo de depósitos en un contexto climático y geológico distinto al ya reportado en Asia. Por lo demás, al realizar en el futuro trabajos más focalizados, será posible el desarrollo de técnicas de exploración geológica más íntegras para la detección de estos depósitos en Chile. Por lo pronto, el cruce de información geomorfológica, en tanto búsqueda de pediplanicies y regolitos favorables, con información litológica, pareciera ser una adecuada forma de abordar la problemática de explorar depósitos REE-HR en la Cordillera de la Costa de Chile Central.

BIBLIOGRAFIA

- Alarcón, A. & Álvarez, F. (2019). *Caracterización óptica y composicional del concentrado de minerales de uranio, torio y tierras raras en las pegmatitas de poñen y Parque Cuyanmahuida* (tesis de pregrado). Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- Anderson, R., Densmore, A. & Ellis, M. (1999). The generation and degradation of marine terraces. *Basin Research*, 11, 7-19.
- Angermann, D., Klotz, J. & Reigber, C. (1999). Space-geodetic estimation of the Nazca-South America euler vector. *Earth Planet*, 171, 329-334.
- Balaram, V. & Gnaneshwar, T. (2003). Rapid Determination of REEs and Other Trace Elements in Geological Samples by Microwave Acid Digestion and ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 24, 6, 206-212.
- Balcaen, L., Bolea-Fernandez, E., Resano, M. & Vanhaecke, F. (2015). Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 894, 7-19.
- Bao, Z. & Zhao, Z. (2008). Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Review*, 33, 519-535.

Bowles, C. & Cowgill, E. (2012). Discovering marine terraces using airborne LiDAR along the Mendocino-Sonoma coast, northern California. *Geosphere*, 8, 2, 386-402.

Brunfelt, A. & Steinnes, E. (1967). Cerium and europium content of some standard rocks. *Chemical Geology*, 2, 199-207.

Butt, C., Lintern, M. & Anand, R. (2000). Evolution of regoliths and landscapes in deeply weathered terrain – implications for geochemical exploration. *Ore Geology Reviews*, 16, 167-183.

Charalampides, G., Vatalis, K., Apostoplos, B. & Ploutarch-Nikolas, B. (2015). Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24, 126-135.

Chardon, D., Grimaud, J., Beauvais, A. & Bamba, O. (2018). West African lateritic pediments: Landform-regolith evolution processes and mineral exploration pitfalls. *Earth-Science Reviews*, 179, 124-146.

Chi, R., Dai, Z., Xu, Z., Wu, Y. & Wang, C. (2006). Correlation analysis on partition of rare earth in ion-exchangeable phase from weathered crust ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(6), 1421-1425.

Cooke, R., Warren, A. & Goudie, A. (1993). Desert Geomorphology. UCL Press, London.

Cubas, N., Avouac, J.-P., Souloumiac, P. & Leroy, Y. (2013). Megathrust friction determined from mechanical analysis of the forearc in the Maule earthquake area. *Earth and Planetary Science Letters*, 381, 92-103.

Dohrenwend, J. & Parsons, A. (2009). Pediments in Arid Environments. En A. Parsons & A. Abrahams (Eds.), *Geomorphology of Desert Environments* (2nd ed., 377-411). Springer.

Dold, B., Belmar, A., Marquardt, M. & Albornoz, A. (2016). Evolution of a peraluminous REE enriched garnet granite towards a world class HREE enriched ion-exchange deposit, Penco, Chile. *Goldschmidt Abstracts*, 2016, 691.

Dold, B. & Fontboté, L. (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189, 135-163.

EE. UU. United States Geological Survey (USGS), National Minerals Information Center. (2019). *Mineral Commodity Summaries*. Recuperado de <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-raree.pdf>

Encinas, A., Herve, F., Villa-Martinez, R., Nielsen, S., Finger, K. & Peterson, D. (2006). Finding of a Holocene marine layer in Algarrobo (33° 22' S), central Chile. Implications for coastal uplift. *Revista Geológica De Chile*, 33, 339-345.

Fajber, R. & Simandl, G. (2012). Evaluation of Rare Earth Element-enriched Sedimentary Phosphate Deposits Using Portable X-ray Fluorescence (XRF) Instruments. *Geological Fieldwork 2011, British Columbia Geological Survey Paper 2012-01*, 199-210.

Fedorowich, J., Richards, J., Jain, J., Kerrich, R. & Fan, J. (1993). A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology*, 106(3-4), 229-249.

Fisher, L., Gazley, M., Baensch, A., Barnes, S., Cleverley, J. & Duclaux, G. (2014). Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: a workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 149-159.

Gazley, M. & Fisher, L. (2014). A Review of the Reliability and Validity of Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF) Data. En *Mineral Resource and Ore Reserve Estimation – The AusIMM Guide to Good Practice* (2a ed., pp. 69-82). Melbourne, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Glodny, J., Gräfe, K., Echtler, H., & Rosenau, M. (2007). Mesozoic to Quaternary continental margin dynamics in South-Central Chile (36–42°S): the apatite and zircon fission track perspective. *International Journal of Earth Sciences*, 97, 6, 1271-1291.

Glodny, J., Echtler, H., Figueroa, O., Franz, G., Gräfe, K. & Kemnitz, H. (2006). Long-term geological evolution and mass-flow balance of the South-Central Andes. En *The Andes: Active Subduction Orogeny* (pp. 401-428).

Hall, G., Bonham-Carter, G. & Buchar, A. (2014). Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 99-123.

Hall, S., Farber, D., Audin, L., Finkel, R. & Mériaux, A. (2008). Geochronology of pediment surfaces in southern Peru: Implications for Quaternary deformation of the Andean forearc. *Tectonophysics*, 459, 186-205.

Hervé, F., Munizaga, F., Parada, M., Brook, M., Pankhurst, R., Snelling, N., & Drake, R. (1988). Granitoids of the Coast Range of central Chile: geochronology and geologic setting. *Journal of South American Earth Sciences*, 1(2), 185-194.

Hrstka, T., Gottlieb, P., Skála, R., Breiter, K. & Motl, D. (2018). Automated mineralogy and petrology - applications of TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA). *Journal of Geosciences*, 63, 1, 47-63.

Kanazawa, Y. & Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408-412.

Lepeltier, C. (1969). A Simplified Statistical Treatment of Geochemical Data by Graphical Representation. *Economic Geology*, 64, 538-550.

Martin, M., Kato, T., Rodriguez, C., Godoy, E., Duhart, P., McDonough, M., & Campos, A. (1999). Evolution of the late Paleozoic accretionary complex and overlying forearc-magmatic arc, south central Chile (38°-41°S): Constraints for the tectonic setting along the southwestern margin of Gondwana. *Tectonics*, 18(4), 582–605.

McDonough, W. & Sun, S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.

Merritts, D., Chadwick, O. & Hendricks, D. (1991). Rates and processes of soil evolution on uplifted marine terraces, northern California. *Geoderma*, 51, 241-275.

Moldoveanu, G. & Papangelakis, V. (2016). An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. *Mineralogical Magazine*, 80, 1, 63-76.

Muhs, D., Rockwell, T. & Kennedy, G. (1992). Late quaternary uplift rates of marine terraces on the Pacific coast of North America, southern Oregon to Baja California sur. *Quaternary International*, 15-16, 121-133.

Oberlander, T. (1997). Slope and pediment systems. En *Thomas, D.S.G. (Ed.), Arid Zone Geomorphology* (pp. 135-163). Wiley, Chichester.

Pardo-Casas, F., & Molnar, P. (1987). Relative motion of the Nazca (Farallon) and South American Plates since Late Cretaceous time. *Tectonics*, 6(3), 233-248.

Parsons, C., Margui Grabulosa, E., Pili, E., Floor, G., Roman-Ross, G. & Charlet, L. (2012). Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 1213-1222.

Peel, M., Finlayson, B., & McMahon, T. (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11, 1633-1644.

Pérez-Peña, J., Al-Awabdeh, M., Azañón, J., Galve, J., Booth-Rea, G. & Notti, D. (2017). SwathProfiler and NProfiler: Two new ArcGIS Add-ins for the automatic extraction of swath and normalized river profiles. *Computers & Geosciences*, 104, 135-150.

Ribeiro, B., Silva, S., Silva, E. & Guilherme, L. (2017). Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. *Ciência e Agrotecnologia*, 41, 245-254.

Sanematsu, K. & Kon, Y. (2013). Geochemical characteristics determined by multiple extraction from ion-adsorption type REE ores in Dingnan County of Jiangxi Province, South China. *Bulletin Of The Geological Survey Of Japan*, 64(11-12), 313-330.

Sanematsu, K. & Watanabe, Y. (2016). Characteristics and Genesis of Ion Adsorption-Type Rare Earth Element Deposits. *Reviews in Economic Geology*, 18, 55-79.

Sappal, S., Ramanathan, A., Ranjan, R., Singh, G. & Kumar, A. (2014). Rare earth elements as biogeochemical indicators in mangrove ecosystems (Pichavaram, Tamilnadu, India). *Journal of Sedimentary Research*, 84, 781-791.

Schaller, M., Ehlers, T., Lang, K., Schmid, M. & Fuentes-Espoz, J. (2018). Addressing the contribution of climate and vegetation cover on hillslope denudation, Chilean Coastal Cordillera (26°–38°S). *Earth and Planetary Science Letters*, 489, 111-122.

Scott, A. & Pinter, N. (2003). Extraction of Coastal Terraces and Shoreline-Angle Elevations from Digital Terrain Models, Santa Cruz and Anacapa Islands, California. *Physical Geography*, 24, 4, 271-294.

Simandl, G., Fajber, R. & Paradis, S. (2014). Portable X-ray fluorescence in the assessment of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 161-169.

Simmons, R. (abril, 2019). *The Enigmatic Abundance of Rare Earth Elements: The Political Economy of Green Technology*. Ponencia presentada en Session IV, Panel 9 - Political | Economy, Oberlin College, Ohio, EE. UU.

Somoza, R. (1998). Updated Nazca (Farallon)-South America relative motions during the last 40 My: Implications for mountain building in the Central Andean region. *Journal of South American Earth Sciences*, 11, 211-215.

Stoch, B., Anthonissen, C., McCall, M., Basson, I., Deacon, J., Cloete, E., Botha, J., Britz, J., Strydom, M., Nel, D. & Bester, M. (2017). 3D implicit modeling of the Sishen Mine: new resolution of the geometry and origin of Fe mineralization. *Mineralium Deposita*, 53, 835-853.

Vollgger, S., Cruden, A., Ailleres, L. & Cowan, E. (2015). Regional dome evolution and its control on ore-grade distribution: Insights from 3D implicit modelling of the Navachab gold deposit, Namibia. *Ore Geology Reviews*, 69, 268-284.

Voßenkaul, D., Stoltz, N., Meyer, F. & Friedrich, B. (2015). Extraction of Rare Earth Elements from non-Chinese Ion Adsorption Clays. *Proceedings of EMC 2015*, 2, 703-714.

Ward, I., Merigot, K. & McInnes, B. (2018). Application of Quantitative Mineralogical Analysis in Archaeological Micromorphology: a Case Study from Barrow Is., Western Australia. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 25, 1, 45-68.

Wedepohl, K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 7, 1217-1232.

Weindorf, D., Bakr, N. & Zhu, Y. (2014). Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications. *Advances in Agronomy*, 128, 1-45.

Werner, D., Gomila, R. & Arancibia, G. (2013). Ocurrencia de elementos químicos de Tierras Raras en yacimientos tipo Óxido de Hierro-Cobre-Oro andinos. *Journal I3*, 3, 32-37.

Willner, A. (2005). Pressure-temperature evolution of a Late Palaeozoic paired metamorphic belt in north-central Chile (34°-35°30'S). *Journal of Petrology*, 46(9), 1805-1833.

Li, M., Zhou, M. & Williams-Jones, A. (2019). The Genesis of Regolith-Hosted Heavy Rare Earth Element Deposits: Insights from the World-Class Zudong Deposit in Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, 114, 541-568.

Li, M., Zhou, M. & Williams-Jones, A. (2020). Controls on the Dynamics of Rare Earth Elements During Subtropical Hillslope Processes and Formation of Regolith-Hosted Deposits. *Economic Geology*, 115(5), 1097-1118.

Li, M., Zhou, M. & Zhao, W. (2017). Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 148, 65-95.

Zhong, D., Wang, L., Bi, L. & Jia, M. (2019). Implicit modeling of complex orebody with constraints of geological rules. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29, 11, 2392-2399.

ANEXOS

**ANEXO A: ARTÍCULO ENVIADO A “JOURNAL OF ECONOMIC
GEOLOGY”**

**Regolith-Hosted Rare Earth Exploration in the Chilean Coastal Range
of the Central Andes**

Nicolás Bustos¹, Carlos Marquardt^{1,2,*}, Álex Belmar³, Pedro Cordeiro¹

¹ Departamento de Ingeniería de Minería, Pontificia Universidad Católica de Chile

² Departamento de Ingeniería Estructural y Geotécnica, Pontificia Universidad Católica de Chile

³ Consultor

* Corresponding author: cmarquardt@ing.puc.cl

Abstract

Regolith-hosted rare earth element deposits (RH-REE) are well known in Asia because of certain controls (mainly climate, lithology, and mineralogy), dominantly in China, and are becoming increasingly important with the growing global demand for such metals.

However, the discovery of RH-REE deposits in Chile, associated with temperate climate epochs and granitic rocks in a different geological settings, suggests that the poor understanding of parameters controlling the formation of RH-REE might be hindering exploration efforts outside of the context of Chinese deposits.

This work addresses RH-REE mineralization characteristics of a regolith-hosted rare earth deposit located in the Nahuelbuta Range, the local name of the Chilean Coastal Range between the Biobío and Araucanía Regions. The studied prospect is associated with Late Carboniferous–Early Permian biotite tonalite and amphibole-biotite tonalite, which have regolith horizons with a thickness of up to 60 m containing exchangeable-REE anomalies up to 2,000 ppm, as determined by pXRF and ICP-MS.

Two regolith types are distinguished in the study area: a) preserved regolith, where mineralization is covered by the upper pedolith (slightly HREE-dominant, 56%); and b) eroded regolith, where mineralization is exposed (slightly LREE-dominant, 58%). A morphometric analysis (SCM and swath profiles) and two 3D models (geomorphic and geochemical) are carried out to comprehend the evolution and genesis of the local deposit and indicate its current preservation and ore bodies.

In both cases, with increasing depth, lower-saprolite REE-concentration and geochemical ratios become progressively more similar to those of bedrock, suggesting

in-situ weathering processes. Analysis of the exchangeable REE-fraction shows that $(\text{La/Yb})_N$, $(\text{La/Sm})_N$, and $(\text{La/Gd})_N$ decrease with increasing depth, indicating preferential fractionation of HREE. The Ce/Ce^* increases with depth (range from 0.5 to 1), however, other geochemical ratios which generally reveal weathering controls, such as Eu/Eu^* and $(\text{Gd/Yb})_N$, lack clear tendencies. Three proposed geochemical ratios, namely Pr/Pr^* , Nd/Nd^* , and Gd/Gd^* , whose behavior varies between mineralized and barren zones, indicate that exposed mineralizations undergo newer weathering events that change their geochemical profile compared to those at greater depths, covered mineralization zones. It is discussed that these younger processes could become enhanced by lateral leaching events at high- to medium-slope conditions.

Finally, mineralogical analysis (TIMA-X) indicates that allanite (range from 0.02–0.1%) and monazite (0.01–0.02%) are the main REE-bearing minerals in the prospect, although parisite and xenotime were also identified at much lower concentrations. Therefore, the regolith development of bedrock tonalites led to the break-up of hypogene REE-bearing minerals such as allanite and monazite and the neoformation of ion-adsorbed REE-clays at the base of the pedolith.

We define a mineralization model where the advance of the pedolith/saprolite horizon during progressive weathering and the breakdown of allanite and monazite was responsible for the neoformation of RH-REE clays at the base of the pedolith. Additionally, the landscape evolution of the Nahuelbuta Range controlled the preservation of mineralization which is: a) absent due to erosion; b) partially eroded, allowing the exposition of the base of the pedolith; and c) blind, hidden underneath the upper pedolith. Therefore, a good understanding of the interplay between tonalite regolith development controls and regolith preservation during landscape evolution are important tools for REE exploration in the region.

Keywords: Rare Earth Elements (REE), Regolith-Hosted Deposits, Geological Exploration, Portable X-Ray Fluorescence (pXRF), ICP-MS, Pediments, Chilean Coastal Range, Central Chile.

1. Introduction

The rare earth elements (REE) correspond to the 17 elements of the lanthanides, which present a high geochemical affinity among each other and are divided, according to their atomic number, into two groups: light rare earth elements (LREE: La–Eu) and heavy rare earth elements (HREE: Gd–Lu) (Sanematsu and Watanabe, 2016). Due to geochemical similarities, Scandium (Sc) is also considered a rare earth and Yttrium (Y) is often considered to be within the HREE group. These elements are critical raw materials for the development of catalysts and magnets, among other applications (Charalampides et al., 2015). Today, China controls 90% of the world's REE production (Simons, 2019) and possesses 40% of the world's REE reserves (USGS, 2019).

The abundance of REE in the earth's crust is not as low as their name suggests. In fact, these elements are more common than certain precious metals, such as silver (McDonough and Sun, 1995); rather, they are named as “rare” since they do not tend to form economically extractable deposits, as opposed to other metals (Werner et al., 2013). The three main deposits from which REE are obtained are: (1) IOCG; (2) carbonatites; and (3) regolith-hosted rare earths (RH-REE), also known as ion-adsorbed REE (Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017). The origin of these systems (IOCG, carbonatites, and regoliths) are well constrained, however, the respective ore formation processes leading to REE deposits are still elusive, particularly those related to exchangeable-REE concentrations. RH-REE deposits form by preferential adsorption of REE by clay minerals during regolith development. The transport of REE by meteoric fluids and the formation of clay minerals that are able to adsorb ions and retain them are controlled by climatic conditions, topography, and underground water flow, and conditions for the preservation of REE-rich horizons from erosion must be present. The conditions for such ore formation can be met in various areas of the planet that have never seen RH-REE exploration.

Several spots with high potential for the formation and preservation of RH-REE deposits have been targeted within the Chilean Coastal Range (www.biolantanidos.cl) since they meet suitable geological and climatic criteria (Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017). These include predominantly granitic lithologies with REE-minerals traces, deep regoliths (locally up to 60 m), low-slope paleosurfaces where deposits could have been formed and preserved, and a temperate climate that would allow the occurrence of supergene pedogenetic processes during which the enrichment of exchangeable REE in the pedolith-saprolite horizon could take place.

Considering all these facts, this work seeks to answer a series of questions regarding RH-REE deposits. For instance, it is considered to be of great interest to delve into the genesis and evolution of these deposits within the context of the Chilean Coastal Range, since slight differences in the geological and climatic conditions between the well understood mineralizations in Asia and the incipient ones South America could result in unique characteristics of the latter ones. Likewise, it is of great interest to generate proxies and pathfinders to facilitate the early stages of the geological exploration of these deposits.

As a working hypothesis, it is considered that the identification of deep soil profiles or regoliths (>10 m) developed upon plutonic rocks with traces of REE-minerals and which are preserved in low-slope paleosurfaces is a useful geomorphic and lithological approximation for optimizing the early exploration of RH-REE deposits. Besides, some supergene-alteration processes associated with the genesis of such deposits should take place to develop geochemical ratios and anomalies within the regoliths that could define the proximity to the deposit. The preservation and the post-genesis partial erosion of local RH-REE deposits is also discussed in this article.

In the present article, it is sought to explore, characterize, and comprehend the genesis and evolution of RH-REE deposits in the context of the Chilean Coastal Range. The

study focuses on the northern portion of the Nahuelbuta Range (the local name for the Chilean Coastal Range between the Biobío and Araucanía Regions) southward of the Biobío River, and particularly on the eastern hillside of the Lía River valley, where a potential deposit has been targeted (Fig. 1). Regarding the methodology, the geology and geomorphology of the area are studied and a vast sampling and geochemical analysis of regoliths and fresh rocks is carried out.

The study and exploration of RH-REE deposits is a novelty in the context of the Chilean Central Andes. Thus, it is sought to achieve a holistic-geoscientific view of the main characteristics that allow these deposits to develop in Chile. Therefore, some discussion topics herein include: the role of geomorphology in the genesis and preservation of RH-REE deposits; the role of geochemistry in REE mobilization and adsorption during pedogenetic processes; and the control of lithology on mineralization and the regolith's geochemical profile.

2. RH-REE deposits

RH-REE deposits are a secondary source of REE which are formed due to exogenous processes. These processes include REE-leaching from granitic igneous rocks during chemical and physical weathering episodes. Nevertheless, evidence of RH-REE-type mineralization has also been reported on regoliths which are developed upon metamorphic and volcanic rocks (Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017). The leaching processes produce REE-enriched fluids that permeate through the soil column, and a portion of the REE are adsorbed onto clay minerals such as kaolinite, halloysite, and illite. The rest of the REE remain in other non-recoverable phases, at least through the conventional and economically suitable ammonium-sulfate-leaching process. Normally, the economically attractive phase, known as exchangeable REE, accounts for at least 50% of the total REE-concentration (Bao and Zhao, 2008; Sanematsu and Kon, 2013), although this value may vary over a wide range that can reach values of up to

~90% in certain Chinese deposits, such as Zhaibeiding, Xiache, and Laishi (Li et al., 2017).

Other REE-phases include residual primary REE-minerals, typically monazite, and secondary REE-minerals, for example, phosphates and Fe-Mn oxyhydroxides that incorporate traces of REE in their matrix (Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2019). Due to their metallurgical and economic importance, the focus of this study is on the exchangeable-REE fraction. Although RH-REE deposits account for only 1% of the total REE resources in China, their production is highly strategic because such deposits are responsible for 20% of the world's REE-production and they contain 80% of the world's HREE reserves (Li et al., 2017).

A simple, rapid, and inexpensive method for mineralogical and soil-geochemistry exploration—and, by extension, also for the exploration of RH-REE deposits—is the in-field mapping of stratigraphic soil profiles and the characterization via portable X-ray fluorescence (pXRF) of key elements and geochemical anomalies (Butt et al., 2000; Parsons et al., 2012; Weindorf et al., 2014; Ribeiro et al., 2017). However, this technology is not able to correctly differentiate some REE elements due to the similarity of their emitted energy peaks (Gazley and Fisher, 2014), and besides, it has been shown to be imprecise and highly erroneous in the detection of neodymium, lanthanum, and samarium (Hall, 2014). Nevertheless, yttrium is quantifiable using this technique, and shows a near 1:1 correlation versus ICP-MS (Fajber and Simandl, 2012); therefore, yttrium is used to extrapolate the total REE grade (particularly HREE) of pedoliths and saprolites from its own reported concentration (Hall, 2014; Simandl et al., 2014).

3. Methodology

3.1. General Aspects

The first stage of this study was field data collection. A specific work area was determined to allow the sampling of lithologies and regoliths which are favorable to the formation of RH-REE, namely amphibole-biotite tonalite and biotite tonalite. After that, a more focused sampling area was selected after searching for a geomorphically suitable spot in terms of deep regolith formation and low-slope areas. Thereafter, in locations where the regolith column was partially exposed or outcropping because of hill roads, a systematic pXRF analysis was carried out to characterize the yttrium concentration and the major-element content. The second stage mainly involved the analysis of an existing database of previous fieldwork conducted by the mining firm BioLantánidos. This included the detailed mapping and analysis of soil profiles from outcropping regoliths and from a drilling campaign. The geochemical analyses were performed to describe mainly the exchangeable-REE portion (ICP-MS_DD) and occasionally total rock (ICP-MS_T and pXRF). The third stage consisted of the integration of the geochemical, geomorphic, and lithological results to characterize the local RH-REE deposit and provide recommendations for early-stage geological exploration.

3.2. Compositing of drillhole samples

For regoliths where the mineralization zone is well preserved (≥ 2 m below the surface), the following categories are considered: (1) Upper Pedolith (weakly REE-anomalous or leached zone; herein, the REE concentration increases gradually towards the mineralization zone); (2) Mineralization (main economic mineralization; accumulation zone of exchangeable REE near the contact of the pedolith and saprolite); and (3) Lower Saprolite (weakly REE-anomalous zone; herein, the REE concentration decreases gradually and equalizes to the background value of the bedrock). For other regoliths, in places where the mineralization outcrops, the same categories are used but a fourth one is added: (4) Exposed Mineralization (main economic mineralization; accumulation zone

of exchangeable REE, this time hosted within upper newformed layers of the Upper Pedolith).

Isovolumes or bodies with ≥ 350 ppm of exchangeable REE are of economic interest based on the cut-off grades commonly used for this kind of deposit (Kanazawa & Kanitami, 2006). Moreover, ore bodies with ≥ 500 ppm of exchangeable REE are considered as highly mineralized.

3.3. pXRF analysis

The pXRF analysis of the samples was carried out with a Niton[®] XL3t GOLDD+ instrument, which was used to perform a total rock analysis focusing on trace elements. The analysis and sample manipulation were based on the following diverse articles from which a methodology was established: Parsons et al. (2012), Gazley and Fisher (2014) and Fisher et al. (2014). The protocol utilized sought to minimize the following effects that can affect the precision of the results:

- 1) Moisture: It has been well established that high humidity within the analyzed sample distorts the reported concentration of elements. This can be fixed by drying the sample; however, this is not possible to do during field work. Thus, this problem should be assumed as an error margin for each element of interest. Parsons et al. (2012) proved that for each 1% increase in humidity, the analytic concentration of elements is underestimated by between 1.15 and 1.75%.
- 2) Granulometry: The analyzed samples should be sufficiently fine, with approximately 97% of the particles having a diameter under 2.8 mm. This is the case for the studied ionic clays.
- 3) Container: As a container for the samples, a fine plastic bag is used (typically low-density polyethylene with a thickness of 50 μm), which achieves very similar values compared to 6 μm Mylar[®] film (as shown by Gazley and Fisher, 2014), which is considered to be the most accurate container. The use of this

kind of bag facilitates the sampling campaign due to its wide availability and the fact that it allows rapid and easy analysis.

- 4) Thickness of sample: This issue refers to the amount of material inside the container, that is, the instrument's perceived thickness perpendicular to the incidence of its rays. The recommendation here is to achieve a thickness of ≥ 1.0 cm.
- 5) Analysis time: An analysis time of 60 s was used, since, for the precision sought in these early exploration works, an analysis time of more than 60 s per sample does not increase the result's precision to a meaningful degree.

3.4. ICP-MS analysis

The samples analyzed with ICP-MS technology include regolith samples obtained from 32 drillholes (total of 319 sub-samples considering meter-by-meter compositing), as well as one rock sample and two regolith samples, with the rock and regolith samples being obtained on the surface. The drillhole samples were analyzed to quantify the exchangeable-REE fraction (ICP-MS_DD) and the surface samples were analyzed by total rock (ICP-MS_T and pXRF). Most of the work (i.e., the drillhole analysis) was carried out to better understand the geochemical behavior of exchangeable REE as these are the main economic interest in RH-REE deposits. Moreover, this fraction is adsorbed onto the surface of secondary clay minerals and is recoverable through a simple leaching process (e.g., Chi et al., 2006; Bao and Zhao, 2008; Voßenkaul et al., 2015; Moldoveanu and Papangelakis, 2016; Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017; Li et al., 2019).

The samples' desorption was carried out in two stages ("double desorption"), stabilizing a pH of 4 throughout the process by adding drops of H₂SO₄ (sulfuric acid) and NH₄OH (ammonium hydroxide). These two sequential desorptions utilized (NH₄)₂SO₄ (ammonium sulfate) at 0.4 M and distilled water as leaching agents to release the exchangeable ions into the solution for later ICP-MS analysis(modified from Dold, 2002).

3.5. Whole-rock and ion-adsorbed geochemistry

A series of geochemical ratios that are typically used in the study of RH-REE deposits were calculated (e.g., Bao and Zhao, 2008; Sanematsu and Kon, 2013; Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017; Li et al., 2019). Moreover, the reported REE concentrations were chondrite-normalized after McDonough and Sun (1995). Throughout this article, other ratios are proposed to characterize the singularities present within the soil profiles of the study area. Taken together, all these ratios are expected to describe different halos of the local RH-REE deposit.

The cerium anomaly (Ce/Ce^*) and europium anomaly (Eu/Eu^*) were calculated as follows (e.g., Sanematsu & Watanabe, 2016; Li et al., 2017; Li et al., 2019):

$$Ce/Ce^* = \frac{Ce_N}{(La_N * Pr_N)^{0.5}} \qquad Eu/Eu^* = \frac{Eu_N}{(Sm_N * Gd_N)^{0.5}}$$

To determine the fractionation degree of both HREE and LREE, a series of geochemical ratios were used, which were calculated as follows (e.g., Sappal et al., 2014; Sanematsu & Watanabe, 2016; Li et al., 2017; Li et al., 2019):

$$(La/Yb)_N = \frac{La_N}{Yb_N}$$

$$(La/Sm)_N = \frac{La_N}{Sm_N}$$

$$(La/Gd)_N = \frac{La_N}{Gd_N}$$

$$(Gd/Yb)_N = \frac{Gd_N}{Yb_N}$$

$$(Y/Ho)_N = \frac{Y_N}{Ho_N}$$

3.6. Petrography and mineral identification

Several thin-sections of the lithologies present in the study area were analyzed to identify their minerals. A complete description of the rock-forming and accessory minerals was performed. Via microscope analysis, four lithologies were described: biotite tonalite, amphibole-biotite tonalite, diorite, and migmatite.

Thereafter, to identify the main REE minerals present in each lithology (except the amphibole-biotite tonalite, as explained later), the TIMA-X (TESCAN Integrated Mineral Analyzer) automatic mineralogy instrument was used (e.g., Hrstka et al., 2018). The instrument is equipped with four EDS EDAX Element 30 detectors. The analyses were carried out with an 8.0 µm resolution and 1,000 counts per pixel. This technology cannot correctly identify minerals with concentrations <0.1%.

3.7. Geomorphic analysis

In this article, an adaptation of the methodology presented by Bowles and Cowgill (2012) to identify marine terraces is proposed. Using this methodology, it was sought to generate, from slope and roughness maps, a map known as a Surface Classification

Model (SCM). Besides the experience provided by the cited article, information from swath profiles and satellite maps was used to identify geomorphic targets with high pediment quality. The detailed sequential steps followed to conduct the morphometric analysis are listed below:

(1) Utilization of a digital elevation model (DEM) of the study area, which was downloaded from the Alaska Satellite Facility (ASF) (<https://asf.alaska.edu/>) with a resolution of 12.5 meters (ALOS PALSAR).

(2) Digitalization of slope map (*Slope*). For this article, 11° is considered as the maximum slope value for preserved pediments. This value lies in the middle of the reported range for pediments, that is, $6-15^\circ$ (Merritts et al., 1991; Muhs et al., 1992; Anderson et al., 1999; Scott and Pinter, 2003). Afterwards, the slope map must be normalized to generate a map with values of $[0,1]$ ($Slope_N$) that ignores areas with slope values higher than 11° .

(3) Digitalization of roughness map (*Roughness*). For this article, the roughness is considered as the standard deviation of the slope values within a square 3×3 cell (each with a side length of 12.5 meters) neighborhood. The 10% upper values were eliminated because they correspond to spurious outliers in the DEM's limit. Thereafter, the roughness map must be normalized according to this limit value ($Roughness_N$).

(4) Calculation of SCM map. This map is an output of both previous normalized maps and is calculated as a simple weighting between them:

$$SCM_{x,y} = (Slope_{N_{x,y}} * 50\%) + (Roughness_{N_{x,y}} * 50\%) \in [0,1]$$

$$(x,y) \in (study\ area)$$

Areas with potential pediments must meet the following constraint: $SCM \in [0,0.35]$.

(5) Utilization of swath profiles. After detecting areas with potentially preserved pediments, an ArcGIS add-in developed by Perez-Peña et al. (2017) was used to digitalize the swath profiles. To ensure that these areas do in fact correspond to pediments and not to cultivatable land, rivers, etc., satellite map information was used, and a drainage system analysis was carried out. Finally, it was decided that each transect's influence would be 1,000 meters (500 meters on each side of the transect) and that 10 parallel profiles would be analyzed within each transect (five on each side of the transect).

4. Geological framework

4.1. Regional geology

The Andes of Central Chile are characterized by the ongoing subduction of the Nazca Plate under the South American Plate at an average convergence speed of ~ 7 cm/yr and an average obliquity angle of $\sim 20^\circ$ over the last ~ 5 Myr (e.g., Pardo-Casas & Molnar, 1987; Somoza, 1998; Angermann et al., 1999). The Chilean Coastal Range in the Biobío and Araucanía Regions, also known as the Nahuelbuta Range, is formed by Paleozoic metamorphic rocks that were intruded during the Late Paleozoic–Triassic by granitic plutons (Hervé et al., 1988; Martin et al., 1999; Willner, 2005; Glodny et al., 2006). These rocks are covered by Cretaceous and Cenozoic marine and continental sedimentary sequences, which are well preserved within the Arauco Basin, eastwards of the study area (e.g., Encinas et al., 2006; Jara-Muñoz et al., 2015).

Within the study area, a Paleozoic metamorphic unit of metapelite is described, which presents a contact aureole characterized by migmatite outcroppings due to Late Carboniferous–Early Permian granitic intrusions (Alarcón, 2019). The granitic units are composed mainly of biotite tonalite and amphibole-biotite tonalite (Fig. 1). Some dike

systems of unknown age are also recognizable as post-tonalite intrusions. These systems include aplite, diorite, and andesite dikes with a preferential NW-SE to NNW-SSE setting, with a few NE-SW exceptions.

The granitic intrusions have a higher potential to form RH-REE deposits because: (1) geochemical, mineralogical, and petrographic analyses from fresh rock samples have proven the existence of anomalous REE concentrations; and (2) they correspond to the preferential lithology reported by several authors in terms of regolith formation and REE-adsorption processes (e.g., Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017; Li et al., 2019).

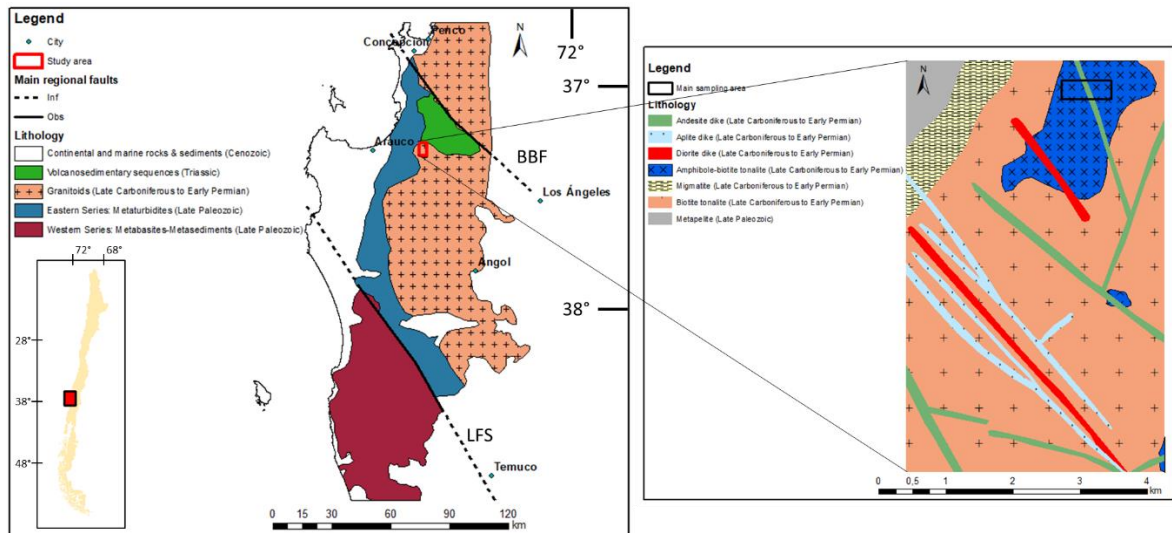


Fig. 1. Regional and local geological maps. BBF: Biobío Fault System. LFS: Llanquihue Fault System. Regional case adapted from Alarcón (2019) and Jara-Muñoz et al. (2015).

Due to confidentiality reasons, the exact coordinates and locations of the drillholes are not shown.

4.2. Petrography

Four lithological units were mineralogically characterized within the study area: biotite tonalite, amphibole-biotite tonalite, diorite, and migmatite. The results of the

petrographic analyses of thin-sections (Table 1 and Fig. 2) permitted the identification of rock-forming and accessory minerals, and their proportions within the units.

However, this first petrographic analysis cannot identify REE-bearing minerals due to its detection scale. Thus, the lithological and mineralogical study was continued by analyzing the samples using TIMA-X. Three polished thin-sections were analyzed to characterize the biotite tonalite, diorite, and migmatite units. Since evidence had already been found for the potential of the amphibole-biotite tonalite to form RH-REE deposits, this unit was not analyzed with TIMA-X since it was more urgent to discard or add other lithologies as exploration targets (for the mining company BioLantánidos). Nevertheless, TIMA-X analysis of the amphibole-biotite tonalite was carried out afterwards, the results of which are still pending.

Based on the TIMA-X analyses (Table 1 and Fig. 3), two main REE-bearing minerals (both LREE-dominant) were identified: allanite and monazite. Two other REE-bearing minerals were also identified within the migmatite, although with much lower concentrations: parisite (LREE-dominant) and xenotime (HREE+Y-dominant).

Lithology	Minerals	Accessory minerals	REE-bearing minerals
Migmatite	Leucosome	Or (57%), Pl (8%), Qtz (24%)	Bt (5%), Chl (3%), Ms (1%), Pr-pm (1%), Grt (1%)
	Melanosome	Pl (45%), Or (21%), Bt (15%)	Chl (7%), Grt (5%), Ms (3%), Pr-pm (2%), Cal (1%), Ap (1%)
Amphibole-biotite tonalite	Pl (48%), Qtz (26%), Bt (16%), Amph (9%)	Ap (1%)	Not analyzed
Biotite tonalite	Pl (62%), Qtz (20%), Bt (11%)	Ms (5%), Cal (2%)	Aln (0.02%), Mnz (0.01%)
Diorite	Pl (50%), Bt (38%)	Ms (7%), Ap (3%), Zrn (1%), Ttn (1%)	Aln (0.1%), Mnz (0.02%)

Table 1. Petrography. Or: orthoclase; Pl: plagioclase; Qtz: quartz; Bt: biotite; Chl: chlorite; Ms: muscovite; Pr-pm: prehnite-pumpellyite; Grt: garnet; Cal: calcite; Ap: apatite; Amph: amphibole; Zrn: zircon; Ttn: titanite. REE-bearing minerals (TIMA-X) are shown in red and include: Aln: allanite; Mnz: monazite; Par: parisite; Xtm: xenotime.

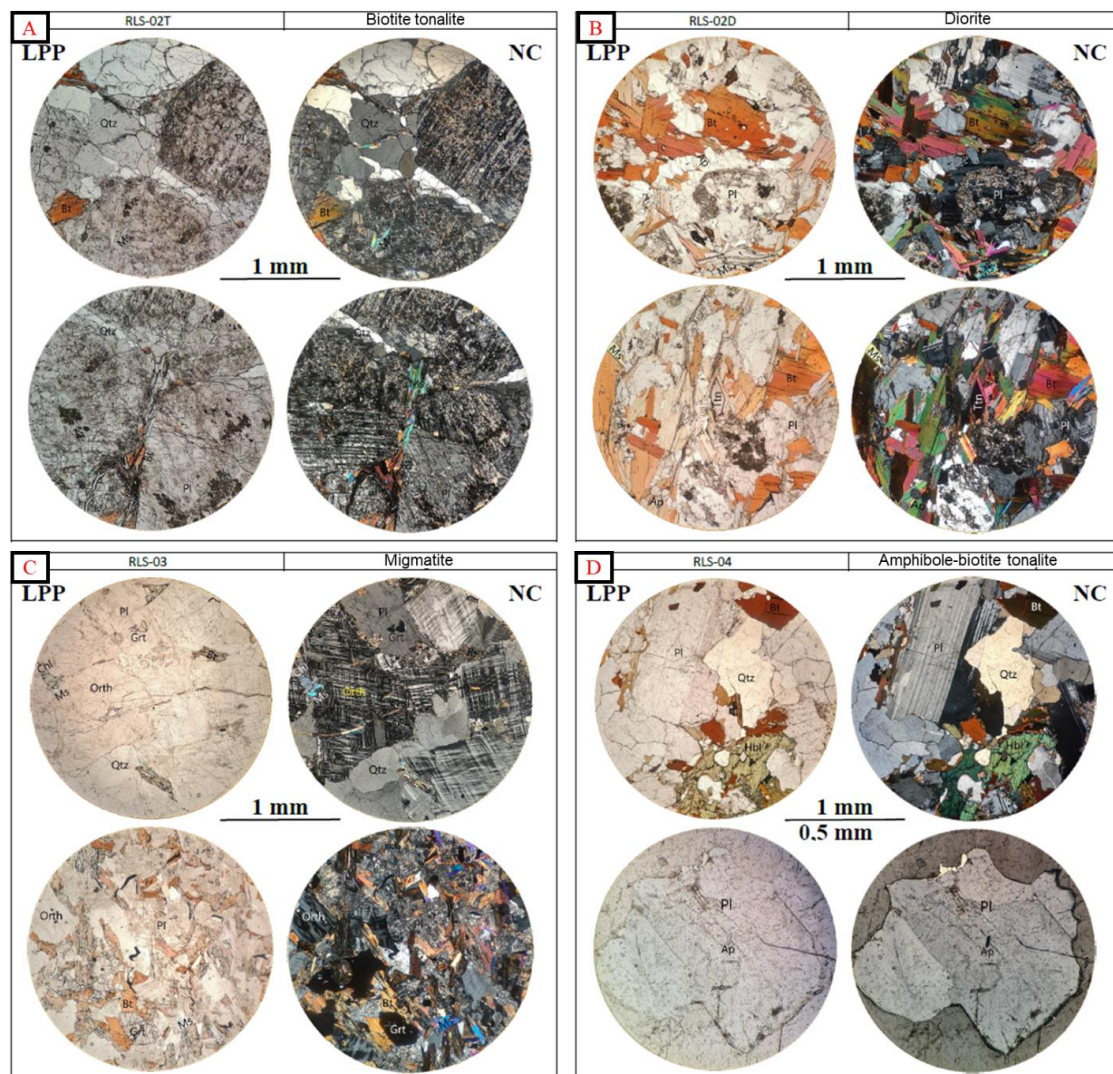


Fig. 2. Mineral descriptions (thin-sections). **(A)** Biotite tonalite. **(B)** Diorite. **(C)** Migmatite. **(D)** Amphibole-biotite tonalite.

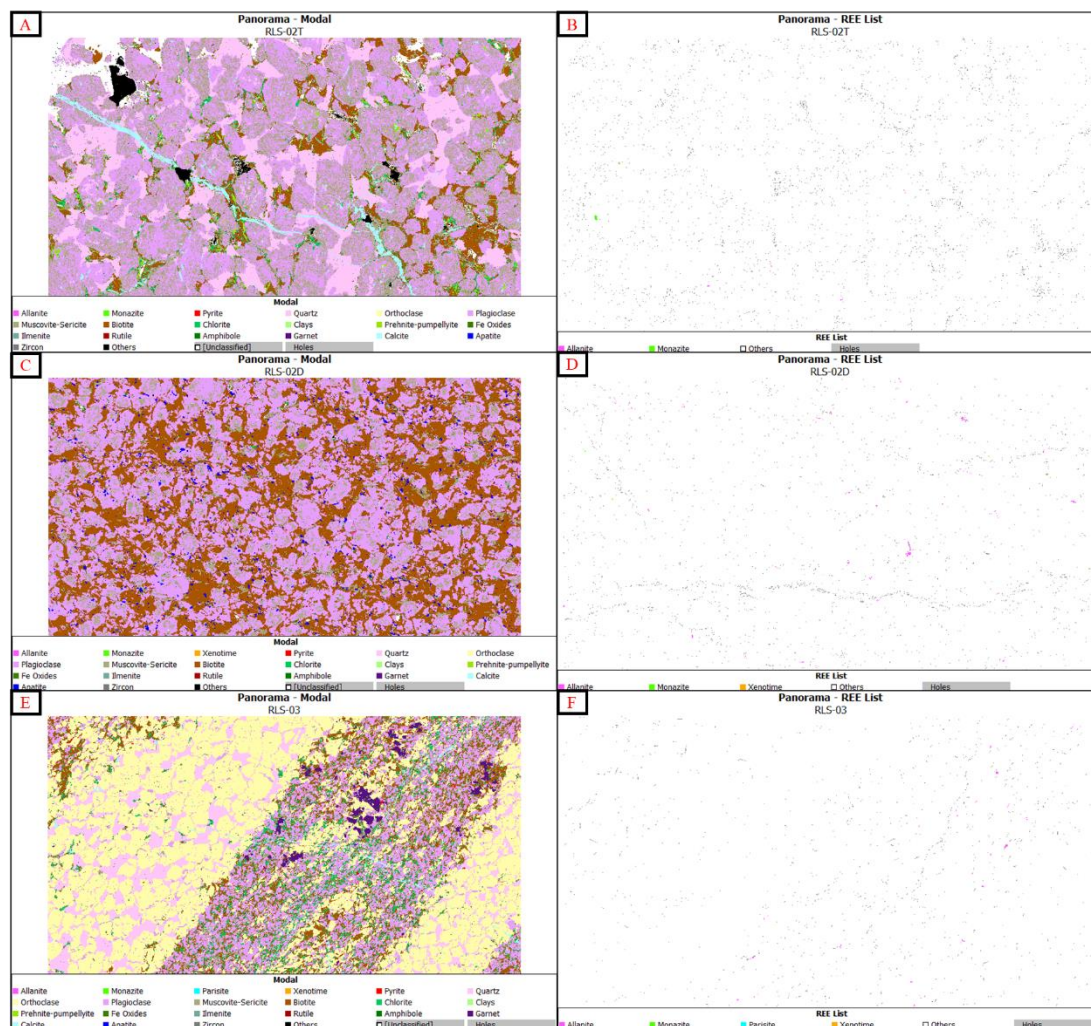


Fig. 3. TIMA-X (TESCAN Integrated Mineral Analyzer) analysis. **(A,B)** Biotite tonalite, **(C,D)** Diorite, **(E,F)** Migmatite.

It is assumed that the identified REE minerals are not necessarily the only REE-bearing minerals due to the equipment's resolution; that is, at an REE concentration of under 1% within a given mineral, said mineral cannot be identified as being REE-bearing. Furthermore, due to the overlap between energy peaks (similar to the pXRF problem), the search for REE-bearing minerals was focused on cerium, yttrium, and lanthanum.

5. Geomorphic framework

5.1. Evolution of pediments and regoliths

Pediments are flat and low-slope surfaces ($<11^\circ$) where several weathering and erosion processes have taken place and which connect high-slope zones (e.g., scarps) with sedimentation areas (Oberlander, 1997; Chardon et al. 2018). Pediments evolve directly upon the bedrock, and over time they can develop weathering profiles, that is, regoliths, whose evolution, depth, and preservation depend on the local geomorphic settings, which are controlled by climatic conditions, lithologies, and tectonics, among other factors (Cooke et al., 1993; Hall et al., 2008).

Based on field observations and investigations carried out by authors such as Sanematsu and Watanabe (2016) and Li et al. (2017), it is considered that the genesis of RH-REE deposits depend greatly on pediments' formation, evolution, and preservation processes. For instance, in temperate to sub-arid climatic zones, based on the Köppen-Geiger classification (e.g., Peel et al., 2007), the evolution process of pediments happens along the development of weathering profiles within the regolith column (Dohrenwend & Parsons, 2009; Chardon et al., 2018). It is during these supergene processes that REE transportation and adsorption take place. This must be accompanied by variations of geochemical signals formed mainly *in situ*.

5.2. Geomorphology of the study area

In the northern portion of the Nahuelbuta Range, south of the Biobío River, the field observations showed that regoliths that were developed upon local intrusive rocks could reach thicknesses of up to 60 meters. To better understand the formation of regoliths and their relation to pediments, a morphometric analysis was carried out. This was expected to identify vast surfaces belonging to preserved pediments where RH-REE deposits could have formed and evolved. On this matter, the Nahuelbuta Range shows low denudation rates during the Quaternary of ~ 0.032 mm/year (Schaller et al., 2018), which

are in disequilibrium with the exhumation rates reported for the same period of >0.2 mm/year (Glodny et al., 2007; Cubas et al., 2013). Since other authors have found that a quasi-equilibrium between denudation and exhumation rates is required for the formation of RH-REE deposits (Li et al., 2019), it is inferred that, during the Quaternary, these quasi-equilibrium conditions were met; however, these conditions have not been studied well enough in the local study area (which does show evidence of an ongoing erosion period, as discussed later) to confirm this inference.

5.3. Regolith profile

The regolith and soil profiles have developed from the weathering of different lithologies. Several photographs were taken during the exploration campaign (Fig. 4), in which can be observed, for example, the contacts of the regolith's horizons, and the formation of secondary minerals (kaolinite and Fe-Mn oxides). It is also interesting to remark that the coexistence of different lithologies is sometimes recognizable to the naked eye in the saprolite, where relict textures remain.

Two soil profiles are described within the study area. On one hand, there is the case of highly preserved regoliths (Fig. 5A), where exchangeable-REE mineralization occurs exactly along the contact between the pedolith and saprolite. On the other hand, some regoliths show evidence of higher local erosion rates (Fig. 5B), where the original pedolith was removed; here, the upper layers correspond to a thinner newly formed pedolith with an important concentration of exchangeable REE.

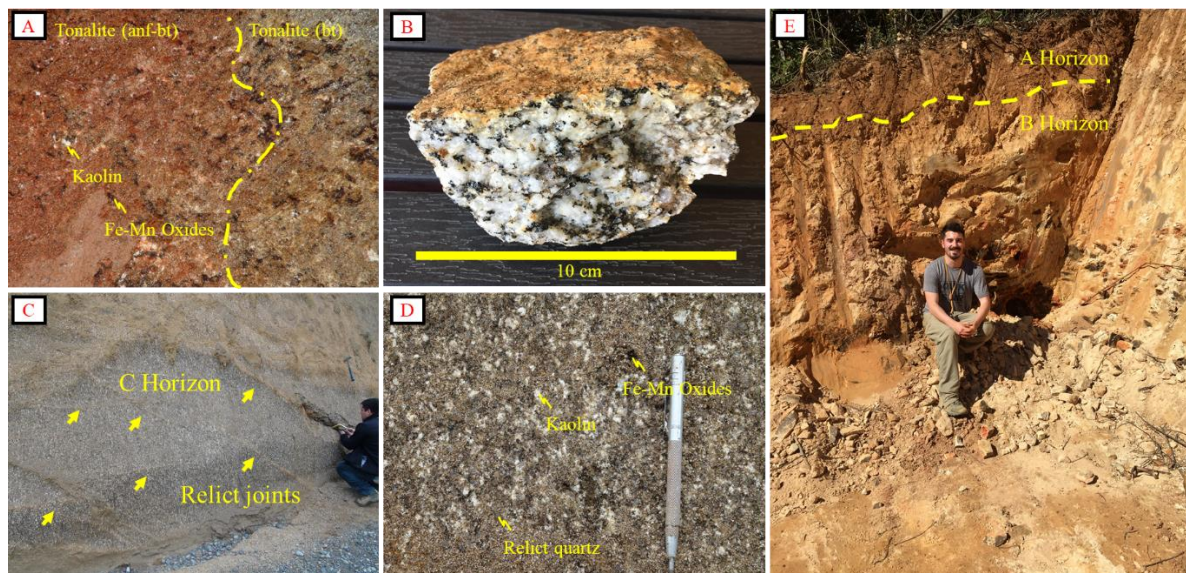


Fig. 4. Photographs of regolith and soil profiles acquired in field. **(A)** Saprolite with relict texture: secondary minerals, such as kaolinite and Fe-Mn oxides, are observable, and a lithological contact between the two tonalitic units is also mapped. **(B)** Amphibole-biotite tonalite rock sample. **(C)** Saprolite with relict joints. **(D)** Saprolite developed upon the biotite tonalite. **(E)** Upper pedolith and its contact between the A and B horizons.

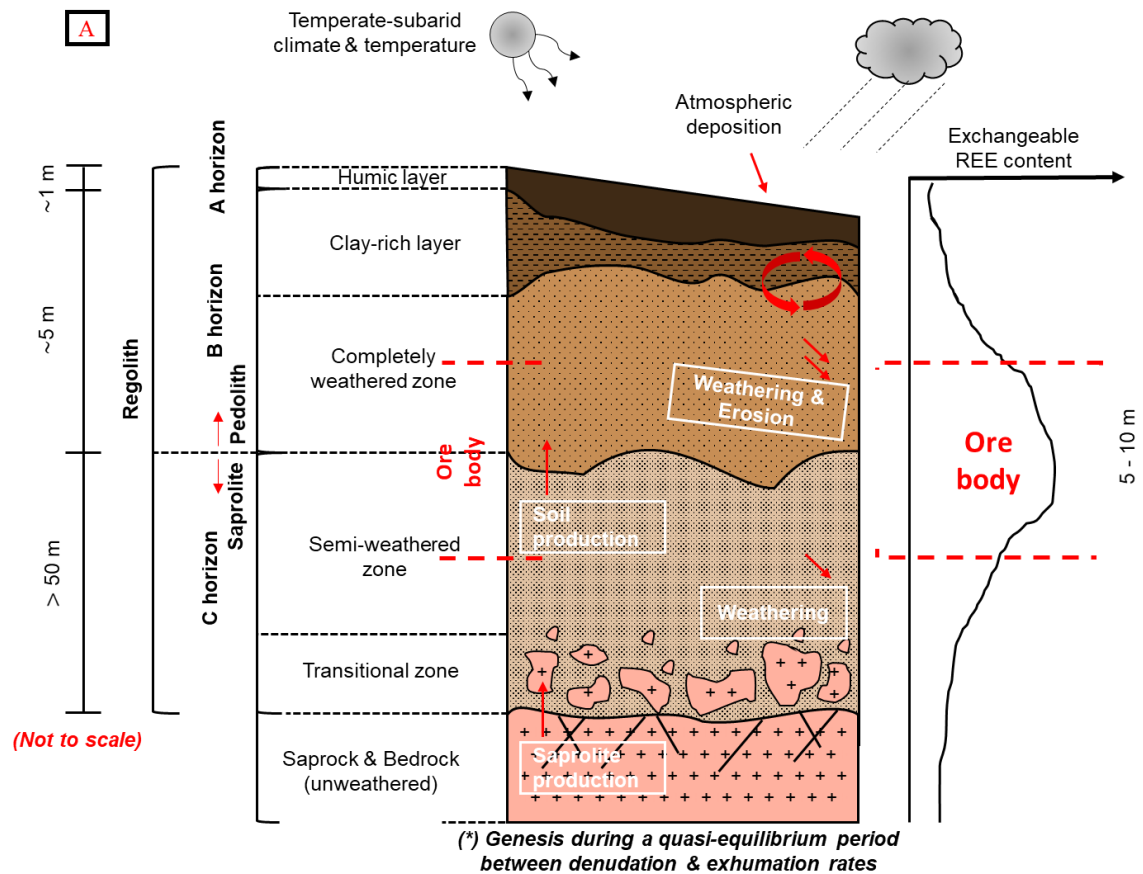


Fig. 5(A). Preserved regoliths. In these, the mineralization occurs near the contact zone of the pedolith and saprolite. In this case, the exhumation and denudation rates are in quasi-equilibrium. (Adapted to the observations made during fieldwork and from the figures and information of Sanematsu and Watanabe, 2016; Schaller et al., 2018; and Li et al., 2019.)

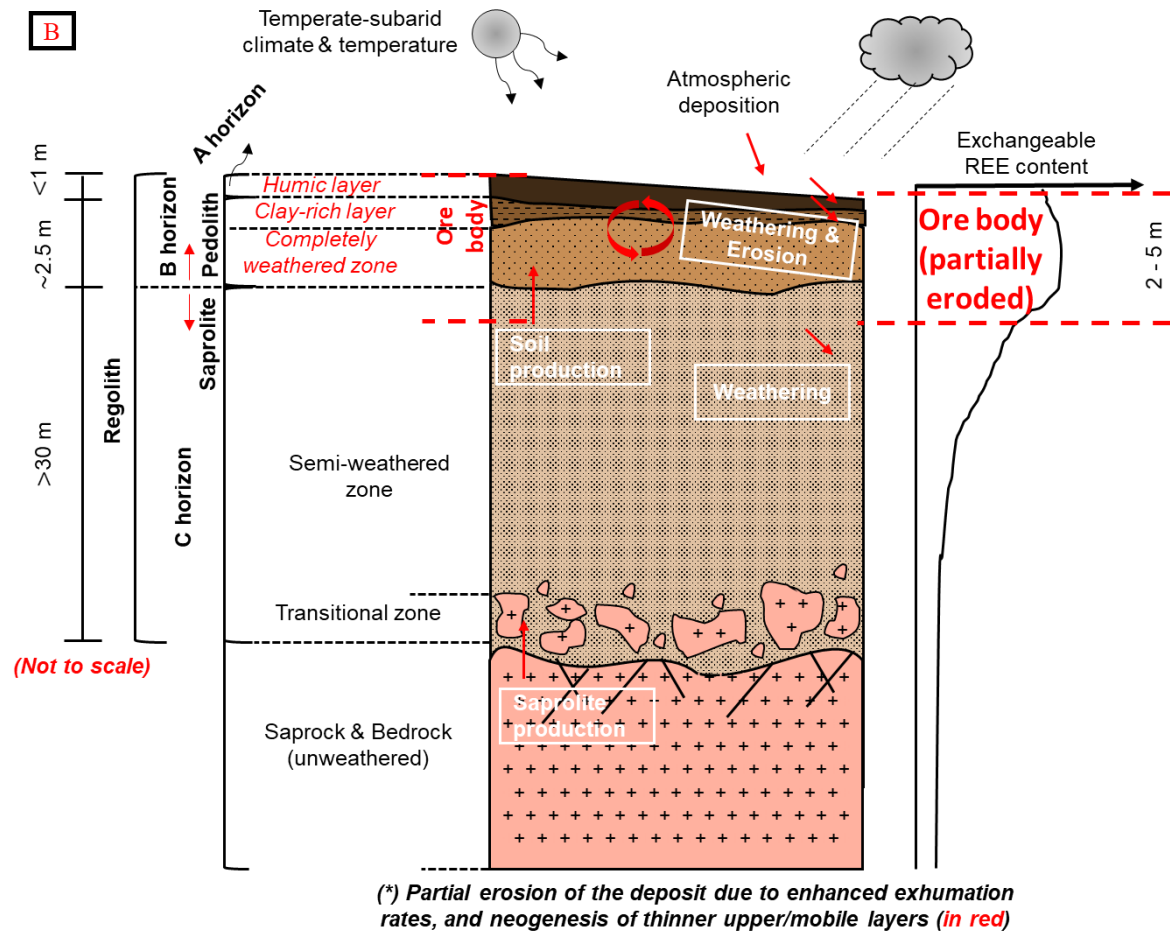
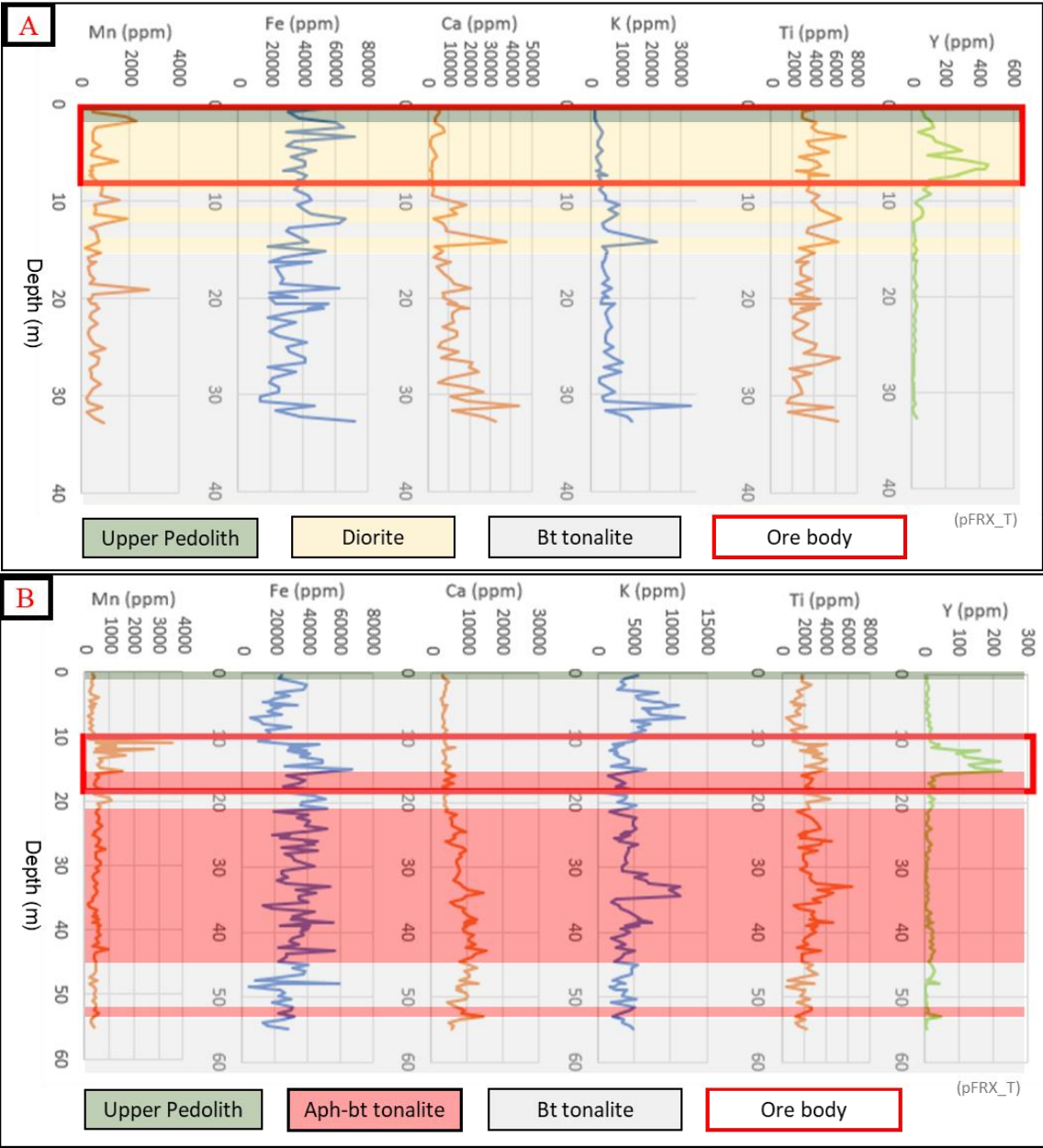


Fig. 5(B). Partially eroded regoliths. In these, the mineralization outcrops at the surface due to enhanced erosion rates. In this case, the exhumation and denudation rates are in disequilibrium. Neogenesis of the upper layers (adapted to the observations made during fieldwork and from the figures and information of Sanematsu and Watanabe, 2016; Schaller et al., 2018; and Li et al., 2019).

6. Geochemical analysis

6.1. Major elements

The information from three drillholes, which were analyzed punctually every 30 cm with pXRF, was used to describe the total rock behavior of the regolith. The obtained data (Fig. 6) show the evolution of major elements across the soil profile and their relationship to yttrium concentration, which encompass the accumulation zone of exchangeable REE.



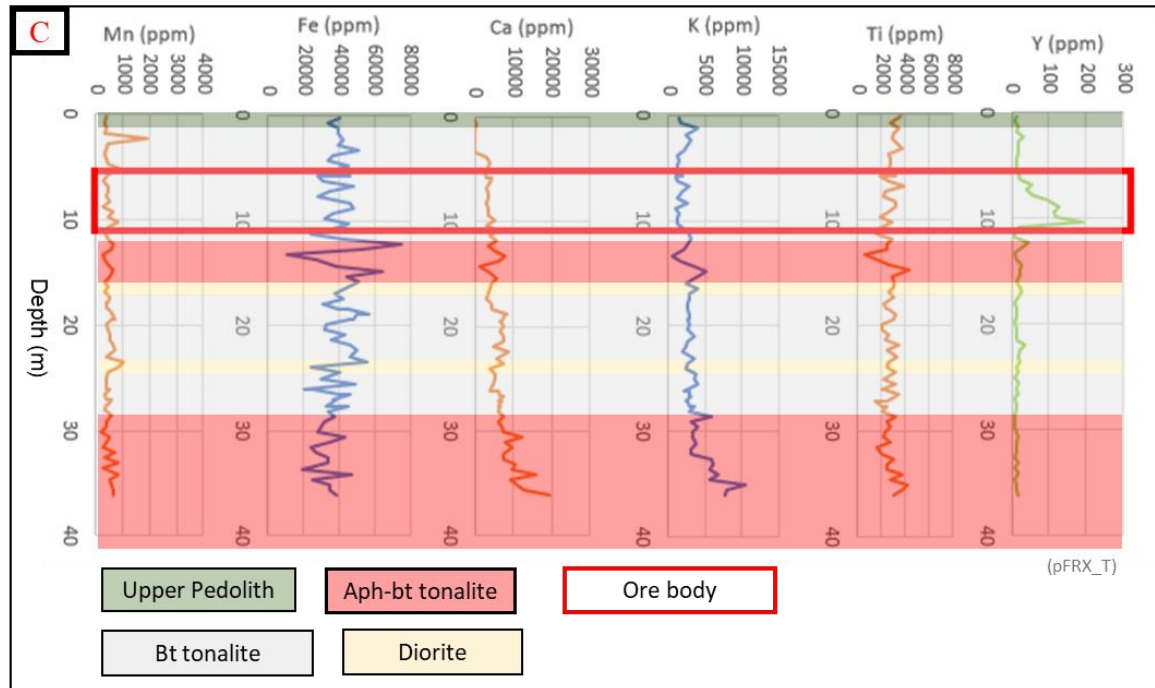


Fig 6. Evolution of major elements and yttrium across the soil profiles of three drillholes obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) analysis. The red box shows the actual location and depth of the deposit (taken from the exchangeable ICP-MS analysis), which normally coincides with the pXRF-reported yttrium concentration. pXRF_T: pXRF (total fraction).

6.2. Geochemical results from drillholes

Fig. 7 shows the average chondrite-normalized REE concentration (exchangeable-REE fraction) of every hole drilled in the area where the amphibole-biotite tonalite predominates. As reference, the rock's geochemical profile (from ICP-MS analysis, total fraction) is also included, which has an REE concentration of 133 ppm. These averages include both barren and mineralized sectors and permit the geochemical characterization of the developed soils. Based on these data, it can be proposed that the geochemical profiles of these soils present a certain heritability from the rock's profile. This is particularly suggested by the peaks of some elements, for example, europium, gadolinium, and praseodymium.

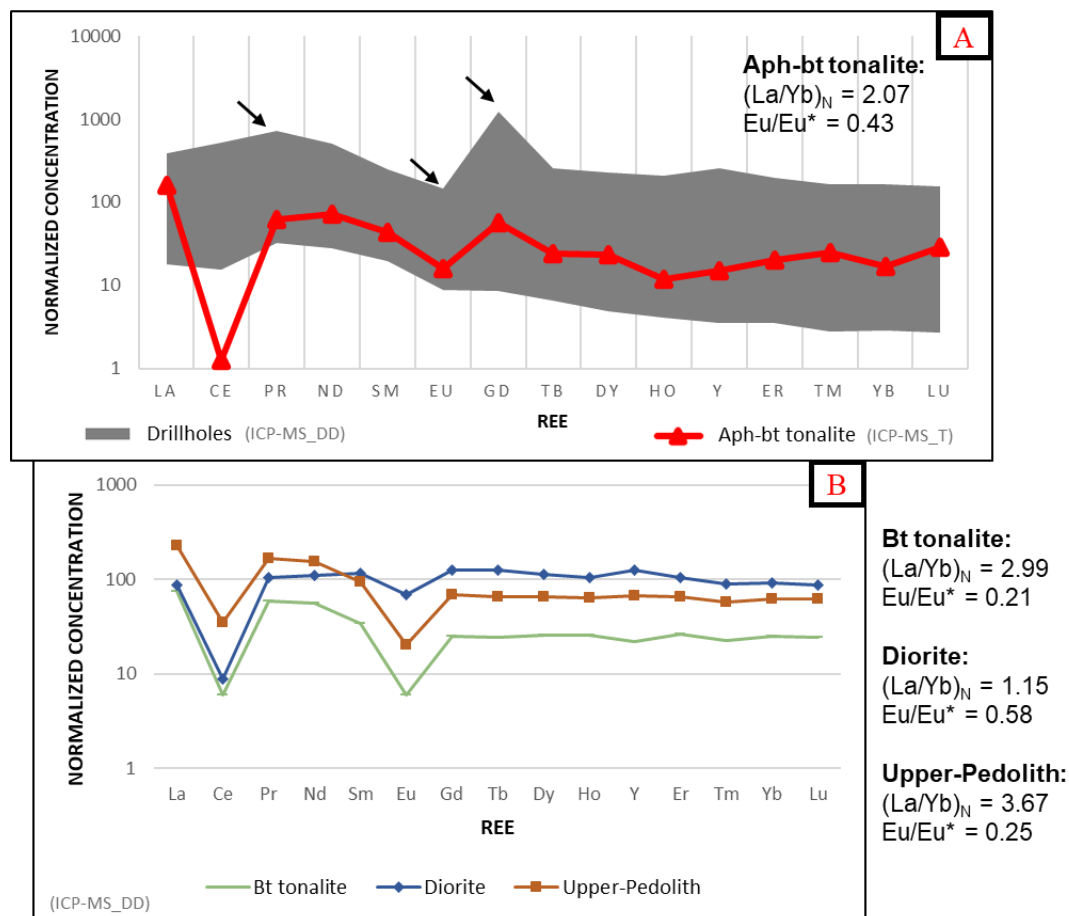


Fig. 7. (A) Chondrite-normalized REE concentrations of every drillhole sample. The geochemical profile of the amphibole-biotite tonalite is shown in red (ICP-MS, total fraction). The gray data (ICP-MS, exchangeable-REE fraction) show the meter-by-meter distribution pattern of every drillhole: highly-leached ones (below the rock profile) and slightly anomalous and accumulation zones (above the rock profile). **(B)** The geochemical profile of regoliths developed upon a predominance of other lithologies (biotite tonalite and diorite) as well as one example of a mineralized upper pedolith. ICP-MS_DD: ICP-MS (exchangeable fraction). ICP-MS_T: ICP-MS (total fraction).

The evolution of several geochemical ratios across preserved and partially eroded regoliths is presented in Fig. 8 and Fig. 9, respectively. It is shown that LREE predominate in shallow sections of the regolith; this can be proven by checking the

evolution of $(\text{La/Yb})_N$ and how this ratio progressively decreases towards deeper zones (6–2). Furthermore, in partially eroded regoliths, this behavior of this ratio is very similar, although it begins with lower values, possibly due to local erosion.

On the other hand, $(\text{Gd/Yb})_N$ and the europium anomaly $(\text{Eu/Eu})^*$ have a fairly erratic evolution within the regolith, although the latter has a relatively narrow range of 0.4–0.6, whereas the first one has values which evolve erratically (from ~ 1 to >20). Other ratios, such as $(\text{La/Sm})_N$ and $(\text{La/Gd})_N$, also decrease gradually towards the bedrock; this proves that lanthanum prevails among higher LREE (sometimes grouped under a third group, MREE). $(\text{Y/Ho})_N$ remains relatively constant within the regoliths. Finally, among preserved regoliths, the cerium anomaly (Ce/Ce^*) has a rising trend with increasing depth but remains as a negative anomaly (i.e., $\text{Ce/Ce}^* < 1$) down to a depth of 10 meters.

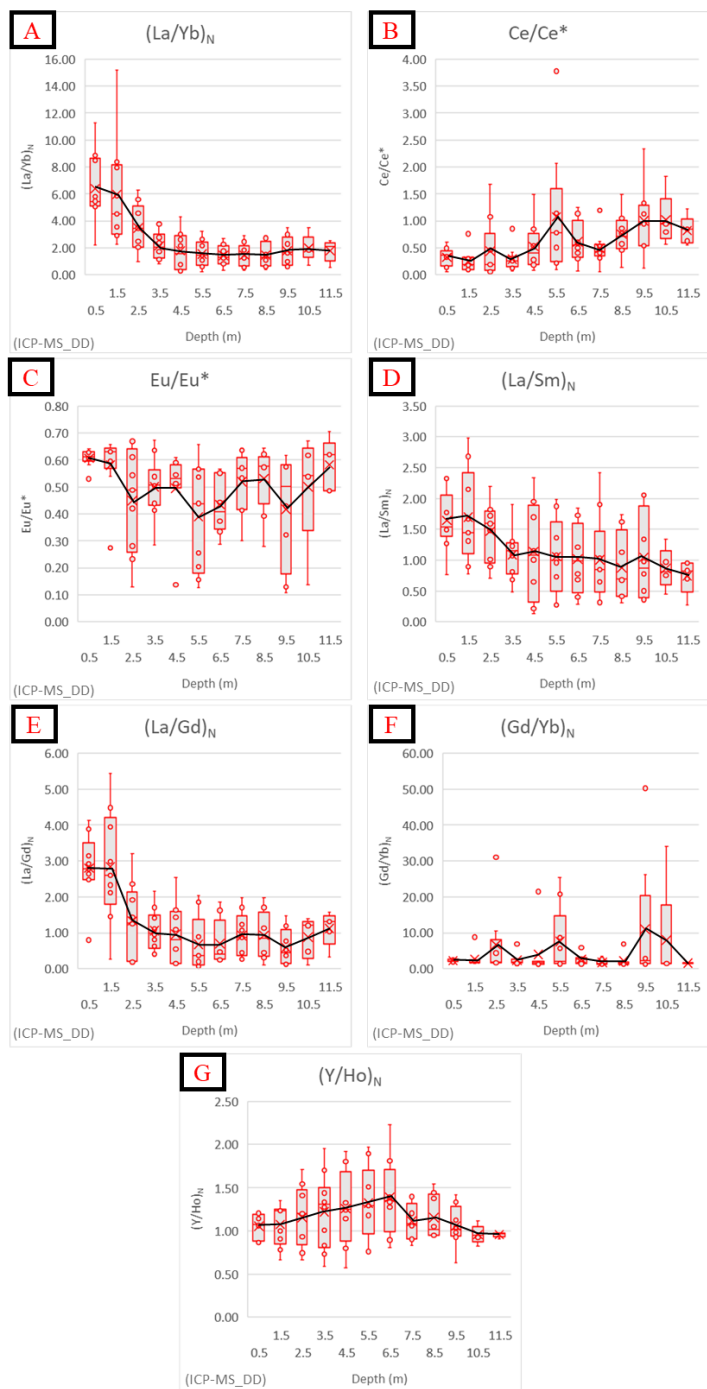


Fig. 8. Evolution of geochemical ratios across the regolith profile. This figure considers only preserved regoliths. Each boxplot contains a curve that joins the means. ICP-MS_DD: ICP-MS (exchangeable fraction).

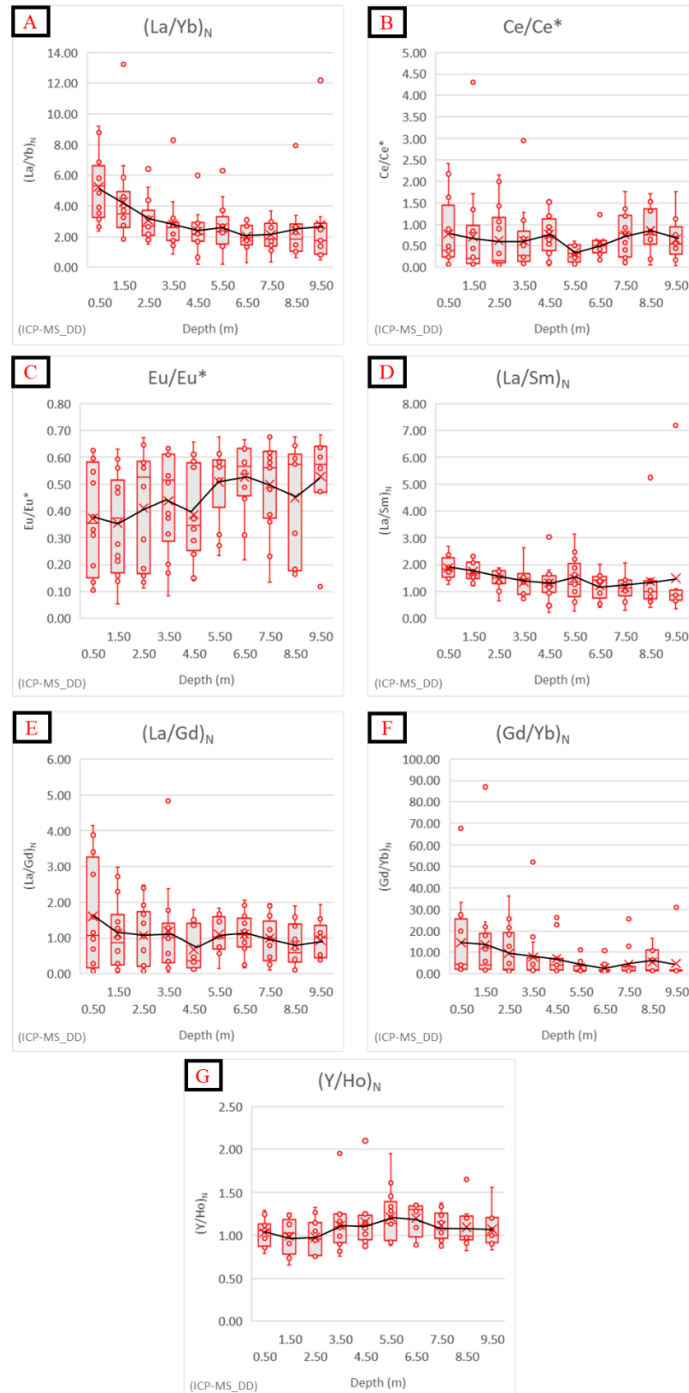


Fig. 9. Evolution of geochemical ratios across the regolith profile. This figure considers only partially eroded regoliths. Each boxplot contains a curve that joins the means. ICP-MS_DD: ICP-MS (exchangeable fraction).

6.3. Behavior among geochemical ratios

The behavior among all the studied geochemical ratios was compared by computing a simple correlation matrix (Table 2). The following three high correlations were found:

- 1) Ce/Ce^* vs $(\text{Gd/Yb})_N$
- 2) Ce/Ce^* vs Eu/Eu^*
- 3) Eu/Eu^* vs $(\text{Gd/Yb})_N$

	LREE	HREE	$(\text{La/Yb})_N$	Eu/Eu^*	Ce/Ce^*	$(\text{La/Sm})_N$	$(\text{La/Gd})_N$	$(\text{Gd/Yb})_N$	$(\text{Y/Ho})_N$
LREE	1.00								
HREE	0.65	1.00							
$(\text{La/Yb})_N$	0.00	0.05	1.00						
Eu/Eu^*	0.47	0.25	0.01	1.00					
Ce/Ce^*	0.13	0.02	0.05	0.25	1.00				
$(\text{La/Sm})_N$	0.07	0.01	0.40	0.08	0.05	1.00			
$(\text{La/Gd})_N$	0.12	0.14	0.54	0.40	0.20	0.10	1.00		
$(\text{Gd/Yb})_N$	0.31	0.07	0.00	0.51	0.52	0.06	0.13	1.00	
$(\text{Y/Ho})_N$	0.00	0.05	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	1.00

Table 2. Correlation matrix among geochemical ratios and LREE and HREE concentrations. The correlations correspond to Pearson's determination coefficient or R^2 . These statistical approximations are reevaluated later on a case-by-case basis.

The specific behavior of the three pairs of geochemical ratios is shown in Fig. 10. As $(\text{Gd/Yb})_N$ represents the fractionation of gadolinium compared to HREE, it is deduced that, at a larger cerium anomaly (Ce/Ce^*) , due to supergene processes, this fractionation increases linearly, while the europium anomaly (Eu/Eu^*) decreases exponentially. $(\text{Gd/Yb})_N$ and Eu/Eu^* , on the other hand, are negatively correlated with each other.

To understand if these correlations are local or regional, some geochemical analyses of another RH-REE deposit located 100 km north of the study area (Penco City; see Fig. 1) were plotted alongside the geochemical analyses from the Nahuelbuta Range performed in this article. The deposits located in Penco possess a higher HREE proportion—and thus a lower $(\text{La/Yb})_N$ ratio—and their main lithology is a garnet granite unit (Dold et al., 2016). As shown in Fig. 10, the three pairs of ratios do not behave the same in

Penco; therefore, it is considered that the results presented in this study for the Nahuelbuta Range are a particularity within this tonalite-dominated area.

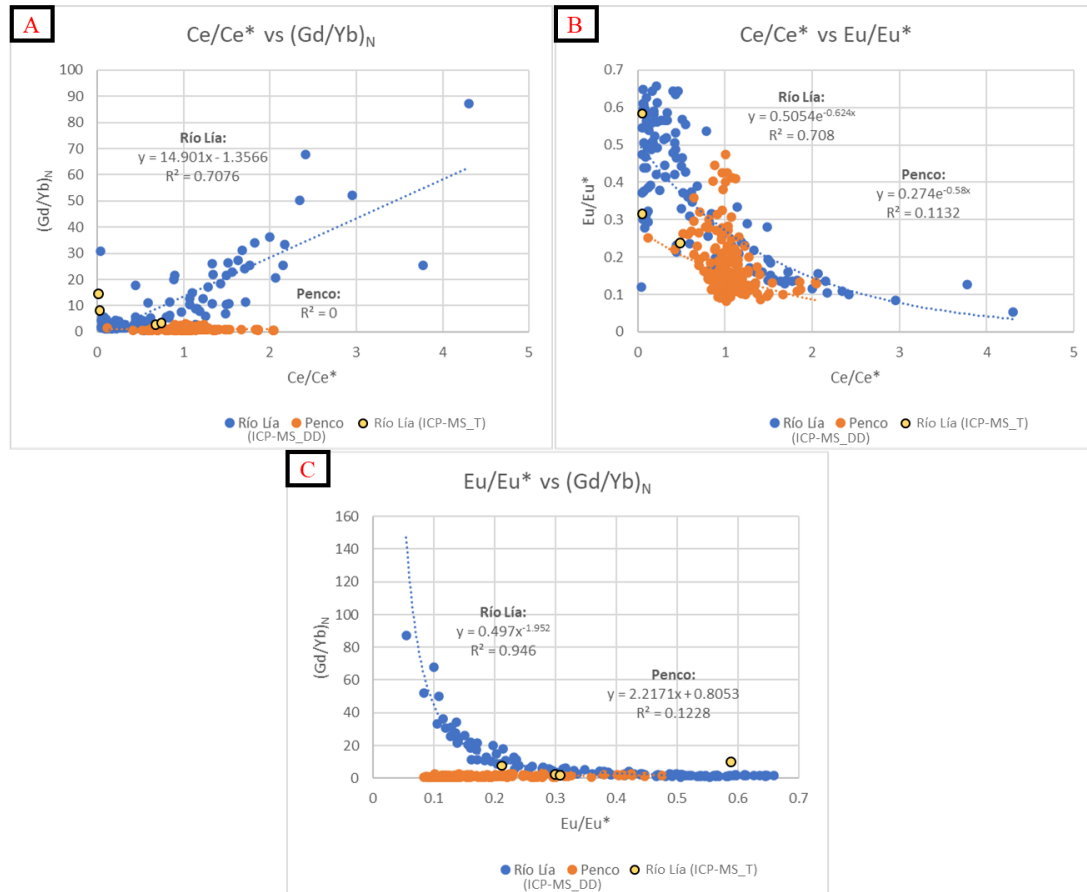


Fig. 10. Behavior of Ce/Ce^* , $(Gd/Yb)_N$, and Eu/Eu^* for the exchangeable-REE fraction in the Lía River and Penco City. Orange dots represent the results of exchangeable-REE analyses of an RH-REE deposit in Penco. Blue dots represent the results of exchangeable-REE analyses of an RH-REE deposit in the Lía River. Yellow dots represent the results of the total fraction analyses of REE in the Lía River. ICP-MS_DD: ICP-MS (exchangeable fraction). ICP-MS_T: ICP-MS (total fraction).

Given the particular geochemical behavior of the soils within the study area, three geochemical ratios are proposed:

$$\text{Praseodymium anomaly: } Pr/Pr^* = \frac{Pr_N}{(La_N * Nd_N)^{0.5}}$$

$$\text{Neodymium anomaly: } Nd/Nd^* = \frac{Nd_N}{(Pr_N * Sm_N)^{0.5}}$$

$$\text{Gadolinium anomaly: } Gd/Gd^* = \frac{Gd_N}{(Sm_N * Tb_N)^{0.5}}$$

The use of these ratios is intended to quantify the relative and normalized increase of the exchangeable concentrations of praseodymium, neodymium, and gadolinium versus the other REE, since these three elements showed peaks in mineralized zones (Fig. 7). The calculation of these proposed ratios is analogous to the calculation of the cerium and europium anomalies. Thus, the calculation considers the normalized concentration of each neighboring element (according to the atomic number). Cerium and europium were ignored for these calculations because of their specific geochemical behaviors within the regolith, which are different compared to the other REE

In order to identify potential geochemical signals within the halos of the local RH-REE deposit which could later be used as proxies for geochemical exploration, the variation of these proposed ratios was studied along the drillholes. For this, the following different categories are used:

1. Upper pedolith (leached or weakly mineralized zone).
2. Mineralization (main economic accumulation zone of exchangeable REE).
3. Lower saprolite (barren or weakly mineralized zone).
4. Exposed mineralization (main economic accumulation zone of exchangeable REE).

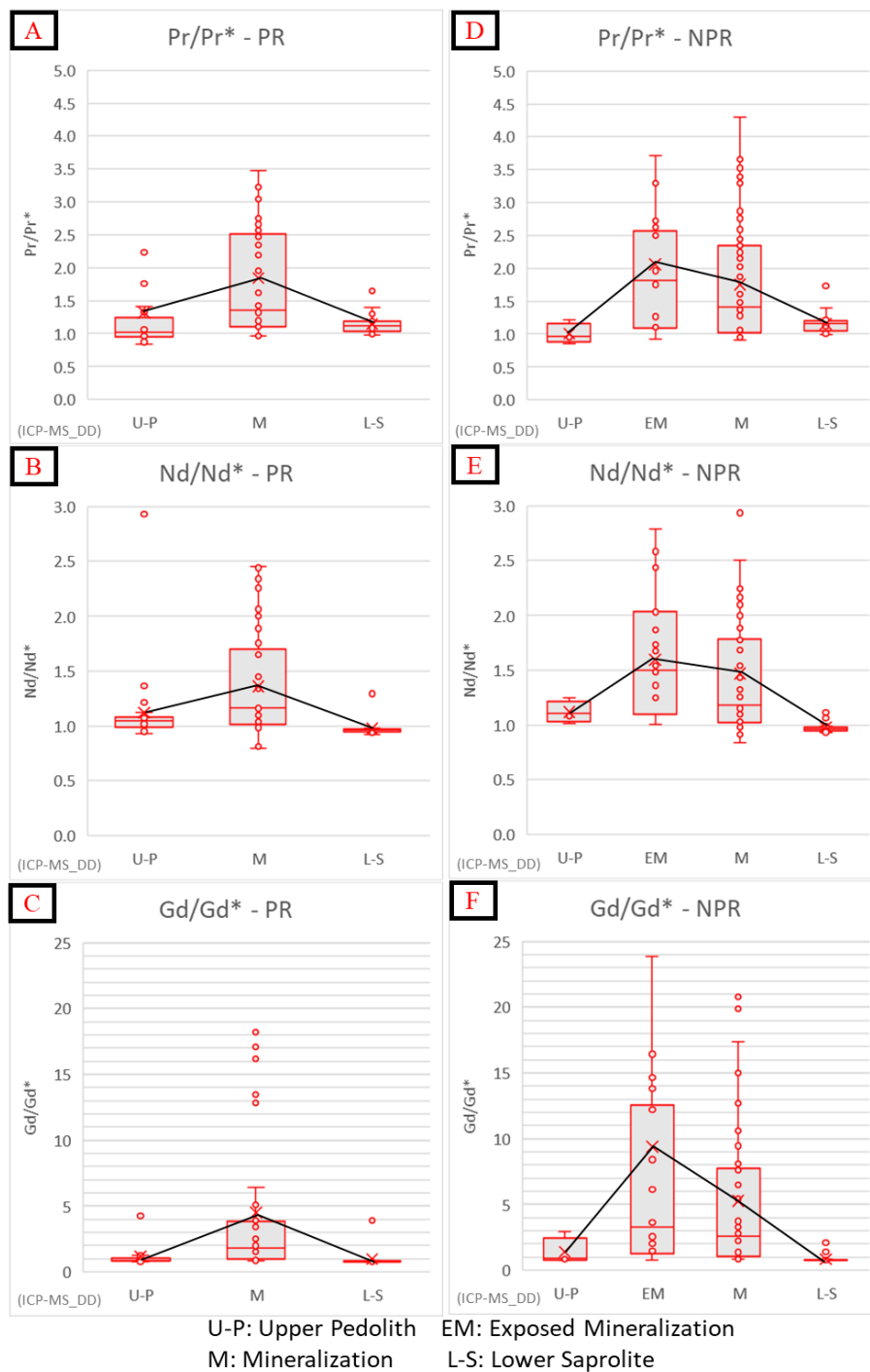


Fig. 11. Behavior of the proposed geochemical ratios in different zones of the RH-REE deposit. PR: Preserved regolith. NPR: Non-preserved or partially eroded regolith. Each boxplot contains a curve that joins the means. ICP-MS_DD: ICP-MS (exchangeable fraction).

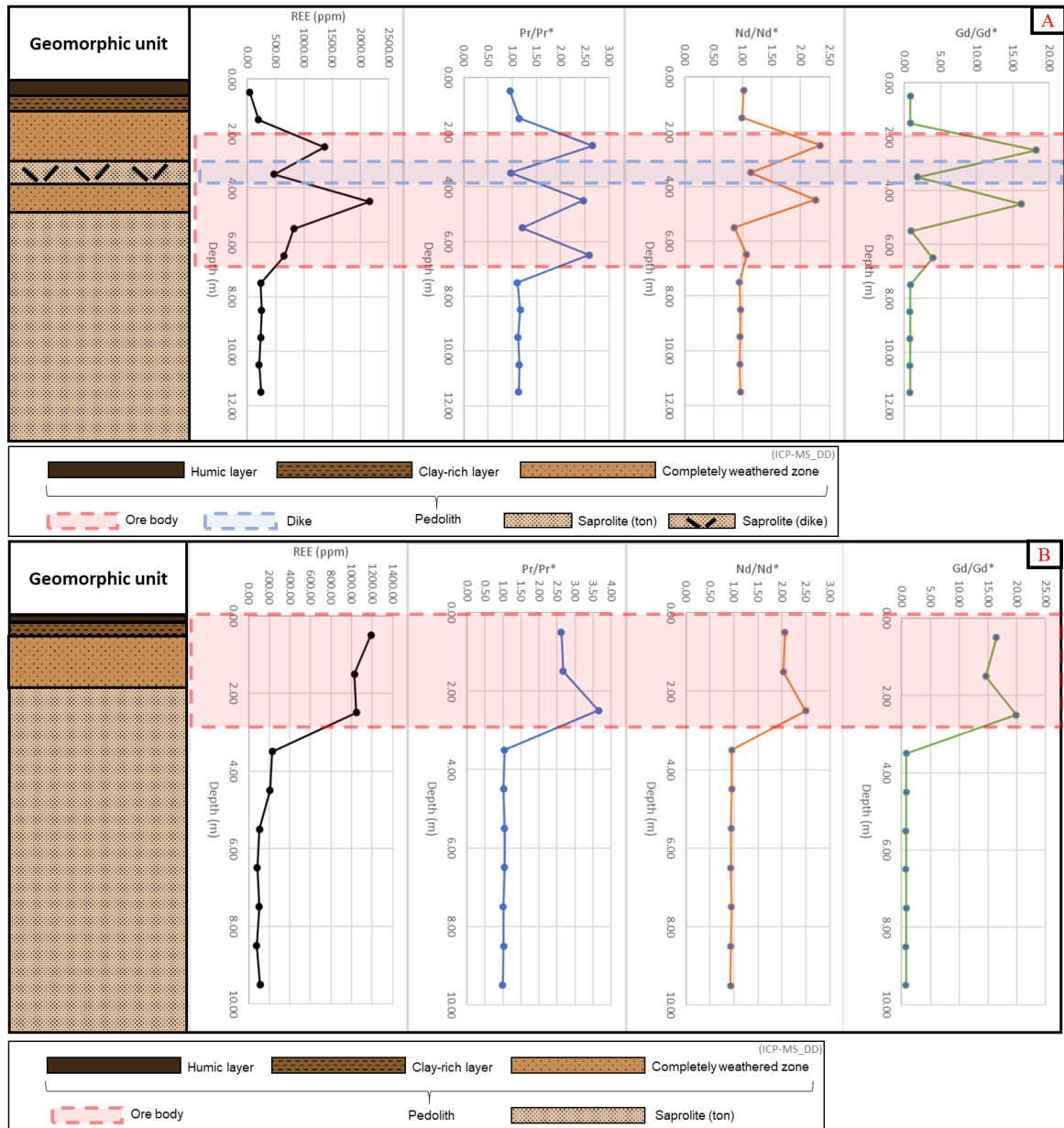


Fig. 12. Examples of the behavior of the proposed geochemical ratios along two drillholes. **(A)** Example along a preserved regolith; at a depth of 3.5 meters (blue box), both the exchangeable-REE concentration and the geochemical ratios leave the tendency, possibly due to the presence of a local dike. **(B)** Example along a partially eroded regolith; the stabilization of the geochemical ratios occurs at the same values as in part (A). ICP-MS_DD: ICP-MS (exchangeable fraction).

Fig. 11 shows the statistical behavior of the proposed geochemical ratios in each section of the regoliths, for both preserved and partially eroded regoliths. Moreover, in Fig. 12, these behaviors are shown along actual drillholes.

The gadolinium anomaly (Gd/Gd^*) is the geochemical ratio which showed the highest increase within mineralized zones. For preserved regoliths, this ratio reaches a mean value of 5, although some anomalous values lower the median to a value of 2. Despite these particularities, the mineralized zone is well distinguishable from the barren upper pedolith and lower saprolite, which have an average value of 1 with very little deviation, as shown in the boxplot in Fig. 11.

For shallow mineralizations—that is, where the regolith is partially eroded and the upper pedolith has an economic exchangeable-REE concentration—there is a great increase in Gd/Gd^* within the accumulation zone of adsorbed REE. Within these regoliths, this ratio reaches an average value of 10 in exposed mineralizations (and, again, reaches an average value of 5 in deeper mineralizations), although, once again, various anomalous values decrease its median to a value near 4. Nonetheless, it is still possible to clearly differentiate between the mineralized zone of the upper pedolith and the barren zone corresponding to the lower saprolite (whose values are the same as those of the lower saprolite of the preserved regoliths).

The neodymium (Nd/Nd^*) and praseodymium (Pr/Pr^*) anomalies have a similar behavior as Gd/Gd^* , although they are more attenuated. Pr/Pr^* averages 1–1.5 among barren zones and 2 in the mineralization zone; however, due to erratic values, the median of its mineralized zone (except for exposed mineralizations) is not clearly distinguishable from that of barren or leached zones of the soil column. The same was observed for Nd/Nd^* .

7. Analytic conciliation: Approximation for an RH-REE-deposit model

7.1. Geomorphic evolution and regolith preservation

For the study area, a DEM (Fig. 13A) was generated with a 12.5 meter resolution to identify areas with preserved paleosurfaces. Afterwards, a slope map (Fig. 13B) and roughness map (Fig. 13C) were computed. From these results, it was possible to obtain a surface classification model (SCM) map (Fig. 13D), as explained in the methodology. Furthermore, a magnification showing the sampling area where the swath profiles were generated is shown (Fig. 13E).

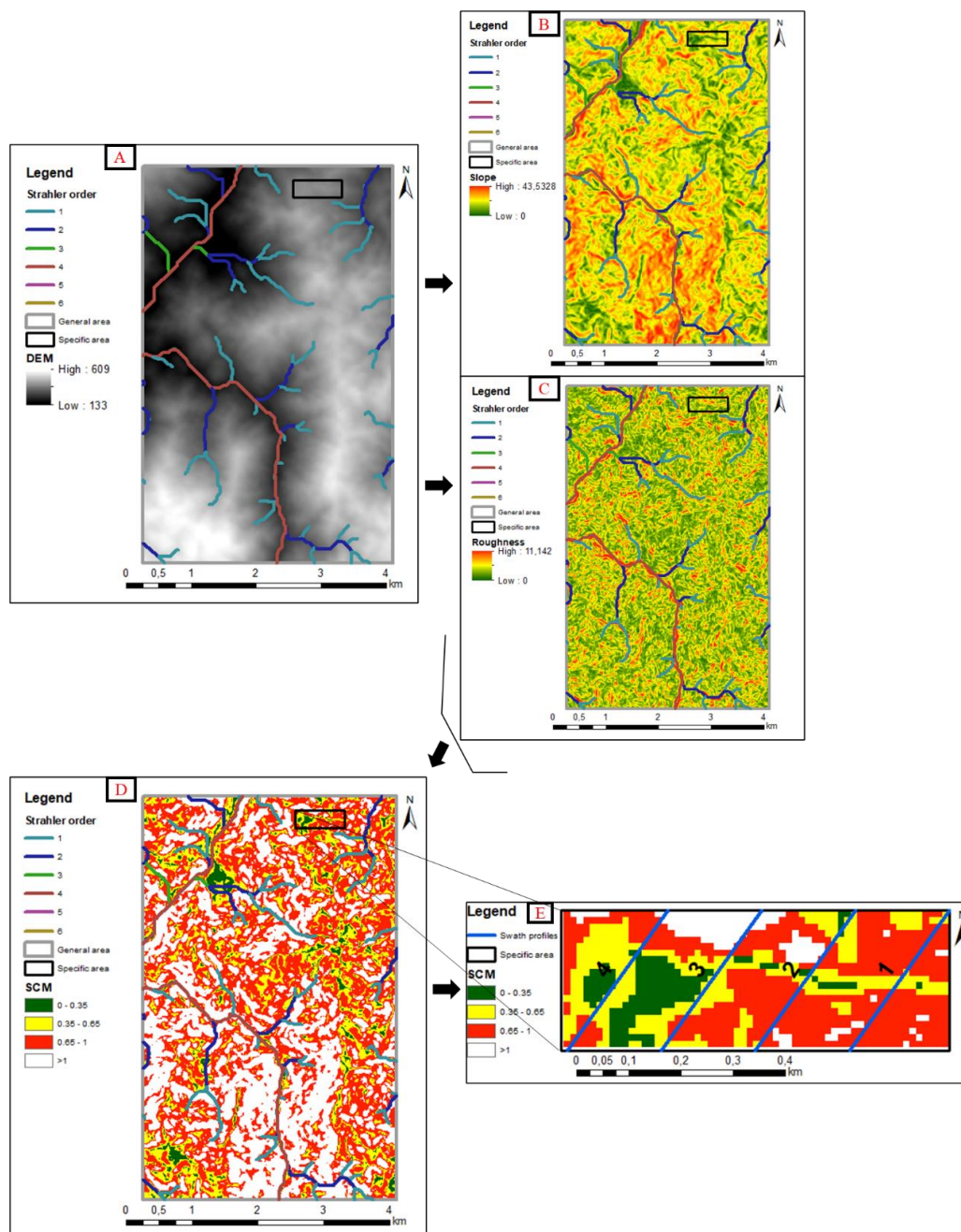


Fig. 13. Results of the morphometric analysis. **(A)** DEM (12.5 meter resolution). **(B)** Slope map. **(C)** Roughness map. **(D)** Normalized SCM map. **(E)** Magnification of the normalized SCM map and swath profiles within the sampling/specific area. The maps also include the drainage system (Strahler method). Coordinates are omitted due to confidentiality reasons.

As shown in the SCM map (Fig. 13D,E), the sampling area where the drillholes were bored is indeed placed upon a preferential zone with SCM values <0.35 . Besides, there are other sectors of interest within the larger study area since these correspond to vast surfaces with SCM values <0.35 ; these could be interesting future targets for RH-REE exploration, although other prerequisites should also be met. As for the northwestern zone, despite the high preservation level of its paleosurfaces, it is not considered a relevant target because the soils there were developed upon a metamorphic unit—the metapelite—which is not REE-anomalous and does not generate deep regoliths.

The swath profiles (Fig. 13E) were transected sub-perpendicularly to the course of the Biobío River, and their topographic characteristics that were used for evaluation are shown in the following figure (Fig. 14). These include the following: maximum, minimum, and average elevation curves (Max, Min, and Mean, respectively). In the evaluated swath profiles (Figs 13E and F14), a well preserved pediplain is identifiable between distances of 380 and 400 meters. Besides, all the curves show a similar behavior, that is, a low local relief (locally even 10 m).

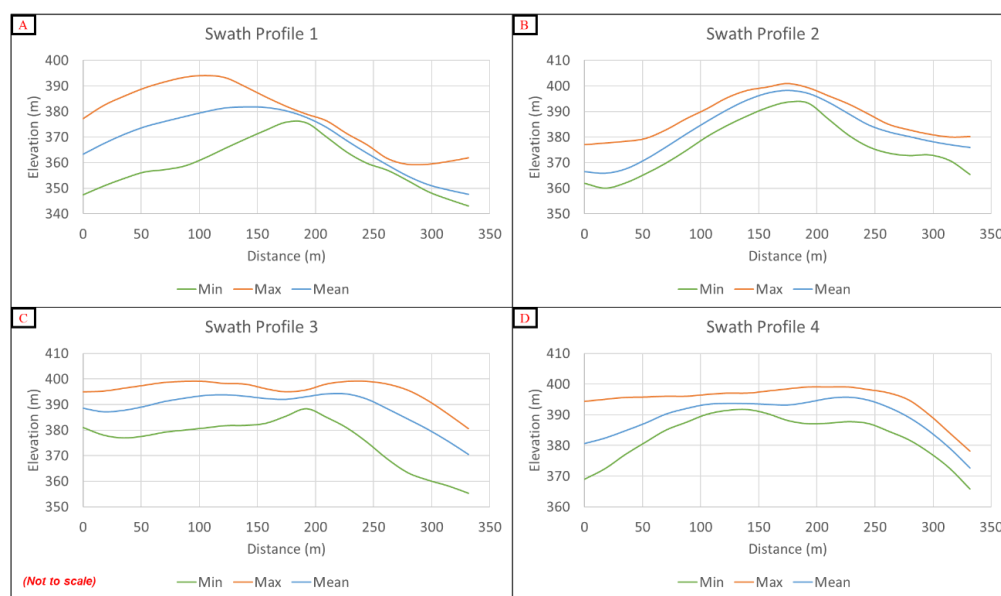


Fig. 14. Swath profiles evaluated within the specific study area (their transects are shown in Fig. 13E).

When analyzing swath profiles, the maximum curve is usually a good indicator of the characteristics of the original locally placed pediment or terrace (e.g., height, inclination along the evaluated orientation, etc.). The minimum curve shows incisions within the area generated by fluvial effects and the local erosion of the pediment. The average or mean curve indicates the general degree of preservation and the topographic trend of the pediment. Furthermore, a low difference between the maximum and minimum curves (known as local relief) implies a rare occurrence of geographic accidents within the transect's influence area.

7.2. 3D models: Geomorphology and Geochemistry

To reconcile the information from drillholes and superficial samples, the geomorphic categorization (3D model; Fig. 15) was simplified to four units: upper pedolith, middle regolith (lower pedolith and upper saprolite), transition, and bedrock. This model reveals outcropping lower pedolith and a subsequent outcropping of the middle regolith. This could be a consequence of locally enhanced erosion rates and the evolution of the drainage system.

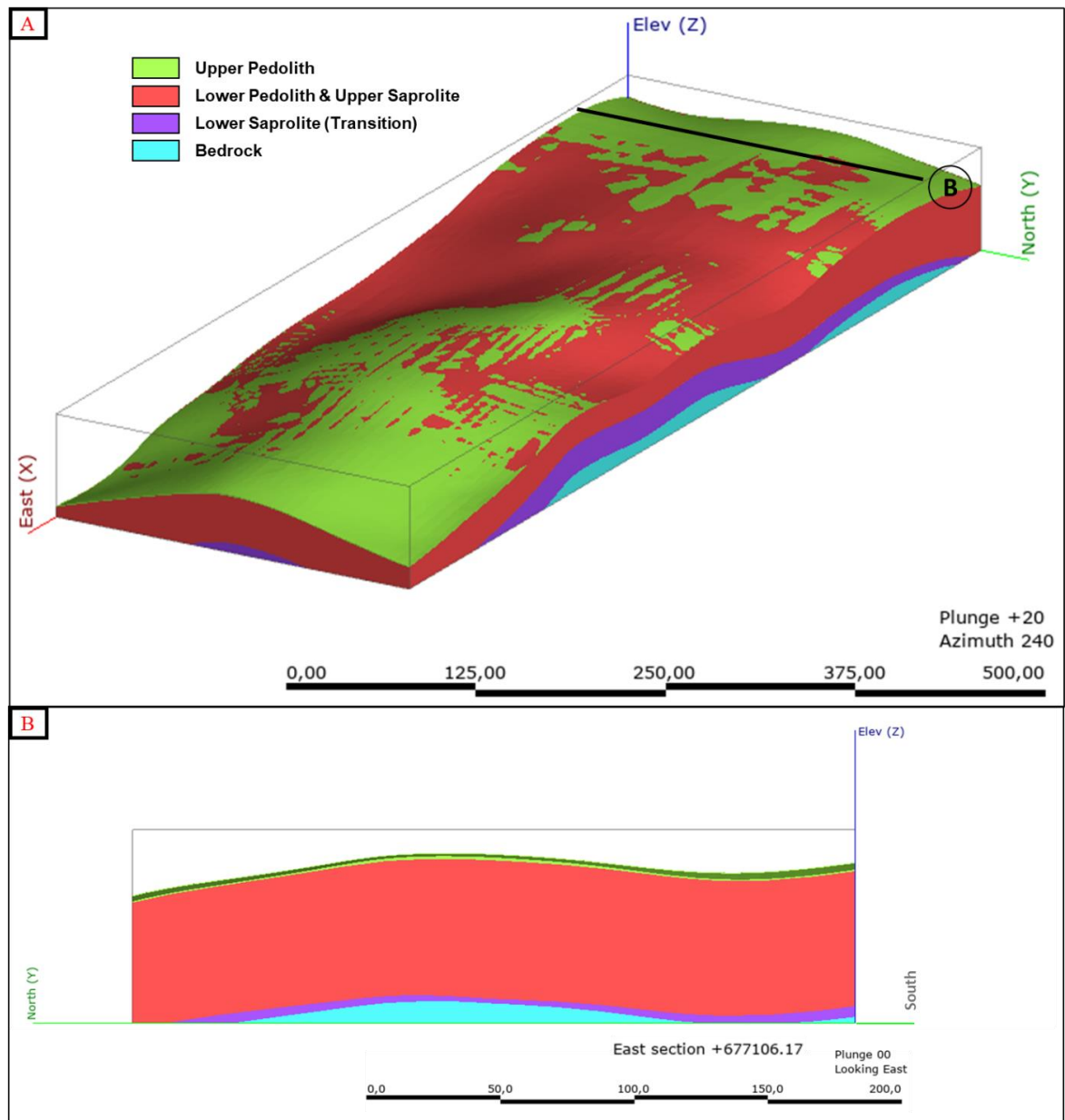


Fig. 15. (A) 3D model of the soil profile generated with the Leapfrog software. It includes the sampling area (for which high drillhole information density is available). **(B)** East section of the model illustrating a low-slope area and the modeled geomorphic units.

A geochemical 3D model (Fig. 16) was constructed to reconcile the geomorphic information (and model) with the measured exchangeable REE concentrations of each drillhole. For this implicit geochemical modeling, the contacts of the geomorphic units (Fig. 15) were used to model the morphology of the deposit. The mineralization should in fact be spatially coherent with these contact horizons since it occurs right in the transition zone between the pedolith and saprolite. This implies that the main leaching processes occur vertically. Thus, the morphology of the “precipitation” zones of the enriched fluids—that is, where the REE adsorption occurs—should be spatially sub-parallel to the weathering units of the soil profile.

To model the grade distribution of the local deposit, it was necessary to obtain certain geostatistical parameters. Thus, using the Leapfrog software (particularly its EDGE modulus – RBF Interpolant), it was proceeded to construct and interpret empirical variograms from drillhole information. A high nugget effect of 60% of the variance was noted, as were a range of 25 meters and a sill of 100,000 (some examples of similar modeling exercises can be found in Vollgger et al., 2015; Stoch et al., 2017; and Zhong et al., 2019).

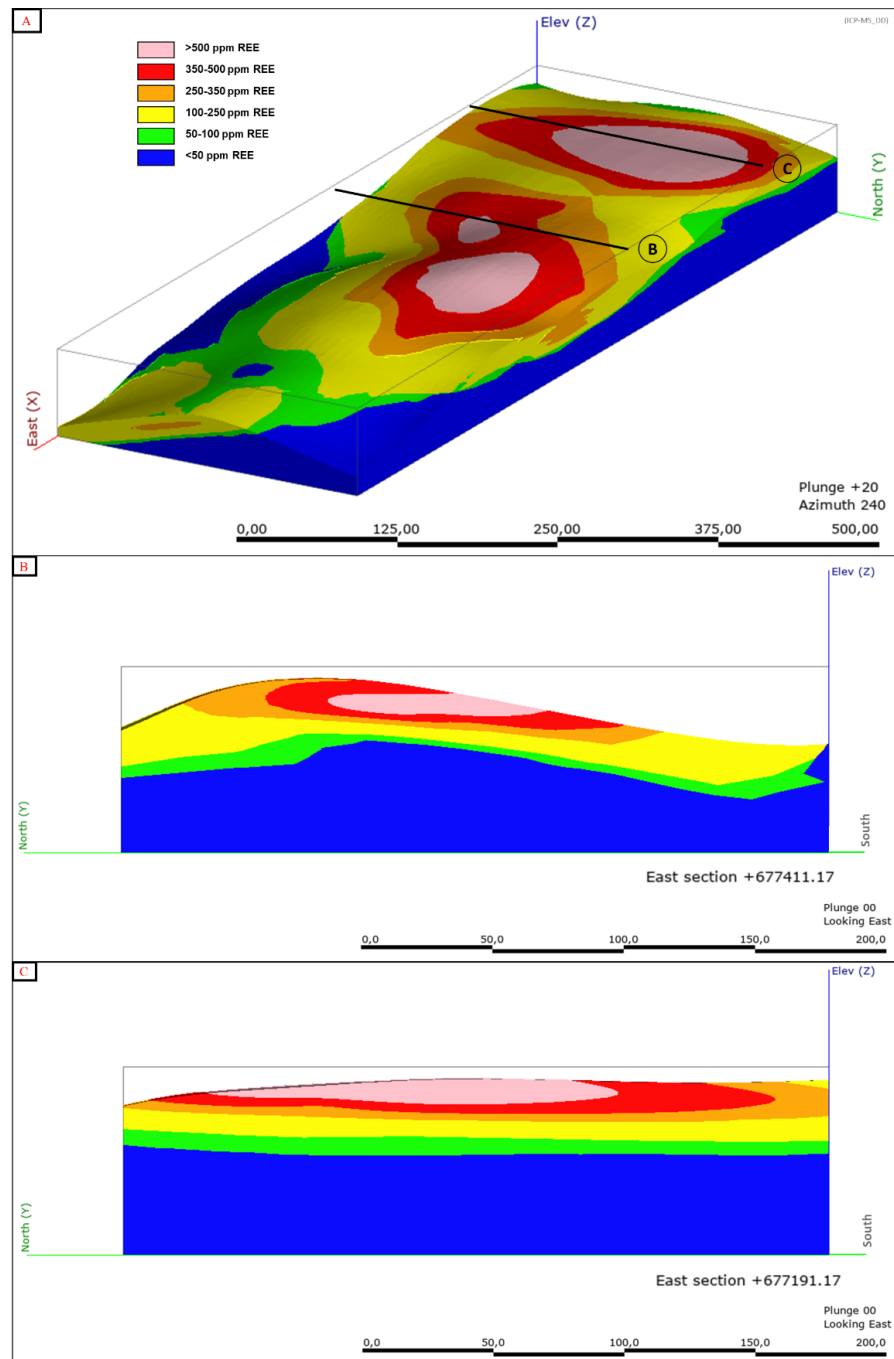


Fig. 16. 3D model of exchangeable-REE resources. **(A)** Panoramic view of the exchangeable-REE 3D mineralization model. **(B)** East section of the 3D model illustrating a preserved regolith at the center and an outcrop of the mineralization on a high-slope area. **(C)** East section of the 3D model illustrating a partially eroded regolith with exposed mineralization. ICP-MS_DD: ICP-MS (exchangeable fraction).

The 3D model of the resources shows that the local RH-REE deposit can be preserved with a leached zone, up to 5 meters deep, which precedes the accumulation zone. On the other hand, there are three sectors with mineralization outcroppings where the regolith is partially eroded. Furthermore, the zone with 250–350 ppm of exchangeable-REE reaches profile distances between 15–60 meters; the zone with 100–250 ppm of exchangeable-REE reaches larger distances between 50–100 meters; and the zone with 350–500 ppm of exchangeable REE, which is considered to be an economic mineralization, is somewhat narrower and has an extension of 25–50 meters. As for the highly mineralized zone (>500 ppm of exchangeable REE), it can reach a longitude of up to 100 meters. Moreover, according to the 3D model, the depth of the mineralization (i.e., >350 ppm of exchangeable REE) lies between 5–10 meters, which is coherent with the drillhole information.

8. Discussion

8.1. Lithological control

The analyzed drillholes, as already mentioned, were bored into an area with a predominance of amphibole-biotite tonalite; however, there is also a diorite dike mapped in the center of the sampling area (Fig. 1). Furthermore, information is available for drillholes located immediately next to a lithological contact between the two tonalite units (see also Fig. 1), and several drillholes showed evidence of multiple lithologies directly beneath this contact. In other words, although the amphibole-biotite tonalite is the predominant lithology, the developed regolith is also influenced by a series of lithologies which can alter the geochemical behaviors of the soil profile. This variability permits to study the effects of the lithology on the RH-REE mineralization and on the geochemical profile of the regolith column.

As shown in Fig. 7B, the geochemical behavior of the exchangeable-REE concentration changes according to the lithological unit (amphibole-biotite tonalite, biotite tonalite, or diorite) and even to a geomorphic unit (upper pedolith). This is interesting since the

literature usually places the accumulation zone of exchangeable REE directly within the contact between the lower pedolith and upper saprolite, that is, at deeper levels with different textural characteristics. Thus, the evidence of a mineralized upper pedolith might be explained by considering the enhanced erosion rates (due to local disequilibrium between denudation and exhumation rates), which lead to the newformation of the upper mobile layers of partially eroded regoliths.

The amphibole-biotite tonalite has high normalized concentrations of lanthanum, praseodymium, neodymium, and gadolinium, as shown in Chapter 6.2. This behavior was verified among mineralized zones with the use of several geochemical ratios, for instance: Gd/Gd^* (up to 10.8) and $(La/Yb)_N$ (up to 5 at shallow sections, but close to 1.5–2 when closer to the saprock). Among other lithologies, the diorite has a higher HREE proportion and subsequently a lower $(La/Yb)_N$ range of 0.3–2. On the other hand, the biotite tonalite is LREE-dominant, with $(La/Yb)_N$ values between 3 and 4.

Another item that is related to the lithological control is the behavior of other geochemical ratios. As shown in Fig. 10, the Ce/Ce^* and Eu/Eu^* anomalies and $(Gd/Yb)_N$ are statistically significantly correlated among each other in the study area. It is proposed that this correspondence is due to: (1) a strong lithological control over the weathered rock that upholds some mineralogical characteristics from the bedrock to the developed regolith (e.g., mineral associations); and (2) a preferential trend of some REE elements to be adsorbed onto the surface of secondary clay minerals in certain weathering environments. Naturally, both possibilities can be synergic and can occur simultaneously during the genesis of the local RH-REE deposit.

In particular, the possibility of lithological control already has a strong foundation because the results shown herein proved the heritability of certain geochemical features from the rock to the regolith. Thus, in the Lía River, the regoliths tend to be geochemically similar to the amphibole-biotite tonalite. Likewise, in Penco, the

regolith's dominant lithology, known as garnet granite, should present some particularities within its geochemical profile and regolith evolution. However, further geological precedents and field observations are needed to obtain a better understanding of the researched ratios and their most likely intrinsic behavior.

Furthermore, more fresh rock samples are also required since the analyzed sample of the amphibole-biotite tonalite already presented evidence of slight weathering, and it was difficult to obtain fresh samples at the surface. For instance, this slight weathering proved to be sufficient to generate a remarkably negative cerium anomaly (Ce/Ce^*) in said lithology and cerium normalized concentration (Fig. 7A), even for average crustal values (Brunfelt and Steinnes, 1967; Wedepohl, 1995). This characteristic can be explained by an REE fractionation during weathering and leaching processes affecting the rock. These leaching events would cause the cerium to fractionate early within rocks in the transition zone of the regolith (and, thus, a negative anomaly would be recognizable). Indeed, the obtained sample showed slight evidence of weathering, as commented above, so these episodes of fractionation could have taken place along microfractures in the rock's matrix.

8.2. Geochemical zoning and exploration proxies

As in Chapter 6.2, when the behavior of geochemical ratios along mineralized halos was described, in this chapter, it is sought to study these supergene accumulation zones. In this sense, the yttrium concentration quantified from pXRF analyses proved to be reliable for extrapolating exchangeable-REE concentrations. As shown in previous figures (e.g., Figs 6 and 12), the peak yttrium concentration is observed at the same depth as the mineralized zones.

On the other hand, the geochemical ratios proposed in this article, namely Gd/Gd^* , Pr/Pr^* , and Nd/Nd^* , were able to correctly describe mineralized zones and differentiate

between preserved and partially eroded regoliths. This is interesting because the mineralized lower pedolith and upper saprolite of the preserved regoliths had clearly different values than the upper pedolith and lower saprolite, both in barren and leached zones. However, a high variability was observed, which allows a discussion of the effects of multiple lithologies coexisting during the regolith's formation. Thus, due to the presence of different mineral associations, these proposed anomalies cannot be used to fully describe the local regoliths. Nevertheless, the fact that these ratios strongly increase among mineralized zones could be a sign that the iterative weathering processes are able to fractionate the REE, or even that some elements are preferentially adsorbed under specific environments.

Besides, the large increase of the values of these proposed ratios within exposed mineralizations of partially eroded regoliths could be explained by shallow and younger enrichment processes, possibly lateral leaching events, that affect minerals rich in these elements (namely gadolinium, praseodymium, and neodymium) that are possibly more susceptible to chemical weathering under shallow conditions. This idea for lateral leaching events is discussed further on (Chapter 8.3; Fig. 17).

The geochemical information for the deposit presented in this study suggests that the preserved regoliths have slightly HREE-dominant (56%) mineralization zones, with an average $(La/Yb)_N$ value of 2. On the contrary, the exposed mineralizations within partially eroded regoliths have an average $(La/Yb)_N$ value of 4 and are slightly LREE-dominant (58%). Besides, the deposit shows a slightly high europium anomaly (Eu/Eu^*) of 0.4–0.5. This does not make it dominant for this element, however, it is substantially and proportionally higher than other world-class deposits (e.g., Zhudong has an Eu/Eu^* that is on average one order of magnitude lower, as reported by Li et al., 2019).

The decreasing behavior of $(La/Yb)_N$ is evidence of preferential REE transportation during pedogenetic processes whilst the regolith and the accumulation zones are being

formed. These leaching events preferentially transport HREE from the upper pedolith towards deeper zones. Thus, the LREE tend to be dominant among shallow sections in terms of adsorption. This behavior is discussed in Li et al. (2017), who report that this evolution of said ratio within soil profiles of Chinese REE deposits occurs commonly.

As for the cerium anomaly (Ce/Ce^*), its behavior reported herein has also already been described by other authors (e.g., Sanematsu & Watanabe), although not from the point of view of the exchangeable-REE fraction. This geochemical feature is due to cerium's +4 valence, which permits this element to rapidly precipitate in shallow sections as insoluble cerianite-(Ce) or $(Ce,Th)O_2$ during weathering. Thus, when evaluating the exchangeable-REE fraction, the result is a very low exchangeable-cerium proportion at shallow depths, whilst the other fraction that could not precipitate as cerianite-(Ce) stays in the enriched fluid to be adsorbed onto secondary clay minerals at far deeper levels.

Finally, it is interesting to discuss the difference in a series of geochemical ratios between preserved and non-preserved regoliths. For instance, both $(La/Yb)_N$ and $(La/Gd)_N$, which decrease along the regolith column, have higher values at the surface in preserved regoliths than their partially eroded counterparts; however, both stabilize at the same value at deeper levels. This clearly shows how the enhanced erosion rates can “truncate” the regolith column if it is rapid enough. Nonetheless, as discussed previously for other anomalies and geochemical ratios, there are some cases in which younger leaching and weathering processes cause relevant changes within geochemical profiles, which was interpreted as evidence for REE fractionation during these newer events.

8.3. Genesis and evolution of RH-REE deposits

A schematic interpretation of the local RH-REE deposit is shown in Fig. 17. The deposit is divided into three highly mineralized zones (>500 ppm of exchangeable REE). In the western part of the section, the lithological contact between the amphibole-biotite tonalite and the biotite tonalite is mapped, and in the eastern part of the section, a diorite or andesite dike intrusion affects the deposit's morphology and geochemistry. It is considered that both dike systems have very similar compositions and come from the same magmatic chamber, although their different crystallization process generates unique textures.

The intrusion of said diorite dike in the eastern section of the deposit (a lithology with a low $(La/Yb)_N$ ratio; Fig. 7) locally increases the dominance of the HREE, but at the same time narrows the mineralized zone (which is sometimes narrower than 2 meters). Fig. 17 also shows the inferred lateral leaching events in high- to medium-slope areas where the mineralization outcrops. It should be remembered at this point that these places showed higher values for the proposed ratios (Gd/Gd^* , Pr/Pr^* , and Nd/Nd^*).

The influence of the lithological contact at the far west of the deposit was as expected. As the biotite tonalite has a higher average $(La/Yb)_N$ (Fig. 7) compared to the amphibole-biotite tonalite and starts to be dominant within those regoliths, there is an increase in the LREE proportion in western sections. For instance, a drillhole that was drilled right in the contact zone has an average $(La/Yb)_N$ of 5.7, whilst the eastern sections have average values of 2–3.

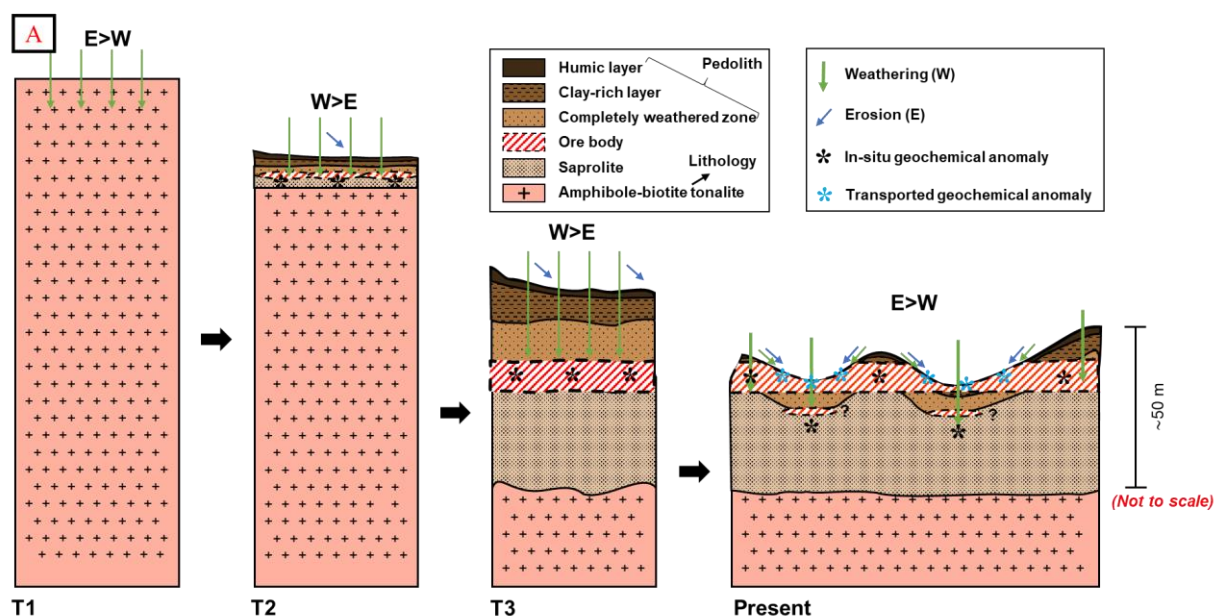
Likewise, Fig. 17 schematizes a model for the evolution of the pediment and soil profile during the genesis of the RH-REE deposit. During a T1 period, the pediment is formed (its origin is unknown so far; it could be either marine or continental); during this period, the erosion rate is higher than the weathering rate. Afterwards, during a T2 period, the

surface and the exposed rock start to be affected by high weathering rates and subsequent subvertical supergene leaching processes; this occurs during near-geomorphic equilibrium (i.e., low erosion rates). These chemical and physical weathering processes trigger the regolith's formation and affect the primary minerals (as reported by several authors in the context of RH-REE deposits; e.g., Sanematsu and Watanabe, 2016; and Li et al., 2019). At this point, the genesis of the RH-REE deposit begins. Thereafter, in a T3 period, as the weathering continues to surpass the erosion, the deposit extends due to the leaching of more meters of regolith column. Finally, at the present time, the continental erosion associated with the drainage system starts to degrade the upper sections of the pediment. This would explain why the original paleosurfaces are discontinuous, which affects the formed RH-REE deposits, since they can suffer partial or, eventually, total erosion. The geomorphic and dominant climate features produce changes in the original geochemical characteristics of these deposits; for example, they oxidize and transport some geochemical anomalies in high-slope zones (as briefly illustrated and discussed by Chardon et al., 2018).

The genesis of these deposits is also constrained by the original total-REE concentration of the predominant lithologies, as described throughout this article. The main lithology affecting the local deposit—the amphibole-biotite tonalite—possesses 133 ppm of total REE within its matrix, while highly mineralized zones of the deposit reach >500 ppm of exchangeable REE (locally up to 2,800 ppm), which are a result of the weathering and leaching processes of the preexisting rock's column. In other words, there existed an REE transportation that enabled the subsequent REE adsorption at deeper levels amidst the contact between the lower pedolith and upper saprolite. Now, it must be noted that the exchangeable fraction is only a fraction of the total REE concentration, that is:

$$CF \cdot REE_T \cdot x_A = REE_D$$

This simple formula is intended to show that the REE content of the weathered predominant lithology (REE_T), upon which the regolith is formed, undergoes a gradual and even iterative accumulation process during the pedogenetic process, to which a concentration factor (CF) can be associated. The CF also provides valuable information on how much of the rock column must have been weathered to accumulate a certain amount of REE. Nevertheless, it is also necessary to consider the actual REE proportion (x_A) that is being adsorbed onto the surface of the secondary clay minerals. When considering all these factors, and using the known values from the geochemical analyses herein, it can be said that $CF \geq 3.8$; a more exact value cannot be provided as the x_A factor is unknown. Furthermore, this CF value is conservative, since 500 ppm of exchangeable REE was used, and it is not the higher mineralization value (it could reach up to 2,000 ppm). However, when considering a very probable x_A factor of 80% (a very standard value for RH-REE deposits; Li et al., 2017), CF would increase to ~ 4.7 .



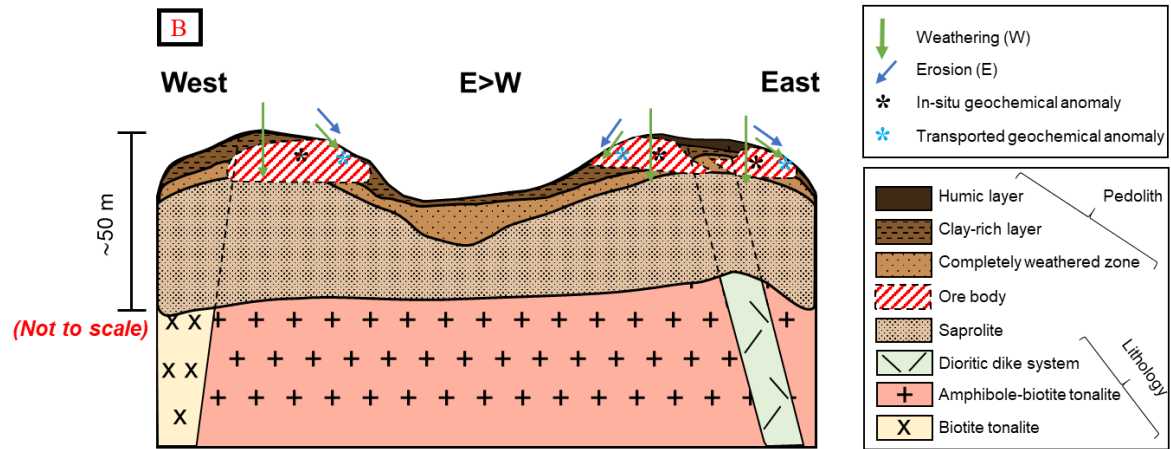


Fig. 17. (A) Scheme of the geomorphic evolution proposed for RH-REE deposits. T1: Pediment formation. T2: Start of chemical and physical weathering processes; REE transportation takes place and the enriched fluids permit a first adsorption and previous secondary clay mineral formation. T3: genesis of the RH-REE deposit due to adsorption; at this point, the erosion rates increase. Present: erosion of the local morphology due to the development of drainage systems; deposit's partial/local erosion. **(B)** Local scheme and interpretation for the RH-REE deposit in the Lía River. The main lithologies are shown, as well as the effects of weathering and erosion. Besides, the transportation of geochemical anomalies, due to the interaction of younger lateral leaching events, is illustrated.

It is interpreted that the sudden increase of the exhumation rates triggered the partial erosion of the regolith column; thus, several locations with outcropping mineralization were identified. Therefore, the upper mobile layers (i.e., the pedolith) are being constantly newly formed and are able to adsorb REE, since the chemical weathering is occurring over already mineralized soils/clays (Li et al., 2019, who also discuss the new formation of clay minerals during similar episodes, which could enable the younger and shallower adsorptions). Furthermore, these new erosion and leaching events could potentially generate a new mineralized body at greater depths, whilst the younger contact between the lower pedolith and upper saprolite starts reaccumulating REE. This could be detected as sudden rises in the REE concentration at larger depths within the affected regolith, although the grades and depth of these hypothetical deposits are expected to be lower and narrower, respectively.

The morphology of the mineralized bodies and sub-horizontal strata is coherent with the theory that these deposits are related to the formation and evolution of pediments, and reaffirms that the main component that controls the genesis of RH-REE deposits is the supergene sub-vertical leaching processes. The lateral migration of supergene fluids or lateral leaching processes, triggered by recent morphologic changes (post-genesis), are also relevant, as they may alter the local geochemical profile (as discussed in Chapter 8.2, illustrated in Fig. 17, and recently discussed in Li et al., 2020).

8.4. Prospection for regoliths developed upon other lithologies

The migmatite is of high interest as it shows mineralogical potential: it is the second unit with the higher REE-proportion, among them allanite, monazite, parisite, and xenotime (Chapter 4.2). Thus, the exploration of pediments developed upon a predominance of this lithology could be an interesting target. However, it should be noted that the study of these soils will face differences compared to the mainly tonalite soils, that is, particularities in geomorphology and geochemistry should be expected.

In this sense, it could also be that the key elements for geochemical exploration may not be the same due to the presence of different mineral associations. A recommendation here would be to randomly sample places where the regolith's features are attractive and analyze them with ICP-MS (total and exchangeable fractions) and pXRF. Only then, a statistical test should be carried out to comprehend which, if any, elements correctly describe the adsorbed REE fraction (yttrium will probably once again be a proxy).

Moreover, the regolith development upon this lithology is not necessarily equivalent among different lithologies. In fact, when a lithology possesses a higher proportion of non-weatherable minerals, it should be expected that the regoliths there will not be as deep as elsewhere, with formation of other secondary minerals and remnants of other

primary minerals. This has been observed during fieldwork where migmatite was predominant, so it could be challenging to find deep regoliths upon this lithology.

9. Conclusions

The mineralization found in the studied area presents the classic characteristics of an RH-REE deposit, which include upper pedolith, a leached zone, mineralization, and a barren lower saprolite with similar geochemical features to the bedrock. In this sense, the local deposit shares some geomorphic characteristics discussed by other authors in Chinese or Asian deposits. Likewise, the deposit in the Lía River also has some geochemical characteristics typical to RH-REE deposits, most notably a positive cerium anomaly (when considering total fraction) within shallow sections, and a preferential HREE-fractionation that produces an LREE-dominant section near the surface and an HREE-dominance at greater depths (e.g., the Heling Deposit in China; Bao & Zhao, 2008).

The study of the deposit zones, formed after pedogenetic processes, allowed the detection of the geochemical halos used to formulate the working hypothesis. These zones are distinguishable vertically across the regolith column. The work also enabled the local quantification of the depth and horizontal spacing of these halos. A strong lithological control was identified when studying the genesis of the local RH-REE deposit, which was remarkable when comparing geochemical profiles of different lithologies upon which the regolith column was developed.

The post-genesis erosion partially exposes the local deposit. As discussed, this could be the result of a disequilibrium between denudation and exhumation rates, which triggers erosion episodes. The fact that the deposit partially outcrops and is subjected to new weathering processes may also trigger new sub-vertical and even lateral leaching events, which maximize the geochemical behavior in exposed mineralizations, as shown when comparing preserved and partially eroded regoliths.

The barren lower saprolite of the local RH-REE deposit does not show values of exchangeable REE <50 ppm. On the other hand, the leached upper layers do present exchangeable REE <50 ppm, which supports the thesis of consecutive REE-removal periods towards the accumulation zone. More studies on mass balances are required to better understand these effects and their respective enriched fluid vectors, which could potentially form RH-REE exotics.

The deposit has an HREE/LREE proportion of near 1, although a slight LREE-dominance is observed. Nonetheless, as discussed previously, mineralizations preserved at deeper depths are HREE-dominant (56%, $(\text{La/Yb})_N$ near 2) and the outcropping ones are LREE-dominant (58%, $(\text{La/Yb})_N$ near 4). Thus, the deposit cannot be classified to be generally dominant in any subgroup.

The analysis of geomorphic data, as a first stage in the exploration work, proved to be a good practice for generating and prioritizing exploration targets, since the early identification of better-preserved pediments is a good indicator for the possible existence of an RH-REE deposit. In particular, the use of SCM maps permitted the identification of low-slope surfaces, where the regolith had a greater chance of being preserved.

Another relevant input for the exploration of RH-REE deposits is the lithology, since non-anomalous rocks, in terms of weatherable REE-bearing minerals, will not be able to form economically attractive accumulation zones within their regoliths; because a narrow depth cannot pay for mining and processing costs. Moreover, the diorite dikes were shown to possess interesting REE-concentration, with a higher HREE proportion ($(\text{La/Yb})_N$ values as low as 0.3) than the tonalite units in mineralized zones; however, they tend to generate narrower deposits.

The geochemical evaluation, for its part, delivered promising results for improving the exploration works and achieving a better understanding of the genesis of RH-REE deposits and their particularities in terms of the exchangeable-REE fraction. The detected pedogenetic zones, which are located immediately in the vicinity of the mineralization, proved to have inherited characteristics, although these characteristics were sometimes erratic due to the coexistence of multiple lithologies. These geochemical behaviors are interesting proxies for identifying nearby deposits at the early stages of exploration; that is the case of the proposed ratios: Gd/Gd^* , Pr/Pr^* , and Nd/Nd^* . Besides, interesting variations in these geochemical signals were found between the REE-accumulation zones for preserved regoliths and partially eroded ones. This permits the future study of younger leaching episodes (e.g., in high-slope conditions) and the effects of REE-removal in tonalitic regoliths in the context of template to sub-arid climates.

The presented work permitted a holistic geoscientific comprehension of an RH-REE deposit within the context of the Chilean Coastal Range in the Central Andes. However, further detailed studies could improve the genetic interpretations provided herein. The geomorphic, geochemical, and lithological approximations carried out within the study area open the door for geoscientific and mining studies of these kind of deposits in a different climate and geological context than those reported in Asia. Besides, more focused works will allow the development of new improved techniques for the geological exploration of RH-REE deposits within the Central Andes. For the time being, the reconciliation of geomorphic information, that is, the search for pediplains and favorable regoliths, and lithological information, appears to be an adequate method for addressing the problem of exploring for RH-REE deposits in the Chilean Coastal Range.

References

- Anderson, R., Densmore, A. & Ellis, M. (1999). The generation and degradation of marine terraces. *Basin Research*, 11, 7-19.
- Balaram, V. & Gnaneshwar, T. (2003). Rapid Determination of REEs and Other Trace Elements in Geological Samples by Microwave Acid Digestion and ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 24, 6, 206-212.
- Balcaen, L., Bolea-Fernandez, E., Resano, M. & Vanhaecke, F. (2015). Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 894, 7-19.
- Bao, Z. & Zhao, Z. (2008). Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Review*, 33, 519-535.
- Bowles, C. & Cowgill, E. (2012). Discovering marine terraces using airborne LiDAR along the Mendocino-Sonoma coast, northern California. *Geosphere*, 8, 2, 386-402.
- Brunfelt, A. & Steinnes, E. (1967). Cerium and europium content of some standard rocks. *Chemical Geology*, 2, 199-207.
- Butt, C., Lintern, M. & Anand, R. (2000). Evolution of regoliths and landscapes in deeply weathered terrain – implications for geochemical exploration. *Ore Geology Reviews*, 16, 167-183.

Charalampides, G., Vatalis, K., Apostoplos, B. & Ploutarch-Nikolas, B. (2015). Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24, 126-135.

Chardon, D., Grimaud, J., Beauvais, A. & Bamba, O. (2018). West African lateritic pediments: Landform-regolith evolution processes and mineral exploration pitfalls. *Earth-Science Reviews*, 179, 124-146.

Chi, R., Dai, Z., Xu, Z., Wu, Y. & Wang, C. (2006). Correlation analysis on partition of rare earth in ion-exchangeable phase from weathered crust ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(6), 1421-1425.

Cooke, R., Warren, A., Goudie, A. (1993). Desert Geomorphology. UCL Press, London.

Cubas, N., Avouac, J.-P., Souloumiac, P. & Leroy, Y. (2013). Megathrust friction determined from mechanical analysis of the forearc in the Maule earthquake area. *Earth and Planetary Science Letters*, 381, 92-103.

Dohrenwend, J. & Parsons, A. (2009). Pediments in Arid Environments. En A. Parsons & A. Abrahams (Eds.), *Geomorphology of Desert Environments* (2nd ed., 377-411). Springer.

Dold, B. & Fontboté, L. (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189, 135-163.

EE. UU. United States Geological Survey (USGS), National Minerals Information Center. (2019). *Mineral Commodity Summaries*. Recuperado de

<https://prd-wret.s3-us-west->

2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-raree.pdf

Fajber, R. & Simandl, G. (2012). Evaluation of Rare Earth Element-enriched Sedimentary Phosphate Deposits Using Portable X-ray Fluorescence (XRF) Instruments. *Geological Fieldwork 2011, British Columbia Geological Survey Paper 2012-01*, 199-210.

Fedorowich, J., Richards, J., Jain, J., Kerrich, R. & Fan, J. (1993). A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology*, 106(3-4), 229-249.

Fisher, L., Gazley, M., Baensch, A., Barnes, S., Cleverley, J. & Duclaux, G. (2014). Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: a workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 149-159.

Gazley, M. & Fisher, L. (2014). A Review of the Reliability and Validity of Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF) Data. En *Mineral Resource and Ore Reserve Estimation – The AusIMM Guide to Good Practice* (2a ed., pp. 69-82). Melbourne, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Glodny, J., Gräfe, K., Echtler, H., & Rosenau, M. (2007). Mesozoic to Quaternary continental margin dynamics in South-Central Chile (36–42°S): the apatite and zircon fission track perspective. *International Journal of Earth Sciences*, 97, 6, 1271-1291.

Hall, G., Bonham-Carter, G. & Buchar, A. (2014). Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 99-123.

Hall, S., Farber, D., Audin, L., Finkel, R. & Mériaux, A. (2008). Geochronology of pediment surfaces in southern Peru: Implications for Quaternary deformation of the Andean forearc. *Tectonophysics*, 459, 186-205.

Hrstka, T., Gottlieb, P., Skála, R., Breiter, K. & Motl, D. (2018). Automated mineralogy and petrology - applications of TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA). *Journal of Geosciences*, 63, 1, 47-63.

Kanazawa, Y. & Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408-412.

Lepeltier, C. (1969). A Simplified Statistical Treatment of Geochemical Data by Graphical Representation. *Economic Geology*, 64, 538-550.

McDonough, W. & Sun, S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.

Merritts, D., Chadwick, O. & Hendricks, D. (1991). Rates and processes of soil evolution on uplifted marine terraces, northern California. *Geoderma*, 51, 241-275.

Moldoveanu, G. & Papangelakis, V. (2016). An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. *Mineralogical Magazine*, 80, 1, 63-76.

Muhs, D., Rockwell, T. & Kennedy, G. (1992). Late quaternary uplift rates of marine terraces on the Pacific coast of North America, southern Oregon to Baja California sur. *Quaternary International*, 15-16, 121-133.

Oberlander, T. (1997). Slope and pediment systems. En *Thomas, D.S.G. (Ed.), Arid Zone Geomorphology* (pp. 135-163). Wiley, Chichester.

Parsons, C., Margui Grabulosa, E., Pili, E., Floor, G., Roman-Ross, G. & Charlet, L. (2012). Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 1213-1222.

Peel, M., Finlayson, B., & McMahon, T. (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11, 1633-1644.

Pérez-Peña, J., Al-Awabdeh, M., Azañón, J., Galve, J., Booth-Rea, G. & Notti, D. (2017). SwathProfiler and NProfiler: Two new ArcGIS Add-ins for the automatic extraction of swath and normalized river profiles. *Computers & Geosciences*, 104, 135-150.

Ribeiro, B., Silva, S., Silva, E. & Guilherme, L. (2017). Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. *Ciência e Agrotecnologia*, 41, 245-254.

Sanematsu, K. & Kon, Y. (2013). Geochemical characteristics determined by multiple extraction from ion-adsorption type REE ores in Dingnan County of Jiangxi Province, South China. *Bulletin Of The Geological Survey Of Japan*, 64(11-12), 313-330.

Sanematsu, K. & Watanabe, Y. (2016). Characteristics and Genesis of Ion Adsorption-Type Rare Earth Element Deposits. *Reviews in Economic Geology*, 18, 55-79.

Sappal, S., Ramanathan, A., Ranjan, R., Singh, G. & Kumar, A. (2014). Rare earth elements as biogeochemical indicators in mangrove ecosystems (Pichavaram, Tamilnadu, India). *Journal of Sedimentary Research*, 84, 781-791.

Schaller, M., Ehlers, T., Lang, K., Schmid, M. & Fuentes-Espoz, J. (2018). Addressing the contribution of climate and vegetation cover on hillslope denudation, Chilean Coastal Cordillera (26°–38°S). *Earth and Planetary Science Letters*, 489, 111-122.

Scott, A. & Pinter, N. (2003). Extraction of Coastal Terraces and Shoreline-Angle Elevations from Digital Terrain Models, Santa Cruz and Anacapa Islands, California. *Physical Geography*, 24, 4, 271-294.

Simandl, G., Fajber, R. & Paradis, S. (2014). Portable X-ray fluorescence in the assessment of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 161-169.

Simmons, R. (abril, 2019). *The Enigmatic Abundance of Rare Earth Elements: The Political Economy of Green Technology*. Ponencia presentada en Session IV, Panel 9 - Political | Economy, Oberlin College, Ohio, EE. UU.

Stoch, B., Anthonissen, C., McCall, M., Basson, I., Deacon, J., Cloete, E., Botha, J., Britz, J., Strydom, M., Nel, D. & Bester, M. (2017). 3D implicit modeling of the Sishen Mine: new resolution of the geometry and origin of Fe mineralization. *Mineralium Deposita*, 53, 835-853.

Vollgger, S., Cruden, A., Ailleres, L. & Cowan, E. (2015). Regional dome evolution and its control on ore-grade distribution: Insights from 3D implicit modelling of the Navachab gold deposit, Namibia. *Ore Geology Reviews*, 69, 268-284.

Voßenkaul, D., Stoltz, N., Meyer, F. & Friedrich, B. (2015). Extraction of Rare Earth Elements from non-Chinese Ion Adsorption Clays. *Proceedings of EMC 2015*, 2, 703-714.

Ward, I., Merigot, K. & McInnes, B. (2018). Application of Quantitative Mineralogical Analysis in Archaeological Micromorphology: a Case Study from Barrow Is., Western Australia. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 25, 1, 45-68.

Wedepohl, K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 7, 1217-1232.

Weindorf, D., Bakr, N. & Zhu, Y. (2014). Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications. *Advances in Agronomy*, 128, 1-45.

Werner, D., Gomila, R. & Arancibia, G. (2013). Ocurrencia de elementos químicos de Tierras Raras en yacimientos tipo Óxido de Hierro-Cobre-Oro andinos. *Journal I3*, 3, 32-37.

Li, M., Zhou, M. & Williams-Jones, A. (2019). The Genesis of Regolith-Hosted Heavy Rare Earth Element Deposits: Insights from the World-Class Zudong Deposit in Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, 114, 541-568.

Li, M., Zhou, M. & Zhao, W. (2017). Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 148, 65-95.

Zhong, D., Wang, L., Bi, L. & Jia, M. (2019). Implicit modeling of complex orebody with constraints of geological rules. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29, 11, 2392-2399.

ANEXO B: ARTÍCULO ENVIADO A “JOURNAL I3”

Exploración Geoquímica de Depósitos de Tierras Raras Hospedadas en Regolitos de la Cordillera de Nahuelbuta

Nicolás Bustos^a, Carlos Marquardt^b, Álex Belmar^c,

Patricio Romero^d, Álvaro Videla^e, Felipe del Valle^f

^a Pontificia Universidad Católica de Chile, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Minería, 2013, Estudiante Magíster y pregrado, nibustos@uc.cl

^b Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería de Minería & Departamento de Ingeniería Estructural y Geotécnica, Profesor Asistente, cmarquardt@ing.puc.cl

^c Biolantánidos, Geólogo Jefe Proyecto, alex.abelmar@gmail.com

^d Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería de Minería & Departamento de Ingeniería Mecánica y Metalúrgica, Profesor Asociado Adjunto, promerog@ing.puc.cl

^e Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería de Minería, Profesor Asistente, avidela@ing.puc.cl

^f Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería Estructural y Geotécnica, Estudiante Magíster, fgdelval@uc.cl

Resumen

Se estudia la concentración anómala de **Tierras Raras** (REE) en perfiles de suelo por la acción de procesos de **meteorización** física y química. Estos suelos estarían asociados a la formación de **pedimentos** en la Cordillera de Nahuelbuta durante el Cenozoico Superior. Las muestras obtenidas fueron analizadas con **ICPM** y **fluorescencia portátil de rayos X** (pFRX) y provienen de: la roca parental (**tonalita** de anfíbol-biotita), regolitos arcillosos con REE iónicas de dos perfiles de suelo a distintas profundidades, y una muestra puntual de **vetilla supérgena** de Fe-Mn y su halo.

Este estudio busca validar y entender el uso del Itrio (Y) como indicador geoquímico para la exploración de REE. Se trabaja sobre dos hipótesis: (H1) además del Itrio pueden existir otros elementos que permiten detectar la presencia de REE, y (H2) las concentraciones anómalas de estos elementos pueden indicar génesis o roca parental distinta.

Los resultados obtenidos indican que estos depósitos son del tipo **ion-adsorción** de REE. Los análisis geoquímicos de las muestras de suelo evidencian un enriquecimiento en tierras raras pesadas (HREE); por otro lado, el enriquecimiento en tierras raras livianas (LREE) parece estar restringido a uno de los sectores estudiados. La vetilla supérgena de Fe-Mn se encuentra reconcentrada en Europio (Eu) y en HREE y empobrecida en LREE; su halo arcilloso se encuentra deprimido en REE.

El análisis de las muestras permite validar el uso del Itrio como elemento guía para la exploración de HREE. No obstante, el gran enriquecimiento de LREE descubierto sugiere estudiar la adición de otro elemento a la exploración (a priori, Neodimio, Praseodimio o Torio); dicho elemento, además de tener un alto coeficiente de determinación con este subgrupo, debe poder ser identificable en terreno por un instrumento pFRX.

Palabras clave: Tierras Raras (REE), Depósitos Ion-Adsorción u Hospedados en Regolito, pedimentos, ICPM, fluorescencia portátil de rayos X (pFRX)

1. Introducción

Las Tierras Raras (REE, por su denominación en inglés “*rare earth elements*”) corresponden a 17 elementos químicos de alta afinidad geoquímica entre sí subdivididos, según su número atómico, en dos subgrupos: tierras raras livianas (LREE: La-Eu) y tierras raras pesadas (HREE: Gd-Lu) (Sanematsu y Watanabe, 2016). Debido a similitudes geoquímicas, también se consideran parte de las REE al Escandio (Sc) y, como una HREE, al Itrio (Y). Estos elementos son considerados críticos para distintas aplicaciones: catalizadores, procesos metalúrgicos, imanes permanentes, etc. (Charalampides, Vatalis, Apostoplos y Ploutarch-Nikolas, 2015). En la actualidad, China es responsable de aproximadamente un 90% del mercado global de REE

(Simmons, 2019) y es el país con mayor cantidad de reservas identificadas con un 40% (USGS, 2019).

La abundancia de REE en la corteza terrestre no es tan extraña como su nombre sugiere, de hecho, estas son más comunes que ciertos metales preciosos como la plata (McDonough y Sun, 1995). Su denominación se debe, en realidad, a que no forman regularmente depósitos económicamente extraíbles (Werner, Gomila y Arancibia, 2013), contrariamente a lo que ocurre con otros metales.

Un depósito relevante para la obtención de REE son los depósitos tipo ion-adsorción, los cuales son formados por la lixiviación de REE desde rocas ígneas y su subsecuente adsorción en arcillas; hacia el año 2010 estos depósitos aportaron un 20% de la producción mundial, por detrás de depósitos IOCG y carbonatíticos-LREE (Sanematsu y Watanabe, 2016). En Chile se han identificado sectores de interés para su exploración, pues estos cumplen criterios geológicos y climáticos necesarios (ver Principio Científico). En este artículo se estudian muestras provenientes de regolitos de la Cordillera de Nahuelbuta; este sector junto con depósitos identificados en Penco por la empresa Biolantánidos están próximos a ser los primeros yacimientos de REE operativos en Chile (www.biolantanidos.cl). Esto aportará a la diversificación de la industria minera en el país, además de posicionarlo mundialmente como un nuevo productor de REE, con una participación estimada del 1-3%.

El análisis realizado permite contrastar la mineralización de REE presente con la teoría actual de formación de depósitos ion-adsorción descrita por Sanematsu y Watanabe (2016). Como resultado, se busca validar la estrategia de exploración actual de Biolantánidos basada en que la concentración de Itrio es la que mejor indica el total de HREE. Con este objetivo, se estudian muestras de regolito de dos sectores, sus concentraciones y el impacto que tiene la ocurrencia de vetillas de óxidos de Hierro-Manganeso (Fe-Mn) en el enriquecimiento y/o empobrecimiento de REE. Además, se realiza un análisis estadístico para determinar coeficientes de correlación entre la concentración de cada elemento con la de REE totales, HREE y LREE.

2. Metodología

Las muestras estudiadas fueron obtenidas de campañas de terreno realizadas el verano 2017-2018 en una localidad de la Cordillera de Nahuelbuta. Allí se realizaron trabajos de exploración geológica para la identificación de sectores potenciales con un alto grado de enriquecimiento de HREE.

El protocolo que seguían los trabajos de estas salidas de terreno puede resumirse en cuatro pasos secuenciales:

- 1) Identificación del sector de interés para exploración superficial: según existencia de caminos, permisos de acceso, unidad intrusiva mapeada en el sector (existen intrusivos con mayor aporte de REE), muestras antiguas y/o pedimentos prioritarios.
- 2) Búsqueda de perfiles de suelo potentes que permitan muestreo de columnas de varios metros y la identificación de las zonaciones del perfil meteorizado.
- 3) Descripción de mano de las muestras obtenidas y de estructuras geológicas del perfil de suelo.
- 4) Análisis pFRX¹ de la muestra para cuantificar ley de cada elemento de interés (principalmente Itrio, Torio, Cerio). Notar que el Torio (Th), si bien no es una REE, sirve como indicador de minerales radioactivos y en Penco se correlaciona bastante bien con las LREE.
- 5) Análisis ICPM de la muestra para la obtención de la concentración de todos los elementos identificables y con menor error. Un aspecto relevante de este análisis, y que debe solucionarse en estudios posteriores, es que no se midió la fracción intercambiable de REE, recuperable metalúrgicamente, sino que la total.

3. Resultados y discusión

Para la cuantificación de elementos presentes se analizaron 6 muestras provenientes de dos sectores y de diferentes horizontes del perfil de meteorización, las que se enumeran en la Tabla 1.

¹ Análisis pFRX fue validado según las recomendaciones y conclusiones de Gazley y Fisher (2014).

Tabla 1.- Muestras analizadas. La nomenclatura para nombrar muestras comprende un número (sector de estudio) y una letra que diferencia muestras de un mismo sector. La muestra del intrusivo (R) proviene de un afloramiento de roca en el fondo de un estero.

Código muestra	Profundidad [m]	Descripción
1A	1,6	Alto contenido orgánico y cercano a la superficie. Sin textura identificable ni minerales secundarios visibles.
1B	8,0	Arcilla rojiza con textura relictas de la roca, en la que se aprecian cúmulos negruzcos posiblemente de minerales Fe-Mn y caolinita.
2A	2,0	Arcilla parda con textura relictas de la roca, en la que predominan minerales blanquecinos como caolinita.
2B	2,0	Vetilla negruzca posiblemente de minerales Fe-Mn encontrada en el mismo perfil de suelo de 2A.
2C	2,0	Halo del material arcilloso inmediatamente contiguo a la vetilla de 2B.
R	-	Tonalita de anfíbol-biotita representativa de la unidad intrusiva emplazada en el sector de estudio.

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en el ICPM. Las concentraciones en el gráfico están normalizadas de acuerdo con los **valores de condrita** (McDonough y Sun, 1995) y aparece cada elemento de REE y su respectivo subgrupo.

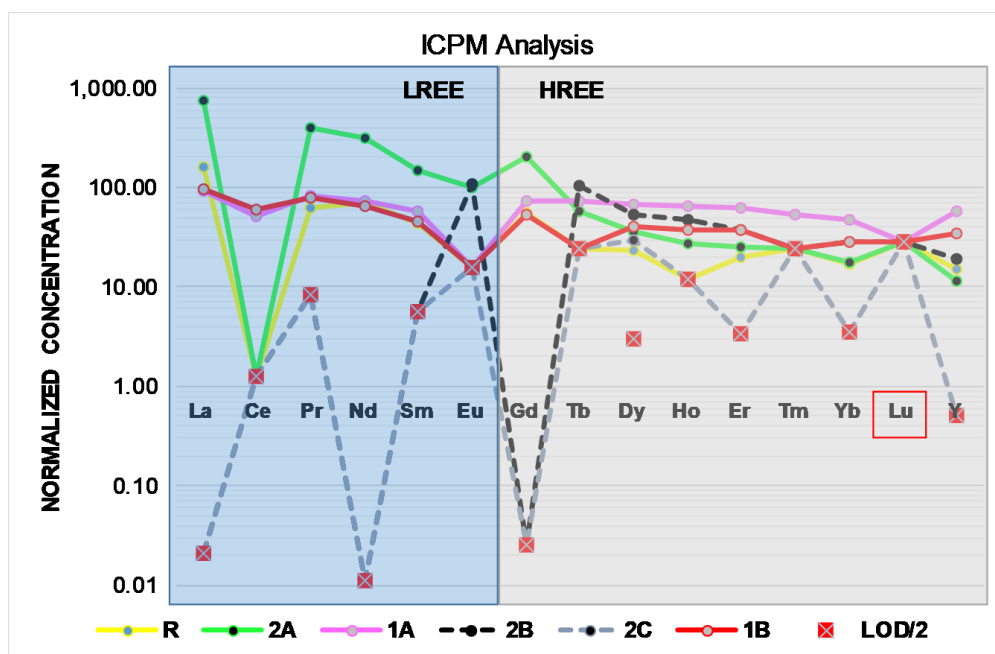


Figura 1.- Concentración normalizada de REE en cada perfil de suelo, vetilla y halo según análisis ICPM (escala logarítmica). La caja con cruz azul indica, para cada elemento, el límite de detección normalizado y dividido por dos del instrumento (LOD/2). R corresponde a muestra de roca caja; y 1A, 1B, 2A, 2B y 2C corresponden a muestras de regolito, ver Tabla 1.

En primer lugar, es necesario explicar que el Lutecio (Lu) está encasillado en rojo pues el análisis en ICPM no logró encontrar concentraciones medibles; cuando esto sucede, las concentraciones reportadas para estos elementos se fijan en la mitad del LOD (**límite de detección del instrumento**, por su sigla en inglés).

Los resultados comparan los niveles de concentración entre la roca caja (R) y las muestras de suelo que, según la teoría, debiesen haber pasado por un proceso de acumulación debido a la lixiviación del suelo meteorizado. Efectivamente, como muestra el gráfico, este proceso ocurre, aunque en distinto grado para cada muestra y elemento. Resulta interesante que la muestra 2A es la única con un alto enriquecimiento en LREE; por otro lado, en las HREE ocurre algo distinto y dicha muestra no está tan reconcentrada en este subgrupo de elementos como, por el contrario, sí lo están ambas del sector 1.

En cuanto al impacto de una estructura geológica, como la vetilla rica en minerales Fe-Mn (2B) y su halo inmediato (2C), ambas presentan una disminución respecto al valor original de la roca caja en LREE, con la salvedad del Europio (Eu). Igualmente, en numerosos elementos alguna muestra no alcanza el límite de detección, lo que revela un fuerte proceso de empobrecimiento que parece ser más fuerte en el halo. Por otro lado, la vetilla está enriquecida en los siguientes elementos de HREE: Terbio (Tb), Disprosio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Iterbio (Yb) y levemente en Itrio (Y).

Finalmente, en la Figura 2 se muestra el coeficiente de determinación que posee la concentración de cada elemento con el total de REE, HREE y LREE (según resultados ICPM). Es relevante comentar que esta aproximación aún no es concluyente, pues el número de muestras analizadas es estadísticamente bajo; esto último afecta principalmente a la correlación con las REE totales, pues en una población pequeña de muestras la correlación más alta será con elementos del grupo predominante. No obstante, la tendencia que marca cada elemento con cada subgrupo de REE es notoria; en este sentido, elementos como el Itrio (Y), Iterbio (Yb), Erblio (Er), Lantano (La), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd) y Samario (Sm) poseen correlaciones cercanas o, incluso, mayores a 0,9 con su subgrupo respectivo.

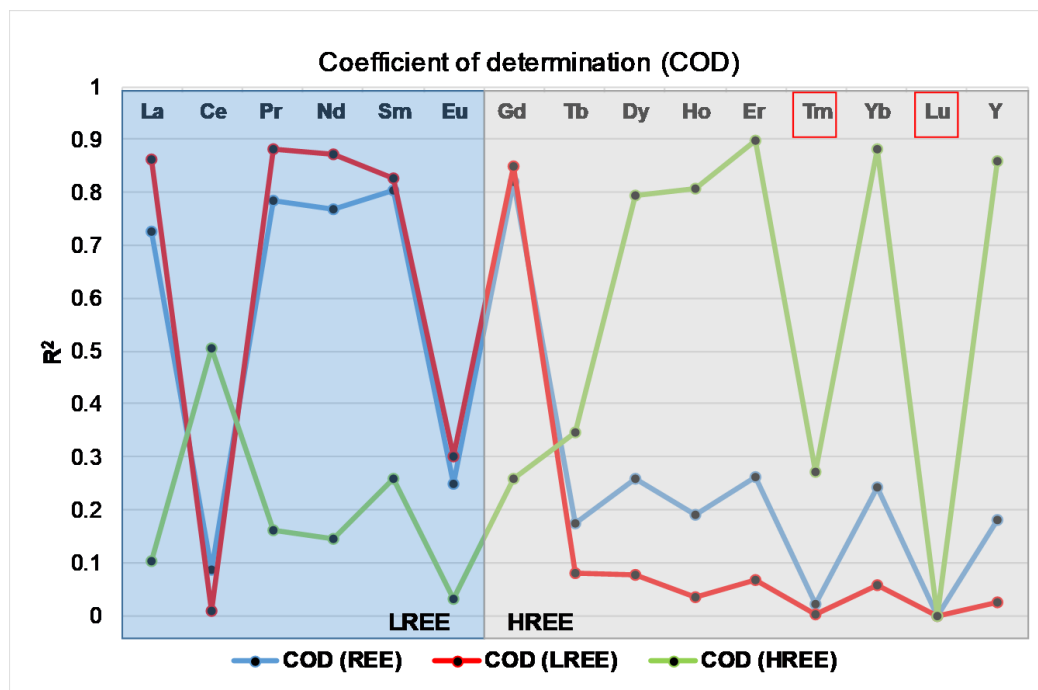


Figura 2.- Coeficiente de determinación por elemento. Los elementos encasillados en rojo poseen menos de dos mediciones sobre LOD.

4. Conclusiones y recomendaciones

Los resultados demuestran que los regolitos arcillosos estudiados sí pasaron por un proceso de enriquecimiento en REE. Dicho proceso parece ocurrir en ambos sectores del área de estudio, al menos para los elementos del grupo de HREE. Por otro lado, el sector 2 también parece haber pasado por un evento de enriquecimiento de LREE. Una situación similar es comentada por Yan Hei Li, Zhou y Zhao (2017) y Yan Hei Li, Zhou y Williams-Jones (2019), quienes comentan que las LREE son adsorbidas preferencialmente por sobre las HREE y que solo un 10% de los depósitos ion-adsorción son dominantes en HREE. Así, se podría estar en presencia de un depósito rico en HREE (sector 1) y otro subdominante en LREE (sector 2).

Se infiere que la medición de Cerio de la roca caja pudiese tener algún problema, pues es anómalamente negativa para una tonalita (<1,54 ppm) (Brunfelt y Steinnes, 1967), o bien

efectivamente se está ante una roca pobre en Cerio. En cualquier caso, se recomienda generar una población de muestras (intrusivos y regolitos) estadísticamente representativas del área de estudio, para así poder entender las diferencias entre cada pedimento y su mineralización, y correlacionar los resultados obtenidos con pFRX en terreno con los reportados por ICPM de laboratorio.

El análisis de estructuras geológicas, como las vetillas supérgenas de Fe-Mn encontradas en un perfil meteorizado, permite intuir que estos eventos posteriores al desarrollo de suelos pueden ser canalizadores de fluidos supérgenos que aportan REE al depósito; en este caso, esta vetilla pareciera ser la responsable de parte del aumento en HREE y Europio. Por el contrario, el halo arcilloso contiguo a la vetilla está altamente empobrecido en REE, probablemente por la lixiviación que la vetilla le induce.

Por último, existen varios elementos que poseen altos coeficientes de determinación con sus subgrupos respectivos, entre ellos el Itrio con las HREE, lo que valida la primera hipótesis de trabajo (H1) y la metodología de exploración de HREE. Paralelamente, la ocurrencia de LREE altamente enriquecidas levanta una nueva interrogante sobre la génesis de este depósito particular, que guarda relación con la segunda hipótesis (H2): ¿el cambio de prevalencia de HREE y LREE por sector, es debido a distintas unidades intrusivas parentales y/o a distintos eventos supérgenos y estructurales, como acidez de los suelos, potencia de la capa orgánica, entre otros? Esto abre las puertas a otros elementos, posiblemente el Neodimio, el Praseodimio o el Torio, con mayor correlación con LREE, que podrían direccionar la exploración de las LREE.

Agradecimientos

Se agradece a la empresa minera Biolantánidos por el apoyo a lo largo de las campañas de terreno, y por permitir usar y analizar muestras de sus áreas de exploración. También se agradece al laboratorio del Departamento de Ingeniería de Minería de la Pontificia Universidad Católica de Chile por realizar el análisis ICPM y proveer el instrumento portátil de fluorescencia de rayos X.

Glosario

Tierras Raras: son todos los elementos químicos del grupo de los lantánidos, desde el Lantano (La) hasta el Lutecio (Lu), además del Itrio (Y) y el Escandio (Sc).

Meteorización: alteración *in-situ* de la roca desde su estado natural (minerales primarios) que gatilla la formación de suelos (puede incorporar minerales secundarios). La meteorización puede ser física, química o biológica.

Pedimento: llanura de pendiente muy suave ($\leq 11^\circ$) que se forma como parte del estado más avanzado de la evolución del relieve.

ICPM: técnica analítica de espectrometría de masas que cuantifica la concentración de un amplio número de elementos químicos.

Fluorescencia portátil de rayos X: técnica analítica que emite rayos X y detecta elementos químicos y su concentración.

Tonalita: roca ígnea intrusiva compuesta principalmente por cuarzo y plagioclasa.

Vetilla supérgena: estructura geológica formada por la precipitación de minerales a partir de un fluido, cuya ocurrencia se origina por infiltración de aguas ácidas superficiales a través de zonas de debilidad (fracturas).

Depósitos Ion-Adsorción u Hospedados en Regolito: depósitos ricos en REE e Itrio (Y), que acumulan dichos elementos en minerales secundarios (productos de la meteorización física y química) en horizontes de suelo arcillosos, los que normalmente poseen una potencia de 6-10 metros.

Valores de condrita: se refiere a la concentración de cada elemento químico presente en las condritas (tipo de meteorito rocoso).

Límite de detección: se refiere al límite inferior que un instrumento analítico (geoquímico) es capaz de detectar.

Principio científico

La formación de depósitos de REE hospedadas en regolito depende de tres pasos esenciales: emplazamiento de un cuerpo intrusivo con minerales de REE removibles; desarrollo de perfiles

de meteorización gruesos (6-10 metros) y adsorción de REE; y preservación del depósito según condiciones climáticas (meteorización física leve/media) en pedimentos donde la acumulación de REE sea favorable.

La lixiviación supérgena afecta la roca meteorizada y forman un perfil de suelo dividido en cuatro zonas (Figura 3), desde la superficie hasta la roca intacta, según su abundancia en REE intercambiables (REE^{3+}):

- 1) Zona lixiviada/estéril de REE: incluye horizontes "A0" (suelo orgánico) y "A" del pedolito. Esta zona está empobrecida de REE, debido a la lixiviación, y enriquecida en Cerio (Ce) que precipita como cerianita (CeO_2).
- 2) Zona mineralizada de REE: sector de acumulación de REE^{3+} adsorbidas en minerales secundarios como la caolinita y de empobrecimiento en Cerio. Esta zona corresponde mayoritariamente al horizonte "B" del pedolito y a una fracción del horizonte "C", propio del saprolito.
- 3) Zona de meteorización física leve: este es un sector de transición donde la roca está meteorizada en menor magnitud.
- 4) Roca intacta: se refiere al punto del perfil en que se alcanza el intrusivo no alterado.

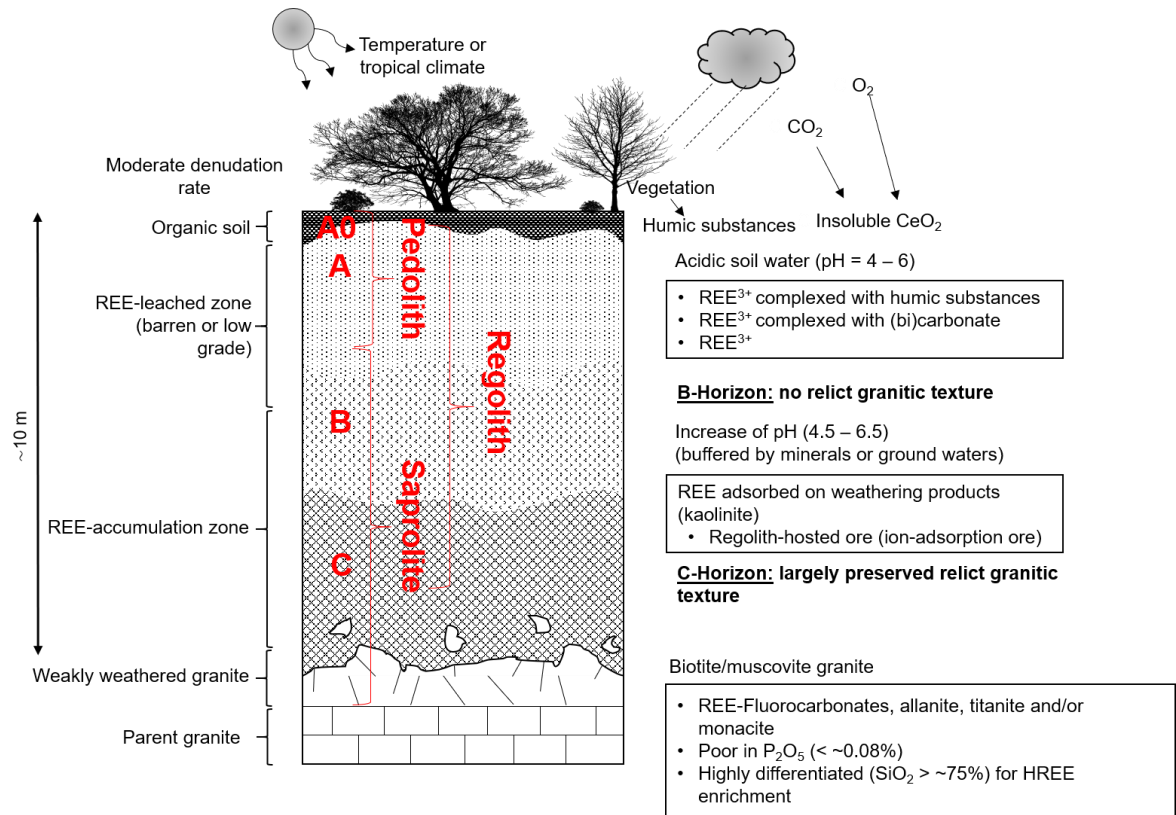


Figura 3.- Perfil de suelo en un depósito de REE hospedadas en regolito: zonas típicas, horizontes de suelo y mineralogía. Adaptado de Sanematsu y Watanabe (2016).

Referencias

Brunfelt, A. & Steinnes, E. (1967). Cerium and europium content of some standard rocks. *Chemical Geology*, 2, 199-207.

Charalampides, G., Vatalis, K., Apostoplos, B. & Ploutarch-Nikolas, B. (2015). Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, 24, 126-135.

EE. UU. United States Geological Survey (USGS), National Minerals Information Center. (2019). *Mineral Commodity Summaries*. Recuperado de <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-raree.pdf>

Gazley, M. & Fisher, L. (2014). A Review of the Reliability and Validity of Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF) Data. En *Mineral Resource and Ore Reserve Estimation – The AusIMM Guide to Good Practice* (2a ed., pp. 69-82). Melbourne, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Li, M., Zhou, M. & Williams-Jones, A. (2019). The Genesis of Regolith-Hosted Heavy Rare Earth Element Deposits: Insights from the World-Class Zudong Deposit in Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, 114, 541-568.

Li, M., Zhou, M. & Zhao, W. (2017). Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 148, 65-95.

McDonough, W. & Sun, S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.

Werner, D., Gomila, R. & Arancibia, G. (2013). Ocurrencia de elementos químicos de Tierras Raras en yacimientos tipo Óxido de Hierro-Cobre-Oro andinos. *Journal I3*, 3, 32-37.

Sanematsu, K. & Watanabe, Y. (2016). Characteristics and Genesis of Ion Adsorption-Type Rare Earth Element Deposits. *Reviews in Economic Geology*, 18, 55-79.

Simmons, R. (abril, 2019). *The Enigmatic Abundance of Rare Earth Elements: The Political Economy of Green Technology*. Ponencia presentada en Session IV, Panel 9 - Political | Economy, Oberlin College, Ohio, EE. UU.

ANEXO C: ANÁLISIS ESTADÍSTICO CON pFRX VS ICP-MS

Evaluación del uso de pFRX en exploración de depósitos REE-HR

Se realizaron correlaciones estadísticas que comparan los resultados de un mismo compósito, en tanto a concentración medida de REE con ICP-MS, con la concentración reportada de cada elemento analizado en pFRX. Haciendo esto se puede evaluar si es que existen correlaciones entre elementos y la suma total de REE, lo que puede facilitar la labor de exploración temprana.

En primer lugar, se estudió la distribución de Itrio, Lantano, Cerio, Praseodimio y Neodimio, al ser medidos con ICP-MS, versus la distribución de suma total de cada subgrupo de REE, esto es, HREE y LREE (Figura 1). Las correlaciones esperadas son altas entre cada elemento y el subgrupo al que pertenece. El Itrio tiene alta correlación con las HREE (~ 1). Los otros elementos tienen alta correlación con las LREE (0.9 a 1). El Cerio es una excepción debido a su comportamiento anómalo a lo largo de la columna de regolito, por lo que su correlación menor era esperada.

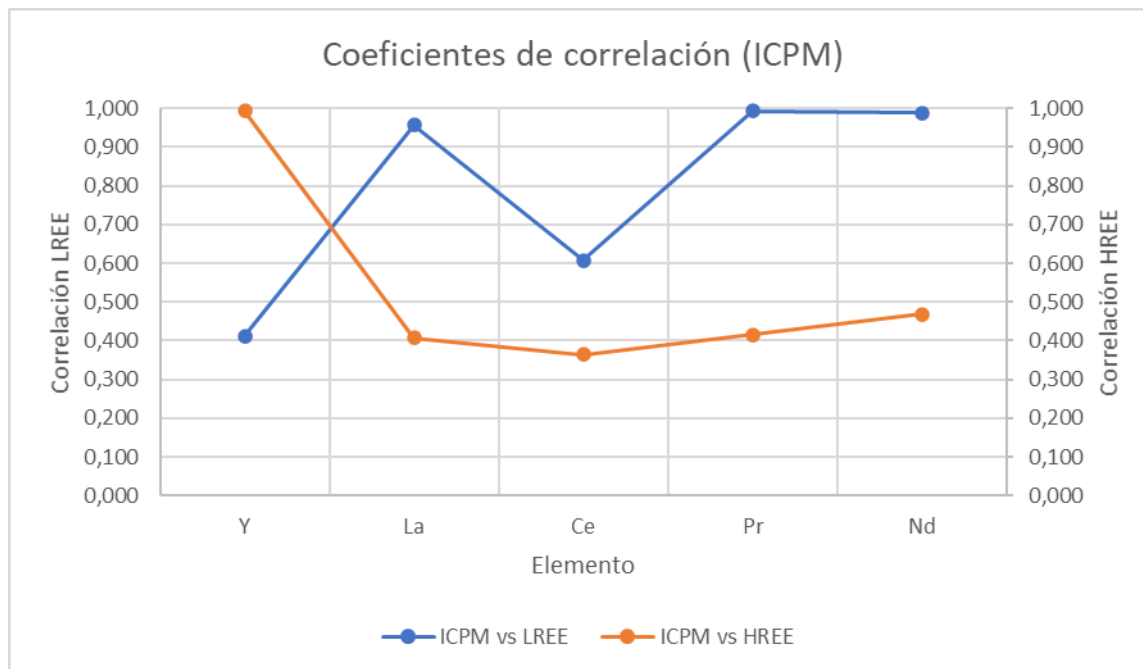


Figura 1. distribución de Itrio, Lantano, Cerio, Praseodimio y Neodimio, al ser medidos con ICP-MS versus la distribución de suma total de cada subgrupo de REE (HREE y LREE).

A continuación, se realizó un trabajo similar para la otra tecnología en cuestión, pFRX (Figura 2). Se usaron los datos de todos los elementos detectados y cuantificados por el instrumento y se compararon sus distribuciones con la concentración medida por ICP-MS en cada subgrupo. Las correlaciones son bajas (<0.4 para las LREE y menores a 0.6 para las HREE), los elementos que destacan para las LREE son el Lantano, Cerio, Manganeso y Cromo, con correlaciones iguales a 0.32, 0.27, 0.24 y 0.37, respectivamente. En el caso de las HREE, el Itrio es el único con una correlación > 0.3 (0.52).

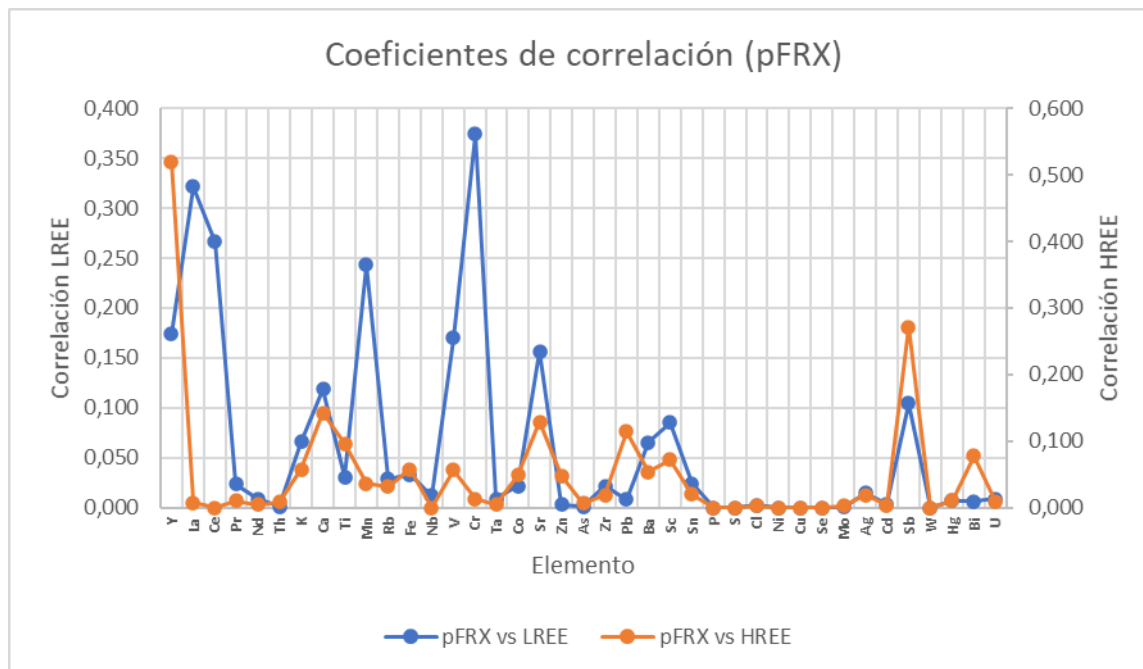


Figura 2. Distribución de elementos detectados por pFRX versus la distribución de suma total de cada subgrupo de REE (HREE y LREE).

El detalle de las correlaciones para estos elementos se muestra en los gráficos de la Figura 3 (A-B-C-D-E). El objetivo de esta evaluación es poder estudiar a partir de datos cuantitativos qué concentración medida en terreno de un cierto elemento “aseguraría” una cierta cantidad de (L-H)REE. Esta última concentración puede corresponder, por ejemplo, a una ley de corte e incluso ayudar a identificar halos de alteración tempranamente en mapeos superficiales.

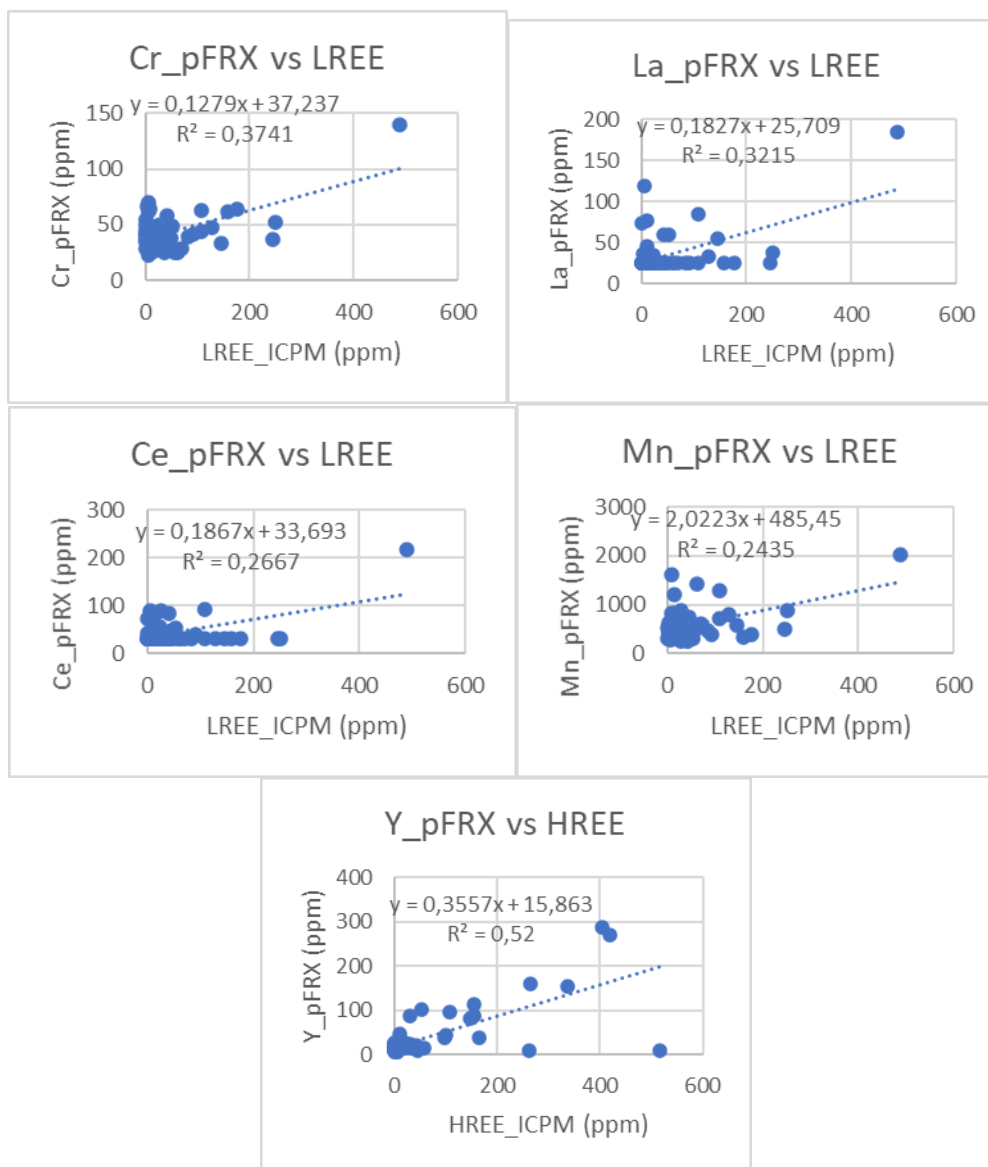


Figura 3. Correlaciones

La efectividad de utilizar estos elementos fue puesta a prueba con los mismos datos ya existentes (aquí, ICP-MS corresponde a la concentración real). Para esto, se asumió que se conoce la proporción HREE/LREE, lo que es bastante adecuado, pues una de las primeras labores de exploración es analizar la roca principal formadora de suelo, y dicha proporción suele ser bastante estable y heredable. En conjunto con la evaluación de estos

elementos por sí solos, también se plantearon tres casos extra que evalúan la labor de exploración desde otras aristas.

Corresponde, en este momento, explicar en detalle qué se consideró como “efectividad”. Básicamente, el porcentaje de efectividad se refiere a qué cantidad de veces la metodología propuesta de exploración “acierta” en calificar una muestra como sobre ley de corte o bajo ley de corte. Nacen, entonces, otras dos categorías paralelas a la efectividad: errores por sobreestimación y errores por subestimación; entre estos tres se alcanza el 100%.

En los casos en que se utiliza solo un elemento para explorar (Cerio, Lantano, Cromo, Manganeso o Itrio), simplemente se utiliza la línea de tendencia mostrada anteriormente en la Figura 3. A modo de ejemplo, para el Itrio:

$$Y(ppm) = 0.36 * HREE (ppm) + 15.86$$

Luego, si se utiliza una proporción de HREE/LREE de 1 (que es el promedio del sector de estudio), puede estimarse que con 30 ppm de Itrio medidos con pFRX se debiese alcanzar, por lo menos, 39.28 ppm de HREE y, por consiguiente, 78.56 ppm de REE totales. Este valor de 30 ppm será conocido desde ahora como el “valor crítico” del Itrio para una ley de corte de 78.56 ppm de REE.

Los otros tres casos corresponden a evaluaciones “multi-elementales”, y se basan en considerar más de un elemento en la exploración. Por ejemplo, en la propuesta “Multielemental 1” se considera que, si solo uno de los elementos ya nombrados está por sobre su valor crítico para la ley de corte estudiada, se considera que la muestra analizada está por sobre la ley de corte. Similarmente, los casos “Multielemental 2” y “Multielemental 3” requieren, respectivamente, de que 2 y 3 elementos marquen por

sobre su valor crítico para que la muestra analizada sea catalogada como “muestra sobre ley de corte”.

Los gráficos de la Figura 4 muestran el resumen de los casos de estudio. Puede notarse que el Itrio, por sí solo, es la estrategia de exploración que mejor efectividad presenta para todas las leyes de corte evaluadas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esta estrategia presenta un alto error de subestimación, lo que implicaría que durante la exploración superficial, eventualmente, se podrían catalogar muchos sectores como no atractivos, cuando en realidad sí lo son.

Entonces, finalmente dependerá del objetivo de la campaña de exploración la decisión respecto a qué protocolo utilizar en qué momento. Por ejemplo, si se quiere generar bastantes *targets* para luego iniciar una exploración de detalle, probablemente una estrategia como la “Multielemental 1” es más adecuada, pues su subestimación es bastante baja. Igualmente, hay que hacer hincapié en que estas simulaciones realizadas solamente son válidas para el sector de estudio y sus inmediaciones: suelos tonalíticos de anfíbol-biotita predominantes, grado de preservación de pedimentos, mineralizaciones preferencialmente afloradas, etc.

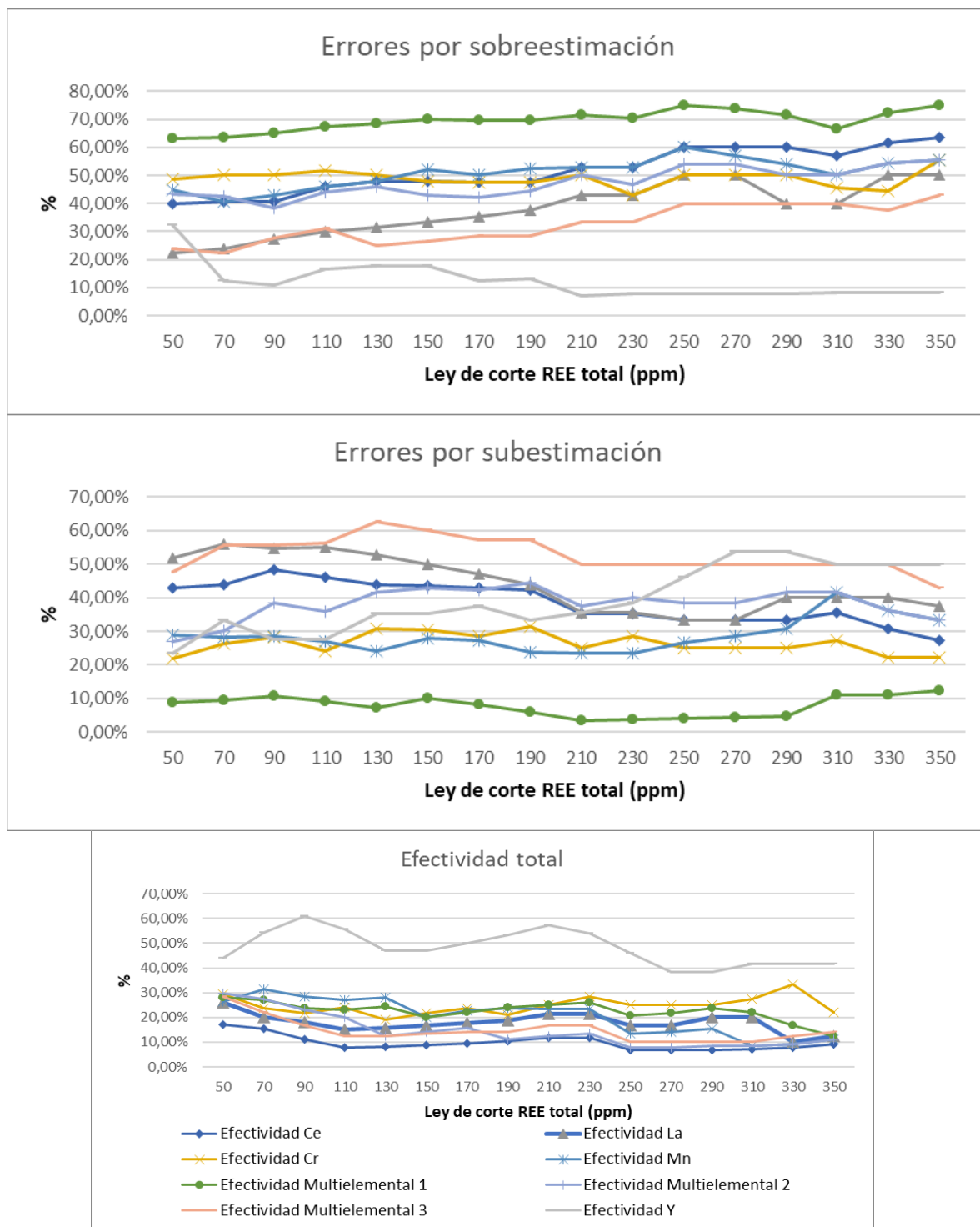


Figura 4. Errores de sobreestimación y subestimación, y Efectividad total de cada estrategia de exploración.