



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

Geochemical Exploration of Rare Earth Deposits Hosted in Regoliths of the Nahuelbuta Mountain Range

Nicolás Bustos¹, estudiante magíster y pregrado.

Carlos Marquardt^{1,3}, profesor asistente.

Álex Belmar², geólogo jefe de proyecto.

Patricio Romero^{1,4}, profesor asociado adjunto.

Álvaro Videla¹, profesor asistente.

Felipe del Valle³, estudiante magíster.

Nicolás Bustos¹, Master's and undergraduate student.

Carlos Marquardt^{1,3}, assistant professor.

Álex Belmar², project lead geologist.

Patricio Romero^{1,4}, adjunct associated professor.

Álvaro Videla¹, assistant professor.

Felipe del Valle³, master's student.

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

²Biolantánidos.

³Departamento de Ingeniería Estructural y Geotécnica, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile.

⁴Departamento de Ingeniería Mecánica y Metalúrgica, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile.

*Autor para correspondencia: cmarquardt@ing.puc.cl

¹Department of Mining Engineering, School of Engineering, Pontificia Universidad Católica de Chile.

²Biolantánidos.

³Department of Structural and Geotechnical Engineering, School of Engineering, Pontificia Universidad Católica de Chile.

⁴Department of Mechanical and Metallurgical Engineering, School of Engineering, Pontificia Universidad Católica de Chile.

*Corresponding author: cmarquardt@ing.puc.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)*

ABSTRACT

The anomalous concentration of **Rare Earth Elements** (REE) in soil profiles by the action of physical and chemical weathering processes is studied. These soils would associate with the formation of pediments in the Nahuelbuta Mountain Range during the Upper Cenozoic. Collected samples were analyzed with **ICP-MS** and **portable fluorescence X-ray** (pXRF) and come from: the parent rock (amphibole-biotite **tonalite**), clay regolith with ionic REE from two soil profiles at different depths, and a point sample of supergene **vein** of Fe-Mn and its halo.

The main goal of this study is to validate and understand the use of Yttrium as a geochemical indicator for the exploration of REE. We based our work on two hypotheses: (H1) in addition to Yttrium, there may be other elements that allow the detection of REE; and (H2) abnormal concentrations of these elements may indicate different genesis or parental rock.

The results obtained indicate that these deposits are of the **ion-adsorption** type of REE. Geochemical analyses of soil samples show heavy rare earth enrichment (HREE), whereas light rare earth enrichment (LREE) seems to be restricted to one of the sectors under study. The supergene vein of Fe-Mn is reconcentrated in Europium (Eu) and HREE; and impoverished in LREE. Its clay halo is depressed in REE.

The analysis of the samples allows us to validate the use of Yttrium as a guide element for the exploration of HREE. However, the great enrichment of LREE discovered suggests the addition of another element to the exploration (a priori, Neodymium, Praseodymium or Thorium). Such element, besides having a high coefficient of determination with this subgroup, should be identifiable in the field by a pXRF instrument.

Keywords: *Rare Earths Elements (REE), Ion-Adsorption or Regolith-hosted Deposits, pediments, ICP-MS, portable x-ray fluorescence (pXRF)*

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

1. INTRODUCTION

Rare Earths Elements (REE) correspond to 17 chemical elements with high geochemical affinity to each other, subdivided, according to their atomic number, into two subgroups: light rare earths (LREE: La-Eu) and heavy rare earths (HREE: Gd-Lu) (Sanematsu and Watanabe, 2016).

(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 Fierro-Manganoso (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

Due to geochemical similarities, Scandium (Sc) and, as a HREE, Yttrium (Y) are also considered part of the REE. These elements are considered critical for different applications: catalysts, metallurgical processes, permanent magnets, etc. (Charalampides, Vatalis, Apostoplos and Ploutarch-Nikolas, 2015). Currently, China is responsible for approximately 90% of the global REE market (Simmons, 2019) and is the country with the largest amount of identified reserves with 40% (USGS, 2019).

The abundance of REE in the earth's crust is not as strange as its name suggests, in fact they are more common than certain precious metals such as silver (McDonough and Sun, 1995). Their name is actually due to the fact that, unlike other metals, they do not typically form economically extractable deposits (Werner, Gomila and Arancibia, 2013).

A relevant deposit for obtaining REE are the ion-adsorption type deposits, which are formed by the leaching of REE from igneous rocks and its subsequent adsorption in clays. By the year 2010, these deposits contributed 20% of world production, behind IOCG and LREE-carbonate deposits (Sanematsu and Watanabe, 2016). In Chile, sectors of interest for exploration that meet the necessary geological and climatic criteria have been identified (see Scientific Principle). In this article, samples coming from regoliths of the Nahuelbuta Mountain Range are studied. This sector, together with deposits identified in Penco by the company Biolantánidos, are close to become the first REE deposits operative in Chile (www.biolantanidos.cl). This will contribute to the diversification of the mining industry in the country, besides positioning it worldwide as a new REE producer, with an estimated share of 1-3%.

The analysis carried out allows us to contrast the actual REE mineralization with the current theory of formation of ion-adsorption deposits described by Sanematsu and Watanabe (2016). As a result, we seek to validate the current exploration strategy of Biolantánides, based on the concentration of Yttrium as the best indicator of total HREE. To this end, we studied regolith samples from two sectors, determining the concentrations and the impact that the occurrence of iron-manganese oxide (Fe-Mn) veins has on the enrichment and/or impoverishment in REE. Furthermore, a statistical analysis is performed to determine correlation coefficients between the concentration of each element and the total content of REE, HREE or LREE.

2. METHODOLOGY

Samples were obtained from field campaigns carried out in the summer of 2017-2018 in a town of the Nahuelbuta Mountain Range. Geological exploration work was conducted to identify potential sectors with a high degree of HREE enrichment.

The working protocol followed in these field trips can be summarized in four sequential steps:

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 pFRX 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) Identification of the sector of interest for surface exploration according to the existence of roads, access permits, mapped intrusive units in the sector (there are intrusions with a greater contribution of HREE), old samples and/or priority pediments.
- 2) Search for powerful soil profiles that allow sampling of columns spanning several meters and the identification of zones in the weathering profile.
- 3) Description of the samples obtained and the geological structure of the soil profile.
- 4) pXRF analysis of the sample to quantify the grade of each element of interest (mainly Yttrium, Thorium and Cerium). Note that Thorium (Th), while not an REE, serves as an indicator of radioactive minerals and also correlates quite well with LREE in the Penco region.
- 5) ICP-MS analysis of the sample to obtain the concentration of all identifiable elements with less error. A relevant limitation of this analysis, which must be addressed in later studies, is that only the total fraction of REE was measured, whereas the interchangeable, metallurgically recoverable fraction remained undetermined.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In order to quantify the elements in each specimen, six samples from two sectors and different horizons of the weathering profile were analyzed (listed in **Table 1**).

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 relictica de la roca, en la que se aprecian cúmulos negruzcos posiblemente de minerales Fe-Mn y caolinita.
2A	2,0	Arcilla parda con textura relictica 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 intrusivaemplazada en el sector de estudio.

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.

Table 1. Analyzed samples. Sample names contain a number (study sector) and a letter that differentiates samples from the same sector. The intrusive sample comes from an outcrop of rock at the bottom of an estuary.

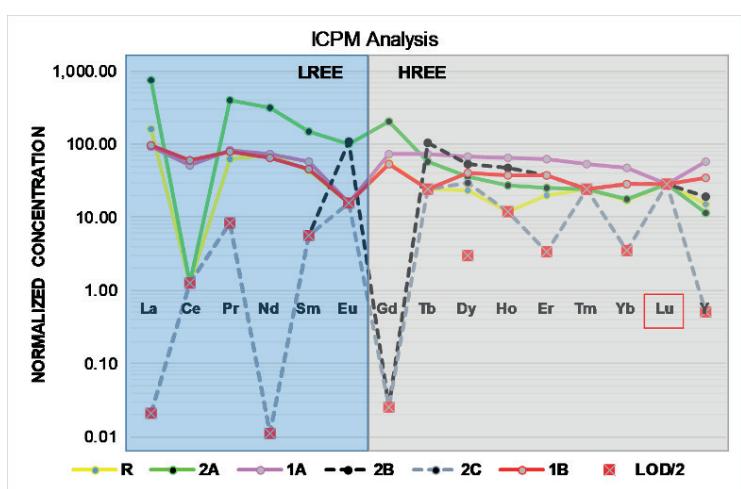


Figura 1. Concentración normalizada de REE en cada perfil de suelo, vetilla y halo según análisis ICPM (escala logarítmica). La caja con cruz azul indica, para cada elemento, el límite de detección normalizado y dividido por dos del instrumento (LOD/2). R corresponde a muestra de roca caja; y 1A, 1B,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

Figure 1. Normalized concentration of REE in each soil profile, vein and halo according to ICP-MS analysis (logarithmic scale). Blue cross boxes indicate, for each element, the standardized detection limit of the instrument divided by two (LOD/2). R corresponds to an intrusive rock sample; and 1A, 1B, 2A, 2B and 2C correspond to regolith samples (see Table 1).

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.

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), Erbio (Er), Iterbio (Yb) y levemente en Itrio (Y).

Figure 1 shows the results obtained in the ICP-MS analysis. Concentrations in the graph are normalized according to the **chondrite values** (McDonough and Sun, 1995), showing each REE element and its respective subgroup.

First, the red box around Lutetium (Lu) indicates that the ICP-MS analysis did not find measurable concentrations in any sample. When this happens, the reported concentration is set at half the LOD (limit of detection of the instrument).

The results compare concentration levels between the intrusive rock (R) and the soil samples that, according to the theory, should have gone through an accumulation process due to leaching of the meteorized soil. Indeed, the graph shows that this process occurs, although to a different extent for each sample and element. Interestingly, sample 2A is the only one with a high enrichment in LREE, whereas it is not so concentrated in HREE as it occurs for both samples from sector 1.

As for the impact of a geological structure, such as the Fe-Mn enriched vein (2B) and its immediate halo (2C), both show a decrease in LREE levels relative to the original value of the intrusive rock, with the exception of Europium (Eu). Likewise, for many elements some samples do not reach the detection limit, which reveals a strong impoverishment process that seems to be stronger in the halo. On the other hand, the vein is enriched in the following HREE elements: Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Ytterbium (Yb) and, to a lesser extent, in Yttrium (Y).

Finally, Figure 2 shows the determination coefficient for the concentration of each element with the total of REE, HREE and LREE (according to ICP-MS results). It is important to point out that this approximation is not yet conclusive, since the number of samples analyzed is statistically low, which

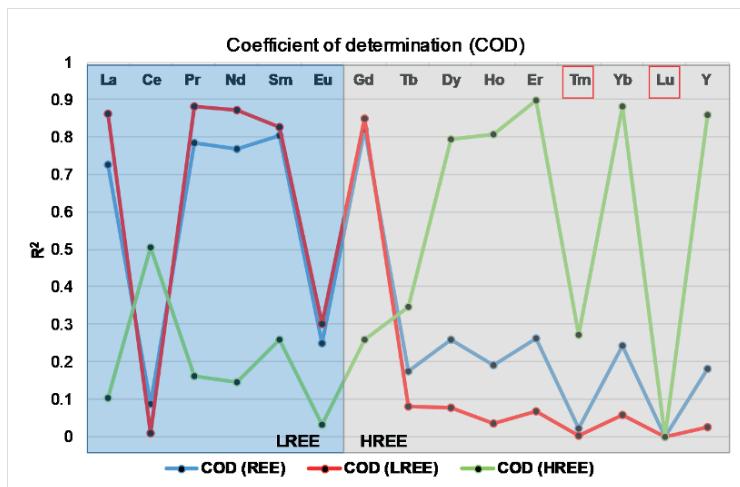


Figura 2. Coeficiente de determinación por elemento. Los elementos encasillados en rojo poseen menos de dos mediciones sobre LOD.

Figure 2. Determination coefficient per element. The elements in red boxes have less than two measurements above LOD.

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), Erbio (Er), Lantano (La), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd) y Samario (Sm) poseen correlaciones cercanas o, incluso, mayores a 0,9 con su subgrupo respectivo.

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) (Brunffelt y Steinnes, 1967), o bien efectivamente se está ante una roca pobre en Cerio.

mainly affects the correlation with the total REE, since in a small population of samples the highest correlation will be with elements of the predominant group. Nevertheless, the trend for each element with each subgroup of REE is clear; for example, elements like Yttrium (Y), Ytterbium (Yb), Erbium (Er), Lanthanum (La), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd) and Samarium (Sm) have correlation coefficients close to 0.9 with their respective subgroup.

4. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

The results show that the clay regoliths under study did go through a process of enrichment in REE. Such process seems to occur in both sectors of the study area, at least for the elements within the HREE group. On the other hand, sector 2 also seems to have gone through an LREE enrichment event. A similar situation is commented by Yan Hei Li, Zhou and Zhao (2017) and Yan Hei Li, Zhou and Williams-Jones (2019), who report that LREE are preferentially adsorbed over HREE and that only 10% of the ion-adsorption deposits are dominant in HREE. Thus, we could be in the presence of a deposit rich in HREE (sector 1) and another sub-dominant in LREE (sector 2).

It is inferred that the measurement of Cerium in the intrusive rock is either problematic, because it seems abnormally negative for a tonalite (<1.54 ppm) (Brunffelt and Steinnes, 1967), or it is indeed a rock poor in Cerium. In any case, it is recommended to collect a population of samples (intrusive and regolith) statistically representative of the study area, in order to understand the differences between each pediment and its mineralization, and correlate the results obtained with pXRF in the field with those reported by ICP-MS in the laboratory.

The analysis of geological structures, such as the Fe-Mn supergene veins found in a weathered profile, allows us to

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.

posit that these events occurring after the development of soils can be channeling supergene fluids that contribute REE to the deposit. In this case, the vein seems to be responsible for part of the increase in HREE and Europio. In contrast, the clay halo adjacent to the vein is highly impoverished in REE, probably due to leaching induced by this structure.

Finally, there are several elements that have high determination coefficients with their respective subgroups, among them Yttrium with HREE, which validates the first working hypothesis (H1) and the HREE exploration methodology. At the same time, the occurrence of highly enriched LREE raises a new question about the genesis of this particular deposit, which is related to the second hypothesis (H2): Is the change in the prevalence of HREE and LREE per sector due to different parental intrusive units and/or different supergene and structural events, such as soil acidity, organic layer potency, among others? This opens the door to other elements, possibly Neodymium, Praseodymium or Thorium, with a higher correlation with LREE, that could guide the exploration for LREE.

Acknowledgements

We thank the mining company Biolantánidos for its support throughout the field campaigns, and for allowing the use and analysis of samples from its exploration areas. We are also grateful to the laboratory of the Mining Engineering Department of the Pontificia Universidad Católica de Chile for performing the ICP-MS analysis and providing the portable X-ray fluorescence instrument.

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.

GLOSSARY

RARE EARTHS: all the chemical elements of the lanthanide group, from Lanthanum (La) to Lutetium (Lu), plus Yttrium (Y) and Scandium (Sc).

WEATHERING: in-situ alteration of the rock from its natural state (primary minerals) that triggers the formation of soils (may incorporate secondary minerals). Weathering can be physical, chemical or biological.

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:

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.

PEDIMENT: plain with a very gentle slope ($\leq 11^\circ$) that is formed as part of the most advanced state of the evolution of the relief.

ICP-MS: analytical technique that quantifies the concentration of a large number of chemical elements through mass spectrometry.

PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE: analytical technique that emits X-rays and detects chemical elements and their concentration *in situ*.

TONALITE: intrusive igneous rock composed mainly of quartz and plagioclase.

SUPERGENE VEIN: geological structure formed by the precipitation of minerals from a fluid, whose occurrence is caused by infiltration of surface acidic water through areas of weakness (fractures).

ION-ADSORPTION OR REGOLITH HOST DEPOSITS: deposits rich in REE and Yttrium (Y), which accumulate these elements in secondary minerals, due to physical and chemical weathering, in clayey soil horizons, which normally have a strength of 6-10 meters.

CHONDRITE VALUES: the concentration of each chemical element present in chondrites (type of rocky meteorite).

DETECTION LIMIT: refers to the lower limit that an analytical (geochemical) instrument is capable of detecting.

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 (REE³⁺):

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 (CeO₂).
2. Zona mineralizada de REE: sector de acumulación de REE³⁺ 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.

SCIENTIFIC PRINCIPLE

The formation of regolith-hosted REE deposits depends on three essential steps: emplacement of an intrusive body with removable REE minerals, development of thick (6-10 meter) weathering profiles and REE adsorption, and preservation of the deposit according to climatic conditions (light/medium physical weathering) in pediments where REE accumulation is favorable.

Supergene leaching affects the meteorized rock and forms a soil profile divided into four zones (**Figure 3**), from the surface to the intact rock, according to its abundance of interchangeable REE (REE³⁺):

1. Leached/sterile REE zone: includes horizons "A0" (organic soil) and "A" of the pedolith. This zone is impoverished in REE due to leaching and enriched in Cerium (Ce) that precipitates as cerianite (CeO₂).
2. REE mineralized zone: sector of REE³⁺ accumulation adsorbed in secondary minerals like kaolinite and impoverished in Cerium. This zone corresponds mainly to horizon "B" of the pedolith and to a fraction of horizon "C", typical of saprolite.
3. Mild physical weathering zone: this is a transition

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.

sector where the rock is weathered in a lesser magnitude.

4. Intact rock: this refers to the point in the profile where the undisturbed intrusive is reached.

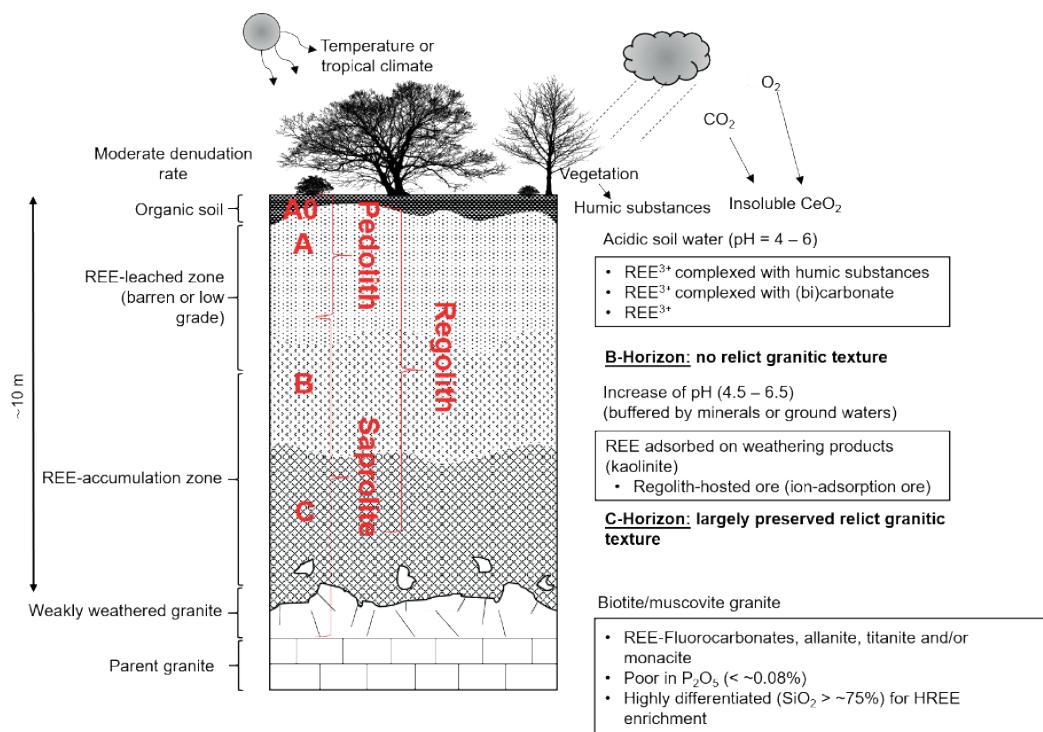


Figura 3. Perfil de suelo en un depósito de REE hospedadas en regolito: zonas típicas, horizontes de suelo y mineralogía. Adaptado de Sanematsu y Watanabe (2016).

Figure 3. Soil profile in a regolith-hosted REE deposit: typical zones, soil horizons and mineralogy. Adapted from Sanematsu and Watanabe (2016).

REFERENCES

- Brunfelt, A. & Steinnes, E. (1967). Cerium and europium content of some standard rocks. *Chemical Geology*, 2, 199-207.
- Charalampides, G., Vatalis, K., Apostolos, 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.
- 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.
- Yan Hei 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.
- Yan Hei 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.

EQUIPO DE INVESTIGADORES / RESEARCH TEAM



Nicolás
Bustos

Carlos
Marquardt

Álex
Belmar

Patricio
Romero

Álvaro
Videla

Felipe
del Valle