



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

**ENRIQUECIMIENTO DE ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO EN  
SUELOS ASOCIADOS A LOS CUERPOS ULTRAMÁFICOS DE LA  
CABAÑA, IX REGIÓN, CHILE**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN  
CIENCIAS, MENCIÓN GEOLOGÍA  
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

**JAVIER IGNACIO RIVERA VEGA**

PROFESOR GUÍA:

**MARTIN REICH MORALES**

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

**FERNANDO BARRA PANTOJA**

**DOLORINDA DANIELE**

Este trabajo ha sido financiado por el Núcleo Milenio Trazadores De Metales En Zonas De  
Subducción NC130065

SANTIAGO DE CHILE

2018

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE:** Geólogo y grado de Magíster en  
Ciencias, Mención Geología  
**POR:** Javier Ignacio Rivera Vega  
**FECHA:** 25/01/2018  
**PROFESOR GUÍA:** Martín Reich Morales

## **ENRIQUECIMIENTO DE ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO EN SUELOS ASOCIADOS A LOS CUERPOS ULTRAMÁFICOS DE LA CABAÑA, IX REGIÓN, CHILE**

Los suelos asociados a la meteorización de cuerpos ultramáficos, son conocidos por su alto contenido de metales como Fe, Co, Cr, Mn, Ni, elementos del grupo del platino (EGP) y Au. Tradicionalmente, estos depósitos de suelo y regolito sobre rocas ultramáficas están asociados a climas tropicales y largos tiempos de meteorización intensa. Sin embargo, dada la inestable naturaleza en superficie de la mineralogía presente en las rocas ultramáficas, es probable que los procesos que llevan a este enriquecimiento residual tras la meteorización de estas rocas, no estén únicamente restringidos a las latitudes donde se dan estos climas.

A través del estudio geoquímico y mineralógico detallado de diversos perfiles de suelo desarrollados sobre los cuerpos ultramáficos serpentinizados del área de La Cabaña, IX Región, se pretende dilucidar si existe enriquecimiento, redistribución y movilidad de EGP en los suelos desarrollados sobre serpentinitas del área. En estas serpentinitas se reporta la presencia de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) accesoria, con pequeñas inclusiones micrométricas de minerales del grupo del platino. Esta relación sugiere que durante el proceso de meteorización y generación de suelo, la disolución de cromita controla en gran parte la liberación de los EGP. Bajo esta hipótesis, se determinaron las razones de isótopos estables de Cr (expresada como  $\delta^{53/52}\text{Cr}$ ), para el uso de este sistema isotópico como monitor de procesos redox. Especialmente cuando existe reducción de especies de Cr(VI) moduladas por óxidos de Mn.

Las concentraciones y patrones de enriquecimiento de EGP obtenidos en este estudio, se asemejan en una escala menor a los reportados en otros depósitos lateríticos en el mundo. No obstante, la principal diferencia está en que el Ni no es retenido en los perfiles muestreados. A pesar de esto, los resultados establecen que las condiciones de pedogénesis del área, permiten enriquecer los suelos en metales como Fe, Cr, Ti, Au, EGP y REE, en especial en aquellos horizontes donde el grado de meteorización es mayor. Enriquecimiento que puede ser atribuido al incremento de fases neo-formadas en estos horizontes, como oxi-hidróxidos de Fe-Al-Mn y minerales de arcilla, los cuales pueden tener una alta capacidad de adsorción de metales en ambientes superficiales.

La señal isotópica de Cr muestra desviaciones a lo largo de un mismo perfil, donde una fuerte relación es encontrada entre los valores más negativos de  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  y el mayor contenido de EGP, en particular Pt y Pd. Este resultado estaría reflejando los procesos de enriquecimiento de estos metales en los suelos estudiados, enriquecimiento probablemente modulado por procesos redox en el caso del Pd, y por la disolución de la cromita para el caso del Pt.

Su visión se aclarará solamente cuando usted pueda mirar en su propio corazón. Quien mira hacia afuera, sueña; quien mira hacia adentro, despierta.- Carl Gustav Jung-

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al Dr. Martin Reich por darme la oportunidad de ampliar mi desarrollo científico y profesional con el desarrollo de este proyecto de tesis, el cual ha guiado con su constante apoyo y fuerte motivación científica. Agradezco al Núcleo Milenio Trazadores de Metales en Zonas de Subducción NC 130065 por el financiamiento de esta tesis y la oportunidad de realizar esta investigación. También le agradezco al Dr. José María González por su continua preocupación y aporte en esta tesis, siendo parte importantísima en su formulación. Además agradezco a los miembros de la comisión Dr. Fernando Barra y Dra. Linda Daniele, por su excelente disposición.

Agradezco las oportunidades de estancia en el extranjero durante esta tesis, donde pude aprender novedosas técnicas y conocimientos. Por eso agradezco al profesor Joaquín Proenza y Thomas Aiglsperger de la Universidad de Barcelona por su buena disposición durante mi estancia y la contribución al trabajo de tesis con sus acertados comentarios. También quiero agradecer a Ronny Schönberg, profesor de la Universidad de Tübingen, por toda la ayuda, su buena acogida y las constructivas discusiones. Además agradezco a Ilka Kleinhaus, Martin Wille, Stephan König y Elmar Reitter de la misma Universidad, por sus consejos y conversaciones durante la estancia, y por contribuir de gran manera con el trabajo de laboratorio.

A ti Andre, por todo este camino que hemos recorrido juntos, en el que me he sentido acompañado y apoyado en todo momento. Gracias por cada una de las conversaciones, risas y todos estos momentos que han sido únicos.

Agradezco también a todos mis amigos con los que pude compartir estos años, en los que disfruté mucho su compañía. Agradezco a mis amigos de la vida, Sergio, Araneda, Rino, Pancha, y a todos mis amigos de esta facultad, los grandes momentos vividos y muchas buenas experiencias compartidas. En especial, gracias a José, Mario, Cristian, Juancho, Gonchi y Boss, Paula, Tania, Óvulo, Perni, Canue y todos los LC y LCH. Y gracias a toda la comunidad del Departamento de Geología y sus funcionarios que hacen sentir este lugar como una gran familia.

A los compañeros de la oficina milenio, se agradece la buena convivencia diaria y todas las conversaciones dispersas y amenas que tuvimos. Quiero destacar a Rurik, Leo y Antonia por toda la ayuda proveída tanto en terreno como en labores de oficina.

Por último agradezco a mi familia por toda la confianza y cariño brindado durante estos años. En especial a mi padre, por inculcarme el gusto por las ciencias, y por incitarme desde muy pequeño a adentrar en los misterios del Universo. A ti Max, gracias por llenarme siempre con tu energía y a pesar que la vida nos puso a prueba hermano, de seguro que de esto saldremos fortalecidos.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1 Introducción .....	1
1.1 Motivación .....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.2.1 General.....	3
1.2.2 Específicos.....	3
1.3 Hipótesis de trabajo .....	4
Capítulo 2 Marco Geológico y Tectónico Regional .....	5
2.1 Geología Regional .....	5
2.1.1 Serie Occidental.....	7
2.1.2 Serie Oriental.....	7
2.1.3 Batolito Costero.....	7
2.1.4 Estructuras .....	8
2.2 Geología Local.....	8
2.2.1 Esquistos micáceos y rocas metavolcánicas .....	8
2.2.2 Cuerpos ultramáficos del área de La Cabaña .....	8
2.2.2.1 Centinela Bajo .....	8
2.2.2.2 Lavaderos.....	9
2.2.2.3 Cromititas .....	9
2.2.2.4 Rocas de contacto con esquistos.....	10
2.3 Rasgos Geomorfológicos y Climáticos.....	10
Capítulo 3 Metodologías .....	11
3.1 Trabajo de terreno .....	11
3.2 Separación e identificación mineral.....	13
3.2.1 Hidroseparación.....	13
3.2.2 Concentrados minerales.....	14
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido .....	14
3.2.4 Difracción de rayos X (DRX).....	14
3.3 Química de suelos .....	14
3.3.1 Elementos mayores y traza .....	14
3.3.2 Elementos del grupo del platino y oro.....	15
3.4 Isótopos estables de Cr .....	15
3.4.1 Preparación de las muestras.....	15

3.4.2	Separación del Cr.....	16
3.4.3	Mediciones de razones de isótopos estables de Cr.....	17
Capítulo 4 PLATINUM-GROUP ELEMENT ENRICHMENT IN SOILS MONITORED BY CHROMIUM STABLE ISOTOPES DURING WEATHERING OF ULTRAMAFIC ROCKS .		19
4.1	INTRODUCTION .....	20
4.2	GEOLOGICAL AND CLIMATIC SETTING .....	21
4.3	SAMPLES AND METHODS .....	22
4.3.1	Soil profile samples .....	22
4.3.2	Mineral composition and bulk geochemistry .....	22
4.3.3	Chromium stable isotopes .....	23
4.4	RESULTS .....	24
4.4.1	Mineral characterization of soil profiles.....	24
4.4.2	Bulk soil geochemistry .....	24
4.4.3	PGE and Au contents.....	25
4.4.4	Cr stable Isotopes .....	26
4.5	DISCUSSION .....	26
4.5.1	Degree of weathering of soil profiles .....	26
4.5.2	PGE and Au enrichment in soils.....	27
4.5.3	Cr isotope signal in soil profiles.....	29
4.6	Concluding remarks.....	31
4.7	Acknowledgments .....	32
4.8	References.....	32
4.9	Figures and Captions .....	38
Capítulo 5 Conclusiones.....		56
Bibliografía.....		58
Anexos.....		61
Anexo A. Imágenes y Datos SEM .....		61
Anexo B. Figuras resultados química de suelos .....		63
Anexo C. Resultados difracción DE rayos X (DRX) .....		64

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Table 1.</b> Major elements content of soil samples from profiles LC1, LC2, LC4, PFOR and PCBS. Included ultramafic index of alteration (UMIA, in %) and index of lateritisation (IOL, in %). Major elements are reported in weight percent (wt %). .....	49
<b>Table 2.</b> Trace element content in parts per million (ppm) of soil samples from profiles LC1, LC2, LC4 and PFOR. ....	52
<b>Table 3.</b> PGE and Au contents of selected samples from soil profiles LC1, LC2, LC4, PFOR and PCBS reported in parts per billion (ppb). Detection limits are between 1 - 5 ppb.....	54
<b>Table 4.</b> Cr stable isotope data reported in $\delta$ notation from selected soil samples. Errors reported as 2 standard errors. ....	54
<b>Table 5.</b> $\tau$ Cr normalized against immobile element contents of Sc and Ti.....	55

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Mapa geológico regional de la zona costera del centro-sur del país. Modificado de Sernageomin (2003) y Barra et al. (2014). ..... 6
- Figura 2.** Fotos de perfiles de suelo desarrollados sobre serpentinitas en el área de estudio. a) Perfil LC1. Se observan de base a techo, 4 horizontes de suelo diferentes. Hz A rico en materia orgánica, Hz B limonítico, Hz saprolítico de matriz fina y por último un Hz saprolítico grueso. b) Perfil LC4. Los horizontes no tienen un contraste tan claro, pero se puede notar la presencia de al menos 3 horizontes. c) Perfil P2, contiguo al perfil LC4. Se observan 4 horizontes de suelo, no tan regulares. Agujeros circulares representan porciones de suelo muestreados en la primera campaña de terreno, abajo a la derecha aparecen porciones de la roca madre. .... 12
- Figura 3.** a) Anillos hidrofóbicos dispuestos en serie con mallas de 125, 100, 75, 50 y 39  $\mu\text{m}$  para realizar tamizaje húmedo de las muestras. b) Tubo de separación en el cual se produce la separación de la muestra por densidades, con la ayuda del pulso otorgado por el dispositivo CNT-11 del laboratorio Hydroseparator Lab Barcelona®. c) Bombas metálicas puestas en el horno a 200°C para la digestión de las muestras previa a la posterior medición de isótopos estables de Cr. d) Trabajo bajo campana para la disolución de las muestras en pequeños recipientes Savillex™, también a la derecha se observan columnas de propileno para la posterior separación química del Cr. .... 18
- Figure 4.** a) Geological map of South Central Chile Modified from Barra et al. (2014) and González-Jiménez et al. (2016). b) Precipitation map of south-central Chile. Made from interpolated data collected from Center of climate and resilience research database (CR2; <http://explorador.cr2.cl>). .... 38
- Figure 5.** Geological map of the La Cabaña area in southern Chile, modified from González-Jiménez et al. (2016). The soil profile locations are showed as stars. .... 39
- Figure 6.** FESEM and SEM images of PGM and Au grains found in polished monolayers of a hydro-separated concentrate from sample LC4-4. a) sperrylite ( $\text{PtAs}_2$ ); b) Ru-Fe-Os-Ir-Ni grain surrounded by tremolite (tr) and ilmenite (ilm) grains; c) native gold grain with obscure triangle patch zones and small gold filament; d) native gold grain with a gold-refined rim in which triangle shaped patch zones are noted (80 wt% Au and 20 wt% Ag measured at the grain center using EDS). e) Porous chromite grain with a Pt-Fe nanoparticle in the rim; f) Zoom of the chromite grain and the Pt-Fe nanoparticle in e)..... 40
- Figure 7.** Bulk major ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  TOTAL, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ), minor ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\text{TiO}_2$  and MnO) and trace element (PGE+Au) concentrations for the P.FOR soil profile, located in the south part of Centinela Bajo. Additionally, the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values are shown on the right. .... 41
- Figure 8.** Bulk major ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  TOTAL, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ), minor ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\text{TiO}_2$  and MnO) and trace element (PGE+Au) concentrations for LC4 soil profile, located in the north part of the Centinela Bajo body. Additionally, the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values are shown on the right. .... 42
- Figure 9.** Chondrite normalized REE pattern for selected samples from soil profiles. Upper soil horizons (yellow) show high LREE content, contrasting with the saprolite (green) and bedrock contents. .... 43
- Figure 10.** Chondrite normalized PGE contents of soils from La Cabaña a) Samples show steep trends with Pd and Au enrichment for saprolite, and a relatively flat pattern for serpentinites. B)



Enrichment in Pd, Pt and Au in the upper limonitic horizons is also observed, although patterns are less steep than for saprolite..... 44

**Figure 11.** Weathering trends of soil samples from La Cabaña, showed in ternary diagrams. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-(MgO+SiO}_2\text{)}$  space shows Ultramafic Index of Alteration (UMIA) in mole %; b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-(MgO+SiO}_2\text{)}$  space shows the Index of Lateritisation (IOL) in wt % . ..... 45

**Figure 12.** Eh-pH diagram of Pd species in surface stream water compositions. The light blue field represents aqueous species, and light brown field the solid (mineral) species.  $a[\text{Pd}^{++}] = 10^{-12}$ ;  $a[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3.269}$   $a[\text{Cl}^-]=10^{-3.793}$ ;  $a[\text{SO}_4^{--}] = 10^{-5.076}$ ;  $a[\text{NO}_3^-]=10^{-48.59}$ . The diagram was constructed using Geochemist's Workbench software with provided database including modifications for Pd species according to Wood (1991), Azaroual et al. (2001) and Colombo et al. (2008). ..... 46

**Figure 13.** a, b, c, d) show plots of  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  against Pd, Au, Pt and total PGE content, respectively. The lighter  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signature of soil horizons corresponds with higher Pd, Pt, Au, and total PGE concentrations. .... 47

**Figure 14.** a) and b)  $\tau \text{ Sc, Cr}$  and  $\tau \text{ Ti, Cr}$  values against  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  data respectively. The results show lighter  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  in horizons with higher Cr loss (profiles LC1, PFOR and PCBS). Profiles LC 2 and 4 show lighter signatures on those horizons in which  $\tau\text{Cr}$  is relatively higher. .... 48

**Figura 15.** Imagenes SEM obtenidas para granos de cromita porosa (a) y c)), con pequeñas partículas de Pt o Pt-Fe en los bordes del grano. b) y d) secciones ampliadas. .... 61

**Figura 16.** a) Grano de Au – Ag (Promedio EDS: Au 80%, Ag 20%) con borde de alteración y refinación de Au; b) Grano de Au – Ag con heterogeneidades en el centro Au-Cu-Ag y Au-Ag-Pd. c) Grano de Au-Ag con bordes de reacción y alteración. d) Grano de Au más pequeño que los anteriores, con filamentos de Au y parches de alteración triangulares. a,b,c,d granos encontrados en probeta hidroseparada de muestra LC4-4. ilm= ilmenita. .... 62

**Figura 17.** Concentración de elementos del grupo del platino (EGP) para distintas serpentinitas en la base de los perfiles de suelo muestreados y una muestra de cromitita (LC2-3) dentro del perfil LC2. .... 63

**Figura 18.** Difractograma de la muestra PFOR-2. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; bir = birnesita  $((\text{Na,Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$ ; chl = clorita (clinocloro); frie = fridelita  $(\text{Mn}^{2+}_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH,Cl})_{10})$ ;gth = goethita  $(\alpha\text{-FeO}(\text{OH}))$ ; mt = magnetita; nac = nacrita (esmeclita  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ) ..... 64

**Figura 19.** Difractograma de la muestra PFOR-3. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); mt = magnetita..... 65

**Figura 20.** Difractograma de la muestra PFOR-4. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); mt = magnetita..... 65

**Figura 21.** Difractograma de la muestra PFOR-1. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. chl = clorita (clinocloro); chm = chamoisita; kln = caolinita; nac = nacrita. .... 66

**Figura 22.** Difractograma de la muestra LC4-1. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); pnn = pennantita..... 66

**Figura 23.** Difractograma de la muestra LC4-2. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. chl = clorita (clinocloro); chm = chamoisita; hll; halloysita; pnn = pennantita ..... 67

**Figura 24.** Difractograma de la muestra LC4-3. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. chl = clorita (clinocloro); chm = chamoisita; dik = dickita; mt = magnetita. .... 67

**Figura 25.** Difractograma de la muestra LC4-4. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); ilm = ilmenita; tr = tremolita. .... 68

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 MOTIVACIÓN

La meteorización en la superficie terrestre es uno de los agentes fundamentales en el ciclo geoquímico de los elementos en el planeta Tierra. Este proceso provoca el rompimiento y reequilibrio de fases minerales, logrando que ciertos elementos químicos sean movilizados y transportados, mientras que otros son retenidos y re equilibrados en sus fuentes. Este reequilibrio mineral en zonas superficiales, es sabido que puede enriquecer el depósito subyacente, donde la concentración de metales puede aumentar hasta en un orden de magnitud por sobre la mineralización inicial (Reich & Vasconcelos 2015). En climas tropicales, la intensa meteorización de rocas máficas y ultramáficas, genera depósitos de regolito sobreyacentes a estas, tradicionalmente llamados "lateritas", los cuales destacan por su contenido de metales base (e.g, Fe, Ni, Co, Cr, Mn), y también han despertado el interés por su contenido de metales nobles (i.e. Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Au) como sub producto (Bowles 1986; Aiglsperger et al., 2015; Aiglsperger et al., 2016). No obstante, a pesar de la tradicional asociación climática de estos depósitos, es posible que estos puedan ser desarrollados en otras latitudes si la meteorización de las rocas parentales es intensa (Taylor et al., 1992). Este posible enriquecimiento en las zonas superficiales de la tierra, está modulado por diversos factores físicos, químicos y biológicos en la cual el regolito y suelo pueden registrar las condiciones asociadas a la meteorización y el desarrollo de suelo de esta interfaz. Tal es la importancia de esta parte superficial de la tierra donde confluyen estos factores recién mencionados, que se le ha llamado como Zona Crítica (Brantley y Lebedeva 2011; Perdrial et al., 2015).

Como objeto de estudio en el área de La Cabaña, 60 km al Oeste de la ciudad de Temuco, cercano a la localidad de Carahue (Figura 1), aflora una importante extensión de cuerpos ultramáficos total y parcialmente serpentinizados (Barra et al., 1998; Hoffer et al., 2001; Barra et al., 2014; González-Jiménez et al., 2014a; González-Jiménez et al., 2016), los cuales forman parte del cinturón metamórfico llamado Serie Occidental u Oeste. Este cinturón, forma parte del basamento de La Cordillera de la Costa en Chile Sur Central, localmente llamada Cordillera de Nahuelbuta, y está compuesto principalmente de metagrauvacas con intercalaciones de metabasitas y dispersos cuerpos serpentiniticos, registrando condiciones metamórficas con gradientes de alta razón P/T (Willner 2005). En la zona de estudio, destacan dos cuerpos serpentiniticos, llamados Lavanderos y Centinela Bajo. El primero, es un cuerpo ultramáfico pequeño, encajado en esquistos micáceos, compuesto de antigorita, clorita y cromita (espinela rica en Cr). El segundo, llamado Centinela Bajo, es un cuerpo más grande, de 2 x 3 km, compuesto de dunitas, con reemplazo de granos de olivino por lizardita, con menor cantidad de piroxenos y cromita (Barra et al., 1998). Variando hacia zonas de mayor serpentización, dominadas por antigorita, con menor presencia de magnetita y cromita, junto con algunos sulfuros y presencia de clorita y tremolita (Garrido 2016). Estas rocas, han llamado la atención por la abundante presencia de cromita como mineral accesorio y también en cumulos llamados cromititas (Barra et al., 1998; Hoffer et al., 2001; González-Jiménez et al., 2014a; González-Jiménez et al., 2016), albergando mineralización de elementos del grupo del platino (EGP), en donde para estas cromititas, se reportan contenidos de

EGP del orden de 100-300 ppb totales en cromitas de Centinela Bajo y Lavaderos (González-Jiménez et al., 2014a).

La mineralogía expuesta de los cuerpos ultramáficos es inestable en condiciones superficiales, viéndose reflejado en una típica costra pardo-rojiza en las rocas ultramáficas al estar expuestas, la cual refleja las primeras partes del proceso de meteorización que las afecta, empezando con un proceso de retención de Fe, asociado la formación de oxi-hidróxidos de Fe (Bucher et al., 2015), permitiendo su rápido reconocimiento en el campo. Esta meteorización provoca que diversos metales sean liberados de sus fases huéspedes, lo que puede llevar a que sean disueltos, transportados y re-depositados en fases amorfas y/o cristalinas, incluso en el caso de los EGP (Bowles 1986; Bowles et al., 1994; Butt and Cluzel 2013; Aiglsperger et al., 2015). En particular, los minerales de EGP han sido reportados en varios depósitos de suelo altamente meteorizados alrededor del mundo y también en depósitos tipo placer, encontrándose como 1) minerales primarios en el suelo, 2) fases de alteración de granos primarios, y 3) nuevos granos minerales neoformados producto de la movilización de estos elementos en el suelo (Bowles 1986; Bowles et al., 1994; Aiglsperger et al., 2014, 2015; Reith et al., 2016). Este proceso de alteración, dispersión y re-precipitación puede generar concentraciones de EGP hasta un orden de magnitud más en el suelo, por sobre el protolito serpentinitico (Gray et al., 1996; Aiglsperger et al. 2015; Aiglsperger et al., 2016).

El presente estudio, pretende dilucidar el comportamiento geoquímico de los elementos del grupo del platino bajo las condiciones climáticas del centro sur del país, y determinar si efectivamente estos metales pueden ser re-concentrados, producto del posible transporte y su posterior retención tanto en el mismo perfil del suelo como en el área de estudio. Para esto, se determinó la química de varios perfiles de suelo, con especial énfasis en el contenido de metales (Cr, Fe, Au y EGP). Como se mencionó anteriormente, la directa asociación entre los EGP y la fase más abundante de cromo (cromita), sugiere una relación en el comportamiento de ambos tras la meteorización. Para investigar esta posible relación, se determinarán las razones de isotopos estables de cromo en los perfiles de suelo seleccionados. Este sistema isotópico no convencional reporta fraccionamientos asociados a la reducción y oxidación de especies de Cr(III) y Cr(VI), especialmente cuando la reducción está asociada a oxi-hidróxidos de Mn (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008, Zink et al., 2010; Døssing et al., 2011). Como durante el proceso de pedogénesis aumenta la proporción de fases minerales tipo arcillas y oxí-hidróxidos cristalinos y amorfos de Fe, Al  $\pm$  Mn en el suelo, estas nuevas fases, pueden tener una importante participación en el secuestro de metales como Cr, EGP y Au. Lo cual sugiere que las razones isotópicas de cromo pueden estar relacionadas con el contenido y comportamiento de estos metales.

Los EGP han sido denominados metales críticos para el desarrollo tecnológico de la sociedad (Aiglsperger et al., 2016), debido a que cuentan con una gran lista de propiedades químicas y físicas útiles en la industria moderna. Por lo que es importante entender y establecer los procesos geoquímicos que llevan a su movilidad y retención en ambientes superficiales, y con esto desarrollar herramientas geoquímicas que permitan predecir su comportamiento en estos ambientes. La Cordillera de Nahuelbuta tiene tasas de precipitación anual por sobre los 1000 mm y posee abundante vegetación (Garreaud et al., 2016), contribuyendo a una intensa meteorización.

Esto sumado a su reciente alzamiento desde el plioceno superior (Melnick et al., 2009; Becerra et al., 2013) permite encontrar perfiles de suelo de hasta 20 m en la zona. En esta tesis, se procedió a muestrear y analizar mediante diversas técnicas, distintos perfiles de suelo desarrollados sobre serpentinitas del área de estudio. Donde las razones anteriormente expuestas, sugieren que esta zona provee una excelente oportunidad para analizar la meteorización de cuerpos ultramáficos y el contenido de metales en los suelos asociados, en estas latitudes templadas a frías. Siendo un posible análogo con menor grado de desarrollo y de menor escala que los depósitos lateríticos desarrollados en climas tropicales, pero en este caso, en una región con un clima de menor promedio de temperatura anual e intensa actividad tectónica.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 General**

Establecer y comprender el enriquecimiento de elementos del grupo del platino asociado a la meteorización y desarrollo de suelos sobre los cuerpos ultramáficos del área de La Cabaña.

### **1.2.2 Específicos**

- Constreñir el contenido de metales para cada uno de los perfiles de suelo muestreados, y remarcar las posibles variaciones químicas, tanto en el mismo perfil, como en toda la zona de estudio.
- Examinar y determinar la mineralogía metálica presente en el suelo, para determinar sus asociaciones y origen.
- Establecer relaciones entre la señal de isótopos estables de cromo y el contenido de metales en los distintos perfiles de suelo.
- Aportar al entendimiento del fraccionamiento de isótopos estables de cromo durante la pedogénesis.

### 1.3 HIPÓTESIS DE TRABAJO

La exposición de cuerpos ultramáficos parcial y totalmente serpentinizados a un clima de alta tasa de precipitación anual, genera un intenso proceso de meteorización el cual provoca la liberación y dispersión de metales preciosos y base, de sus inestables huéspedes minerales hacia la zona crítica. Donde la progresiva meteorización de la roca parental, promovida por las altas de precipitación, provoca que algunos metales base y elementos del grupo del platino (EGP), puedan ser acumulados o transportados y re-precipitados durante el proceso de pedogénesis. Generando que los suelos sobre yacientes a estos cuerpos serpentínicos, posean una mayor concentración de algunos metales, como el Fe, Cr y EGP, por sobre los contenidos iniciales de la roca parental. Concentrando los EGP principalmente en las fracciones minerales finas.

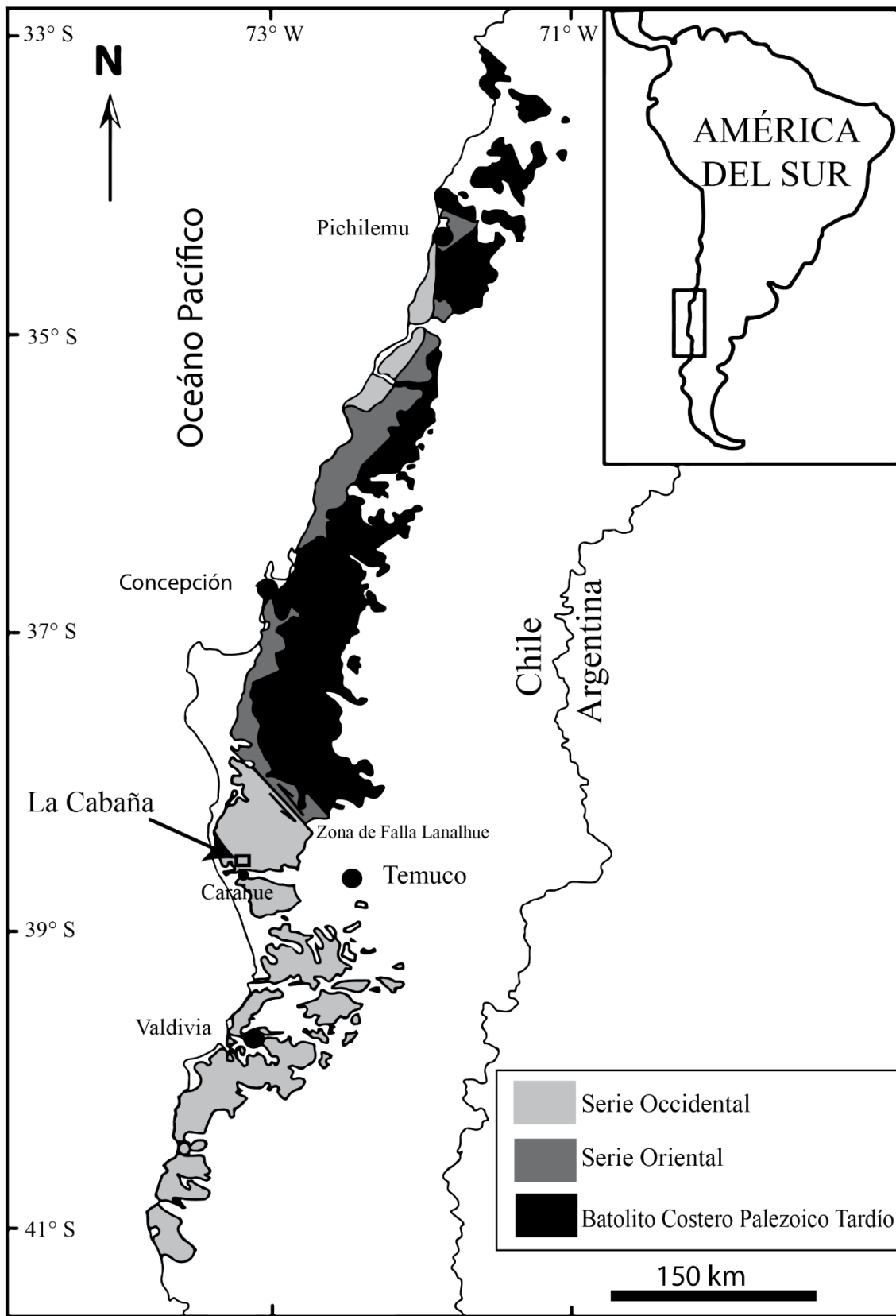
Durante la meteorización de rocas ultramáficas, la disolución de cromita controla en gran parte la dispersión de Cr y EGP. La posterior retención de estos metales en los suelos asociados, está relacionada y controlada por procesos redox de absorción y adsorción en fases neo-formadas (e.g. oxi-hidróxidos Fe, Al y Mn), que provocan un fraccionamiento medible de los isótopos estables de Cr, cambiando la signatura isotópica de Cr ( $\delta^{53/52}\text{Cr} \text{‰}$ ) en los suelos sobreyacientes a las serpentinitas del área de La Cabaña.

## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO GEOLÓGICO Y TECTÓNICO REGIONAL**

#### **2.1 GEOLOGÍA REGIONAL**

A lo largo de La Cordillera de la Costa en el centro y sur de Chile, aflora un basamento metamórfico separado en dos series o cinturones metamórficos, llamadas Serie Occidental y Serie Oriental (Aguirre 1972, Hervé et al., 1988) (Figura 1). Estas rocas registran diferentes trayectorias metamórficas, siguiendo una ruta de alto gradiente P/T en la Serie Occidental y un camino de bajo gradiente P/T para la Serie Oriental (Willner 2005). Ambas series se encuentran en contacto entre los 38 - 39° S, por la llamada Zona de Falla Lanalhue, la cual es descrita como una discontinuidad cortical de primer orden, de rumbo NO-SE, transpresiva con desplazamientos sinestrales (Glodny et al., 2008), donde hacia el Sur de esta, predomina en área de afloramiento, la Serie Occidental, y al Norte la Serie Oriental (Figura 1). Estas series metamórficas, son interpretadas como un prisma de acreción de edad (¿Devónico?) Carbonífero-Pérmico al Triásico, representando las porciones de acreción basal y frontal del prisma respectivamente (Willner et al., 2005; Richter et al., 2007; Glodny et al., 2008; Hervé et al., 2013; Romero et al., 2017). Condiciones tectónicas que reflejan un margen activo en el paleo-margen Sur Oeste de Gondwana, en donde la Serie Oriental es afectada por un metamorfismo termal asociado a la intrusión de granitoides calco-alcalinos del Batolito Costero del Paleozoico Tardío (Hervé et al., 1988) (Figura 1).



**Figura 1.** Mapa geológico regional de la zona costera del centro-sur del país. Modificado de Sernageomin (2003) y Barra et al. (2014).



### 2.1.1 Serie Occidental

Esta serie metamórfica consiste principalmente de metagrauvas y metapelitas muy deformadas intercaladas por metabasitas y dispersos cuerpos ultramáficos parcial y totalmente serpentinizados, junto con raras ocurrencias de chert, turmalinitas y cuerpos de sulfuros masivos (Glodny et al., 2008; Hervé et al., 2013). Al sur de los 39°S, es llamada también como Complejo Metamórfico Bahía Mansa (Duhart et al., 2001). La presencia de esquistos azules, y algunos bloques exóticos con asociaciones de alta presión, indican que esta serie representa condiciones de altos gradientes P/T. Los peaks metamórficos de 10-14 kbar, 350-400°C para los esquistos azules y peaks de hasta 600-700° con 11-16.5 kbar de presión para bloques exóticos con granate en la localidad de Los Pabilos (Willner et al., 2004).

Edades máximas de depósito en zircones detríticos, arrojan edades entre los 290 - 350 Ma en diversas localidades de esta serie metamórfica, teniéndose una edad de 307 Ma que refleja probablemente la edad de depósito del protolito (Hervé et al., 2013). Recientemente, Romero et al., 2017, reporta nuevas edades máximas para esquistos metapelíticos cercanos al área de estudio entre 330 – 360 Ma. En el área de Valdivia, isócronas Rb-Sr y trazas de fisión en zircón y apatito, muestran edades de exhumación de alrededor de 235 Ma y tasas de exhumación de  $0.6 \pm 0.2$  mm/a (Willner et al., 2005).

### 2.1.2 Serie Oriental

Esta serie está compuesta principalmente por metagrauvas, metaareniscas y metapelitas de origen turbidítico, con menor deformación que su par metamórfico, preservando en algunas zonas su estratificación original. Esta serie sigue un camino metamórfico de baja presión y alta temperatura, debido a que es afectada por la intrusión del Batolito Costero de edad Carbonífero-Pérmico (Hervé et al., 1988; 2013), aumentando el grado metamórfico hacia este, llegando a condiciones de facies anfibolita y granulita (400-720 °C,  $3 \pm 0.5$  kbar) (Willner et al., 2005). El estilo de deformación predominante es caracterizado por pliegues chevron apretados, verticales, que pliegan los planos de estratificación original (Glodny et al., 2005). Datos geocronológicos de circones detríticos apuntan a edades ligeramente mayores para esta serie (~340 Ma) que su par metamórfico, pero el solapamiento de algunas edades, no permite concluir directamente la secuencia de depósito y acreción con certeza absoluta (Hervé et al., 2013).

### 2.1.3 Batolito Costero

A lo largo de la Cordillera de Nahuelbuta, se observa un batolito compuesto principalmente de granitoides calcoalcalinos de edad Carbonífero Tardío al Pérmico (Hervé et al., 2007). El Batolito intruye a la Serie Oriental, generando un marcado metamorfismo de contacto hacia este. A veces es confundido con intrusivos Triásicos y Jurásicos, asociados a eventos posteriores al ambiente del Paleozoico Superior.

#### 2.1.4 Estructuras

Las zonas de contacto abrupto entre la Serie Occidental y Serie Oriental, yuxtaponen ambas series en contacto por falla a los 38°S, en la Zona de Falla Lanalhue (Richter et al., 2007; Glodny et al., 2008) (Figura 1). Caracterizada como una zona de falla NO-SE, activa (Melnick et al., 2009) de movimientos transpresivos sinestrales con vergencia hacia el Oeste (Glodny et al., 2008, Melnick et al., 2009). Probablemente involucrada en el alzamiento de la Cordillera de Nahuelbuta. Su origen se relaciona con la reactivación de fallas normales, de posible herencia del Paleozoico y también de la reactivación de cuencas Oligocenas-Miocenas del área (Glodny et al., 2008), las cuales se relacionan probablemente con las estructuras observadas de menor envergadura en el área de estudio. La presencia de sedimentos marinos del Mioceno en partes superiores de La Cordillera de Nahuelbuta, junto con la información sísmica recopilada en la Bahía de Arauco, sugieren que el alzamiento principal de este orógeno comenzó en el Plioceno (Melnick et al., 2009; Becerra et al., 2013).

## 2.2 GEOLOGÍA LOCAL

### 2.2.1 Esquistos micáceos y rocas metavolcánicas

Se presentan en gran parte de los afloramientos de la Serie Occidental. En el área, son el tipo de litología más abundante y se encuentran en contacto alrededor de los cuerpos ultramáficos. Principalmente se encuentran esquistos con abundante mica blanca y cuarzo, además esquistos cuarcíferos y cuarcitas de grano fino con biotita y minerales accesorios opacos. A su vez, se encuentran otras fases en menor cantidad como: clorita, albita, granates y también se reporta la presencia de turmalina rica en Cr (cromodravita) (Hoffer et al., 2001).

Junto con los esquistos micáceos, es común encontrar afloramientos de rocas metavolcánicas de aspecto negro, mayoritariamente compuestos de biotita y albita, acompañados de cuarzo, actinolita, clorita, titanita y magnetita. Estos aparecen también en lentes circundantes a los contactos con las rocas ultramáficas.

### 2.2.2 Cuerpos ultramáficos del área de La Cabaña

#### 2.2.2.1 *Centinela Bajo*

Es el cuerpo de mayor extensión identificado en la zona cubierto en su mayoría por vegetación. Está compuesto principalmente por dunitas serpentinizadas con reemplazo de lizardita por olivino en textura tipo malla, y con menor presencia de piroxenos. En algunas zonas también destacan serpentinitas de antigorita y magnetita. Además, se observa clorita y anfíboles junto con sulfuros y sulfoarseniuros secundarios. Tardíamente vetillas de crisotilo cortan las asociaciones minerales anteriores (Höffer et al., 2001), con magnetita en el centro de la vetilla.

El grado de serpentización es variable entre un 20 – 80 % en volumen, aumentando el grado de serpentización hacia zonas de cizalle que cortan el cuerpo, y también hacia las zonas externas de los pliegues en vaina (Garrido 2016). Estas zonas de cizalle se observan en el campo, como apariciones de bandas de serpentinitas milonitizadas que contienen una foliación idéntica a los esquistos encajantes (Hoffer et al., 2001; Garrido 2016).

#### 2.2.2.2 *Lavanderos*

Es un cuerpo ultramáfico de menor envergadura, elongado en dirección NE con forma de lente, fuertemente serpentizado. Mineralógicamente, consiste de antigorita, clinocloro y cromitas accesorias, abundante talco en la matriz y afectado por una alteración tardía, notada por clinocloro y crisotilo cortando en pequeñas vetillas la matriz (Barra et al., 2014). Las cromitas se encuentran como vetillas y lentes masivos de pocos centímetros de espesor, como también diseminada en la matriz (Barra et al., 2014; González-Jiménez et al., 2014a).

#### 2.2.2.3 *Cromititas*

En el sector de estudio, se encuentran rocas formadas por >80% granos cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) en una masa de clorita, las cuales han sido reportadas en ambos cuerpos ultramáficos. En el cuerpo de Lavanderos se observan formando lentes, formas tipo vetilla y en agregados masivos de granos de cromita, formando bandas de un par de centímetros de espesor en contacto abrupto con la roca fuertemente serpentizada. Posteriormente, estas venas, son cortadas por vetillas de crisotilo, que a veces presentan bandas negras de magnetita en el centro de la vetilla.

El metamorfismo regional impuesto sobre estas rocas, genera una alteración en los granos de cromita, donde es posible observar una zonación característica de núcleo a borde, con texturas de cromita rica en  $\text{Fe}^{+2}$  porosa hacia los bordes, pasando a una ferri-cromita (Alta en  $\text{Fe}^{+3}$ ) y en su extremo final Cr-magnetita (Barra et al., 2014). Este proceso de alteración genera un patrón químico en el que se observa un aumento de Fe y Cr junto con una progresiva disminución en los contenidos de Al y Mg con el progreso de la alteración. La matriz de estas cromititas es rellenada tardíamente por Cr-clinocloro.

Los granos de cromita albergan mineralización de EGP como inclusiones, en pequeños granos, con tamaños inferiores a 25  $\mu\text{m}$ . Principalmente se encuentran aleaciones Os-Ir-Ru, laurita ( $\text{RuS}_2$ ), erlichmanita ( $\text{OsS}_2$ ), irarsita ( $\text{IrAsS}$ ) y menormente aleaciones con níquel y otros sulfoarseniuros y antimonidos de Pt, concentrando alrededor de 250 ppb de EGP totales en estas rocas (González-Jiménez et al., 2014, 2016). Además, la alteración de la cromita y la interacción con fluidos metamórficos produce la generación de sulfuros secundarios en los granos de cromita porosa, destacando distintos tipos de sulfuros Ni-Fe-Cu, entre los cuales se incluyen la heazlewoodita ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), millerite ( $\text{NiS}$ ), pentlandita ( $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ), violarite ( $\text{FeNiS}_4$ ), y algunos sulfoarseniuros de Ni (González-Jiménez et al., 2016).

#### 2.2.2.4 Rocas de contacto con esquistos

Entre los cuerpos serpentínicos y los esquistos del área de estudio, se encuentran rocas fuertemente alteradas producto del desequilibrio químico entre ambas litologías. Estas zonas producen una alternancia de litologías que tiende a repetirse de manera similar a lo largo de los contactos encontrados en el área, en donde se encuentran esquistos mono-minerales de talco, anfíbol, clorita y esquistos de albita-biotita (Höffer et al., 2001; Barra et al., 2014). Esta secuencia se puede observar en los contactos del cuerpo ultramáfico de Lavanderos, donde dataciones radiométricas U-Pb de circones encontrados en la cloritita en contacto con este cuerpo ultramáfico, arrojan edades de  $283.4 \pm 7$  Ma (Romero et al., 2017), los cuales están asociados genéticamente a fases de óxido de Ti, como ilmenita y rutilo. Esta edad puede representar la edad del metamorfismo retrogrado, como también puede estar relacionada con el emplazamiento de las rocas ultramáficas junto con los esquistos circundantes.

### 2.3 RASGOS GEOMORFOLÓGICOS Y CLIMÁTICOS

La zona costera del centro sur del país, consta de una geomorfología marcada por la presencia de la Cordillera de Nahuelbuta, que tiene alturas de hasta unos 800 m.s.n.m y es discontinua hacia el Sur de la zona de estudio. Al este se encuentra la Depresión Central, con lomajes suaves con cotas entre los 30 – 267 m s.n.m , cubierta por depósitos neógenos pertenecientes a facies fluviales, aluviales y glaciofluviales, además de depósitos volcánicos y lacustres. La red de drenaje está caracterizada por cauces fluviales que avanzan hacia el oeste, entre los que destacan el río Imperial, con sus afluentes que nacen en La Cordillera Principal y en la cordillera de la Costa (Mella y Quiroz, 2010). En la zona de estudio, distintos afluentes menores tributan hacia el río Trovolhue el cual comparte la dirección de sus tributos, principalmente S y SE, los cuales atraviesan y circundan el área de estudio.

La precipitación anual media a los 38 ° S es mayor a los 1000 mm por año en las zonas costeras y bajas, aumentando la precipitación en las zonas altas de la Cordillera de Nahuelbuta, hasta por sobre los 2000 mm, con una temperatura media anual de ~ 13°C (Garreaud et al., 2016). Esta precipitación se concentra principalmente en las estaciones invernales, con un verano relativamente seco. Este clima fresco y húmedo favorece la abundante vegetación, marcada por bosques nativos y plantaciones exóticas (*Pinus Radiata* y *Eucalyptus*) sobre el área de estudio. Perfiles desde 1 – 20 m se observan en el área de estudio, influenciados fuertemente por el tipo y cantidad de vegetación. Hacia el sector mismo del área de La Cabaña, estos presentan en general entre tres a cuatro horizontes, de colores pardo-rojizos a pardo-amarillento. Más al sur en el área de Valdivia, se describen suelos “*rojizos arcillosos*” (Bonelli y Schlatter 1995). En la zona se pueden encontrar entisoles, inceptisoles y ultisoles.

## **CAPÍTULO 3**

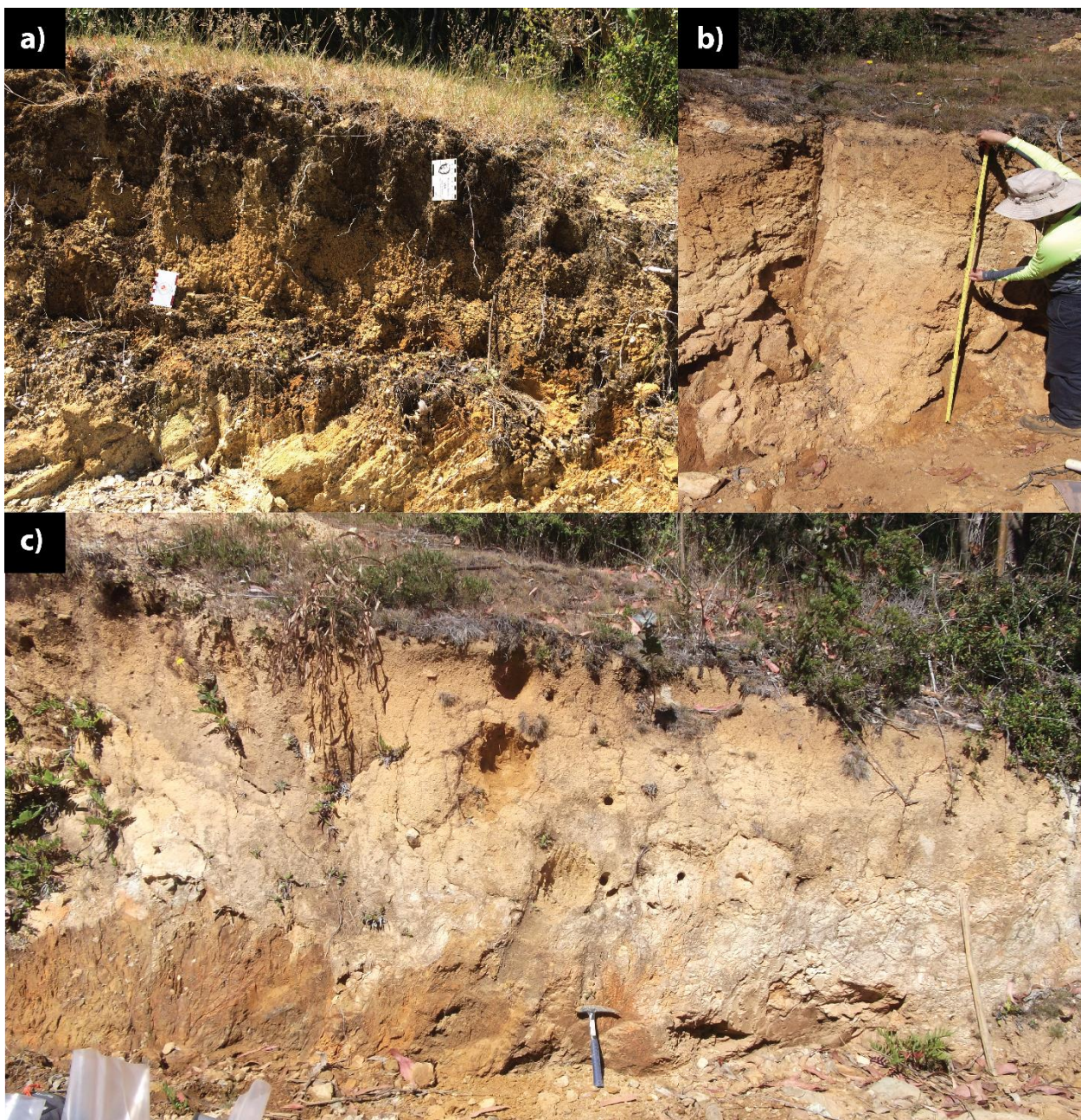
### **METODOLOGÍAS**

#### **3.1 TRABAJO DE TERRENO**

Dos campañas de terreno fueron efectuadas en el área de La Cabaña. La primera fue realizada en Abril del 2015, con una duración de tres días, en la cual se pudo hacer un primer reconocimiento del área. En esta campaña se muestrearon 5 perfiles de suelo. Por ser una zona altamente boscosa, no es fácil encontrar sitios con perfiles de suelo bien desarrollados, pero se logró encontrar zonas donde se exponen perfiles de suelo con distinto grado de desarrollo. En algunos perfiles se pudo reconocer la roca madre, y en cada uno de ellos se muestreó cada horizonte o sub horizonte de suelo identificado, tomando una muestra representativa de alrededor de 1- 1.5 kg. (Figura 2 c).

La segunda campaña de terreno fue realizada en Enero del 2016 durante una semana. En esta se recorrió con mayor detalle la zona y se observó la disposición de los cuerpos ultramáficos junto con las aparentes y probables estructuras que cortan estos cuerpos. Además, se tomó en cuenta la influencia de la geomorfología en el desarrollo de suelo. Luego, se procedió a muestrear seis perfiles de suelo (Figura 2 a y b). Esta vez se consideró mayor cantidad de material por muestra (~ 3 kg). También se tomaron muestras de algunas rocas parentales para determinar el contenido base de metales preciosos.





**Figura 2.** Fotos de perfiles de suelo desarrollados sobre serpentinitas en el área de estudio. a) Perfil LC1. Se observan de base a techo, 4 horizontes de suelo diferentes. Hz A rico en materia orgánica, Hz B limonítico, Hz saprolítico de matriz fina y por último un Hz saprolítico grueso. b) Perfil LC4. Los horizontes no tienen un contraste tan claro, pero se puede notar la presencia de al menos 3 horizontes. c) Perfil P2, contiguo al perfil LC4. Se observan 4 horizontes de suelo, no tan regulares. Agujeros circulares representan porciones de suelo muestreados en la primera campaña de terreno, abajo a la derecha aparecen porciones de la roca madre.

## 3.2 SEPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN MINERAL

### 3.2.1 Hidroseparación

Con el uso del Hidroseparator Lab Barcelona®, se logró hacer 2 concentrados de minerales pesados para dos muestras seleccionadas del perfil LC4 (muestras LC4-2 y LC4-4), dado el contenido mayor de metales preciosos encontrado en el perfil. Se trabajó con material previamente tamizado en fracciones acotadas, las cuales fueron tamizadas en húmedo (*wet sieving*) usando anillos hidrofóbicos plásticos y mallas de tamizaje de nylon de 39, 50, 75, 100 y 125  $\mu\text{m}$  (Figura 3a). Luego se procedió a la separación mineral con el uso del hidroseparator controlado por software CNT HS 11 (Aiglsperger et al., 2015).

Este equipo funciona con un tanque de agua ubicado en altura, desde el cual se otorga un flujo laminar de agua con frecuencia a fijar por software, y caudal regulado manualmente. Este flujo es llevado por una manguera que está conectada en su parte final a un tubo de pyrex en forma de “U”, donde el otro extremo de este tubo queda descubierto y es por donde se puede cargar la muestra (Figura 3b). Este aparato está inspirado e intenta simular el proceso de un placer de playa, donde el trabajo de los pulsos de olas, genera una separación mineral natural tras las irregularidades del fondo.

La muestra es puesta dentro del tubo de vidrio, el cual contiene un pequeño cilindro de vidrio que ayuda a agitar la muestra junto con el pulso de agua, generando que los granos minerales se encuentren en suspensión dentro del tubo y no se atasquen. Una vez el aparato está encendido, los pulsos laminares constantes de agua provocan que los minerales empiecen a agitarse dentro del tubo. Este proceso genera que los minerales más densos vayan hacia el fondo del tubo y los demás salgan por la parte superior de este, colectándose alrededor de este con un plato. Así este proceso se repite muchas veces hasta lograr pasar toda la muestra y quedarse con un primer pre-concentrado, el cuál es nuevamente procesado, pero esta vez en un tubo de menor perímetro y largo. Con esta segunda separación se logra que progresivamente la fracción más pesada vaya quedando atrapada en el tubo, proceso que se repite hasta llegar al concentrado final deseado. Esta última fracción, podría contener minerales pesados como por ejemplo, minerales del grupo del platino, sulfuros, óxidos, metales nobles (e.g Au), circón, entre otros. Es importante notar, que la cantidad de veces que hay que pre-concentrar la muestra, dependerá de la matriz mineral presente en esta, dado que esta última influye mucho en la interacción de las partículas con los pulsos de agua.

En esta separación se trabajó con las fracciones más finas, siguiendo la metodología de Aiglsperger et al., 2015, por la hipótesis de que los posibles minerales del grupo del platino y/o minerales que presentan EGP, en general son reportados en la literatura en las fracciones más pequeñas. Por lo que se trabajó con fracciones  $< 30 \mu\text{m}$  y  $30 - 50 \mu\text{m}$ . Para una de las muestras, se logró terminar cuatro probetas de las fracciones hidro-separadas, dos probetas  $< 30 \mu\text{m}$  y dos probetas  $30 - 50 \mu\text{m}$ , puestas en resina transparente ópticamente y luego pulidas cuidadosamente con pasta de diamante de 4 y 1  $\mu\text{m}$ .



### 3.2.2 Concentrados minerales

Previo a la hidroseparación se realizaron concentrados de minerales pesados usando la metodología tradicional con un plato de bateo para la muestra LC 2 – 4, dado que en esta se pueden ver directamente algunos granos de cromita en ella. La muestra fue tamizada previamente bajo 200  $\mu\text{m}$  y de este concentrado se realizaron tres probetas minerales para su posterior inspección. El montaje de los minerales fue realizado en probetas con epoxy y posteriormente pulidas.

### 3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Las probetas de concentrados minerales realizadas, fueron investigadas usando el equipo de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM) Jeol JSM-7100 del Serveis Científicotecnics en las dependencias de la Universidad de Barcelona, España, y también, el equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) FEI Quanta 250 ubicado en el Departamento de Geología de la Universidad de Chile.

Para lograr la correcta visualización en el equipo, las probetas minerales fueron metalizadas con una delgada película de Carbono usando el equipo Cressington Carbon Coater 108 carbon/A del mismo departamento.

### 3.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

Para la identificación mineral, se realizó un análisis semi-cuantitativo de difracción de rayos X para las muestras de los perfiles LC4 y PFOR. La preparación de las muestras consiste en generar un polvo uniforme de alrededor de 1  $\text{cm}^3$  de la muestra, con un tamaño de grano  $< 75 \mu\text{m}$ . Además se analizó las fracciones finas en agregados orientados, previamente separados mediante repetidos ciclos de centrifuga con 60g de muestra. Ya preparadas, las muestras fueron analizadas usando el instrumento Bruker D8 Advance Bragg-Brentano en el Departamento de Física, de la Universidad de Chile, usando radiación  $\text{CuK}\alpha 1$ . Las muestras fueron escaneadas de  $2^\circ$  a  $80^\circ$  en pasos de  $0.02^\circ$  con 0.1 s por cada paso, con condiciones del equipo en 40 kV y 30 mA.

## 3.3 QUÍMICA DE SUELOS

### 3.3.1 Elementos mayores y traza

Para la caracterización geoquímica de los suelos, se realizaron análisis de elementos mayores y traza bajo el uso de distintas técnicas. Las muestras analizadas, fueron previamente homogenizadas y cuarteadas en fracciones menores entre 50 – 100 g. En el caso de elementos mayores, se realizó fluorescencia de rayos X (XRF) tras fusión por metaborato de litio y espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), realizados por Australian Laboratory Services Ltda. (ALS, Geochemistry). Para el caso de los elementos traza, las muestras fueron enviadas al mismo laboratorio y analizadas con espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).



### 3.3.2 Elementos del grupo del platino y oro

De un total de treinta y dos muestras, las cuales representan horizontes de suelo específicos y algunas rocas parentales (serpentinitas y una muestra de cromitita, ver Anexo B), se tomó una fracción de 100 g previamente homogenizada y cuarteada, y se les aplicó ensayo de fuego, el cual es una de las metodologías típicas para determinar la concentración de metales preciosos, como EGP y Au. El ensayo consiste primero en fundir la muestra, para luego añadir óxido y sulfuro de níquel, donde este último funciona como colector de metales preciosos. Posteriormente se colecta este sulfuro y es disuelto con especial precaución con la volatilidad del Os. Finalmente se determinan las concentraciones de EGP y Au por ICP-MS. Este análisis fue realizado en Genalysis, Perth, Australia. Límites de detección entre 1 – 2 ppb.

## 3.4 ISÓTOPOS ESTABLES DE Cr

Veinte y dos muestras de cinco perfiles de suelo diferentes, fueron seleccionadas para la medición de isótopos estables de Cr. Este trabajo fue realizado en los laboratorios de geoquímica isotópica ubicados en las dependencias del Departamento de Geociencias de la Universidad de Tübingen, Alemania.

### 3.4.1 Preparación de las muestras

En primer lugar, las muestras fueron molidas cuidadosamente usando un mortero de ágata, reduciendo la muestra a un tamaño homogéneo. De estas, más un estándar de peridotita (JP-1 de Geochemical Reference Samples del Geological Survey of Japan (GSJ)) se separaron alícuotas de 20 mg para su posterior digestión y se agregó un blanco analítico. Dada la probable presencia de minerales del grupo de la espinela (cromita) y para asegurar una completa digestión de la muestra, se digirieron las muestras en bombas metálicas a presión en un horno a 200 °C por tres días con una mezcla de 200 ml de HF + HNO<sub>3</sub> (Figura 3c). Pasado los tres días, se extrajeron las muestras de las bombas, se agregaron 0.5 ml de HCl 6 M y nuevamente al horno por 24 h más, para romper posibles enlaces con fluoruro creados durante la digestión y asegurar la digestión total de las muestras (Figura 3d). Finalmente, las muestras fueron extraídas, puestas en vasos precipitados Savillex™ de 15 mL con HCl 6 M y luego secados bajo campana en sala limpia usando un plato caliente a 100°C.

Una vez secas, las muestras fueron digeridas en 10 mL 6M HCl y mezcladas a baño ultrasónico por 15 minutos. Después de esto se agrega una solución llamada *double-spike*, la cual posee una conocida concentración de 22 ppm de Cr(III) en HNO<sub>3</sub> 2M, compuesta mayoritariamente de los isótopos <sup>54</sup>Cr y <sup>50</sup>Cr, los cuales sirven de monitores durante la medición de la razón de isótopos de Cr (Schoenberg et al., 2008). Dado que el contenido de Cr de cada muestra fue previamente determinado, se tomó una fracción de la muestra, calibrada volumétricamente, para lograr una concentración de 1.5 µg de Cr en cada alícuota, a la que luego se le agregan 68.2 µL de solución *double-spike*, y se dejan homogeneizar en plato caliente a 80 °C durante la noche. De esta manera se obtiene una razón constante entre la muestra y el *double-spike*, y como ambas concentraciones

de Cr son conocidas, es posible corregir posibles fraccionamientos artificiales provocados en la posterior separación del Cr y en la medición realizada en el espectrómetro de masa (Schoenberg et al., 2008, 2016).

### 3.4.2 Separación del Cr

El proceso de separación del Cr de posibles elementos de la matriz que puedan causar una posterior interferencia en el espectrómetro, consiste en una purificación tras el paso por 3 columnas cromatográficas.

Una vez digeridas y homogenizadas las muestras con el *double-spike*, al día siguiente se empiezan la separación del Cr por la primera columna. Esta contiene 4 mL de una resina porosa aniónica Biorad Dowex®AG1-X8, en columnas de polipropileno de 7.5 mL y permite purificar las muestras de Fe. La resina es limpiada con 2 mL de agua ultra pura (18.2MΩ cm), después 5 ml de HNO<sub>3</sub> 5M y nuevamente 2 mL de agua ultra pura para remover el ácido y se pre-condicionan las columnas con 5 mL de HCl 6M. Esta resina tras el paso de la muestra, dejará atrapado el Fe en esta, por lo que el Cr seguirá su camino a través de la columna. Por esto previo a cargar las muestras, se les agrega 1mL de HCl 6M, se colocan los recipientes bajo las columnas y se cargan las muestras en las columnas. El Cr es recolectado en los recipientes con la ayuda de 5 mL de 6M HCl y es dejado a secar en plato caliente a 85°C por la noche.

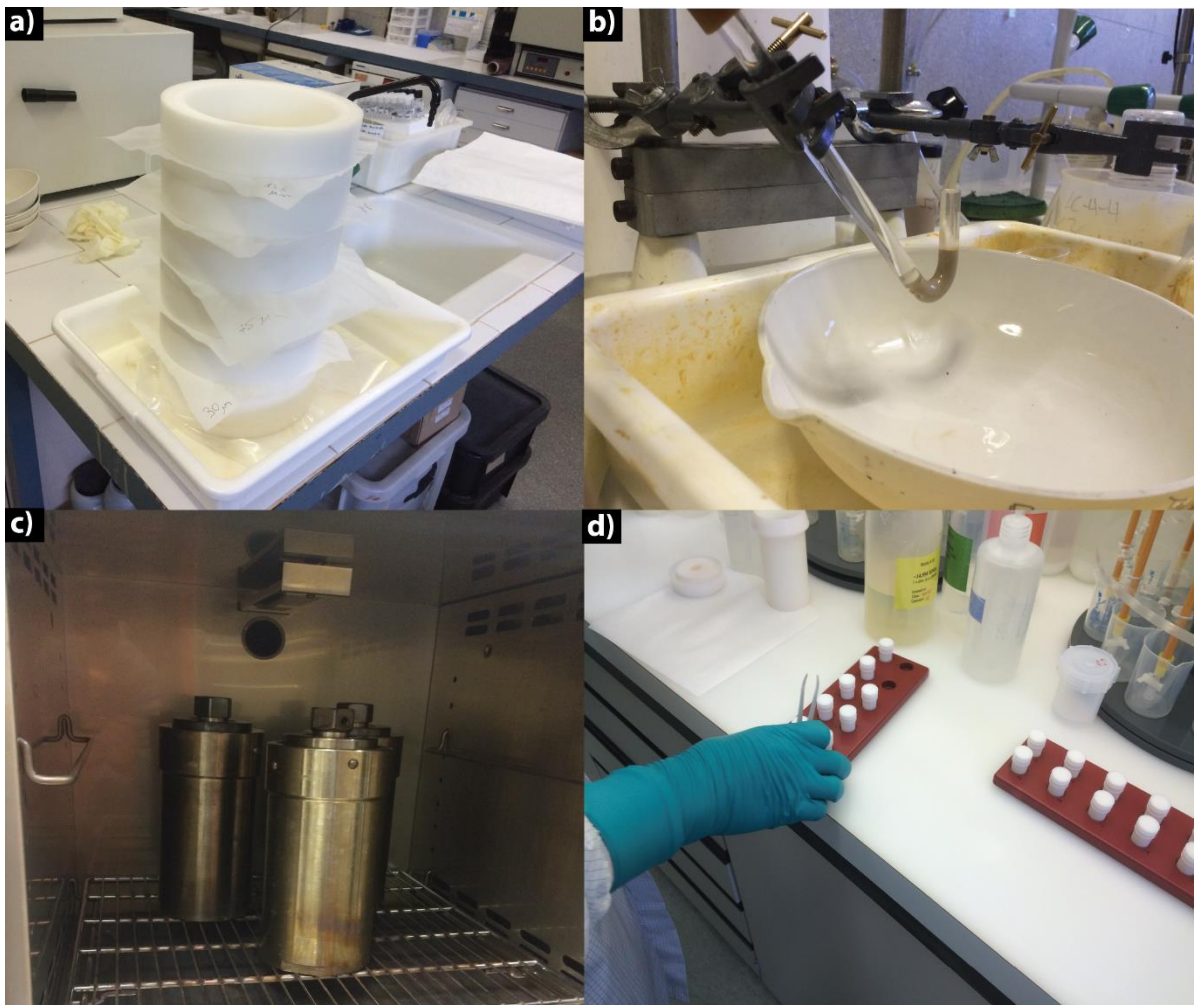
La segunda columna de separación del Cr, consiste en añadir 2 mL de resina catiónica BioRad Dowex® AG50W- X8, en columnas de propileno de 7.5 mL. Las muestras son disueltas en 0.4 mL de HCl 6M, y dejadas en plato caliente a 130°C por una hora. Se limpian las columnas con 4 mL de HCl 6M, 5 mL de agua ultra pura y por último 10 mL de 1M HCl. Inmediatamente antes de la separación, se agrega 2 mL de agua ultra pura a las muestras para generar una solución de 2.4 mL de HCl 1M. Se agregan los recipientes bajo las columnas, y se añade la muestra, la cual empieza a ser colectada con la ayuda de 9 mL de HCl 1M. Dado que el cromo no es retenido en la resina bajo estas condiciones y queda como Cr (III).

La última columna de separación, también se trata de una resina catiónica la cual permite quitar elementos de la matriz como Ti y V. Antes de poder comenzar esta última etapa de separación, las muestras se dejan descansar por tres días, dado que el Cr queda asociado con nitratos de la forma  $[\text{Cr}^{+3}(\text{NO}_3)_3] \times 3 \text{H}_2\text{O}$ , y al pasar los días, comienza la solvatación del Cr con agua hasta quedar como un complejo de la forma  $[\text{Cr}^{+3} \times 6 \text{H}_2\text{O}]^{+3}$ . Una vez lista la muestra se ponen 0.5 mL de resina catiónica BioRad Dowex® AG50W- X8, en columnas de propileno de 7.5 mL. La resina se limpia con 5 mL de 6M HCl y 5 mL de agua ultra pura y se condiciona la resina con 5 mL de 1M HCl. Nuevamente las muestras son secadas y luego disueltas en 1.5 mL de 0.4 M HNO<sub>3</sub> para ser cargadas en las columnas. En esta separación, primero son liberados los elementos de la matriz con la adición de 3.75 mL de 0.5M HF y 10 mL de 1M HCl. Ya después de esto se procede a reunir el Cr en los frascos con dos pasos de 5 mL de 2M HCl. Para nuevamente secar la muestra en plato caliente y luego volver a disolver con 0.2 mL de 14.5 M HNO<sub>3</sub>. Tras esto son nuevamente secadas y digeridas con 0.15M HNO<sub>3</sub> para la posterior medición en el espectrómetro de masas.

### 3.4.3 Mediciones de razones de isótopos estables de Cr

Las mediciones de las razones de isótopos estables de Cr, se realizaron en el espectrómetro de masas multi-colector de plasma de acoplamiento inductivo ThermoFisher Scientific NeptunePlus (MC-ICP-MS) localizado en los laboratorios del grupo de Geoquímica Isotópica del Departamento de Geociencias de la Universidad de Tübingen. Las mediciones se realizaron en condiciones instrumentales estándar y un auto-sampler. El instrumento se ejecutó en modo de resolución media para evitar interferencias poliatómicas de  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  sobre  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$  sobre  $^{54}\text{Cr}^+$  y cualquier contribución potencialmente presente de interferencias isobáricas de  $^{50}\text{Ti}^+$ ,  $^{50}\text{V}^+$ ,  $^{54}\text{Fe}^+$  en los isótopos de Cr, que se controlaron a partir de  $^{49}\text{Ti}^+$ ,  $^{51}\text{V}^+$  y  $^{56}\text{Fe}^+$  (Schoenberg et al., 2008, 2016). Simultáneamente, se detectaron los cuatro haces de iones de Cr ( $^{50}\text{Cr}^+$ ,  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{53}\text{Cr}^+$ , y  $^{54}\text{Cr}^+$ ), durante 90 ciclos cada uno con 8 s de tiempo de integración. Los datos se presentan en la notación  $\delta$  (por mil ‰) con respecto al estándar isotópico de Cr NIST SRM979 como:

$$\delta^{53/52}\text{Cr} = \left( \frac{^{53/52}\text{Cr}_{\text{sample}}}{^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}} - 1 \right) * 1000$$



**Figura 3.** a) Anillos hidrofóbicos dispuestos en serie con mallas de 125, 100, 75, 50 y 39  $\mu\text{m}$  para realizar tamizaje húmedo de las muestras. b) Tubo de separación en el cual se produce la separación de la muestra por densidades, con la ayuda del pulso otorgado por el dispositivo CNT-11 del laboratorio Hydroseparator Lab Barcelona®. c) Bombas metálicas puestas en el horno a 200°C para la digestión de las muestras previa a la posterior medición de isótopos estables de Cr. d) Trabajo bajo campana para la disolución de las muestras en pequeños recipientes Savillex™, también a la derecha se observan columnas de propileno para la posterior separación química del Cr.

## CAPÍTULO 4

# PLATINUM-GROUP ELEMENT ENRICHMENT IN SOILS MONITORED BY CHROMIUM STABLE ISOTOPES DURING WEATHERING OF ULTRAMAFIC ROCKS

Javier Rivera<sup>1\*</sup>, Martin Reich<sup>1</sup>, Ronny Schoenberg<sup>2</sup>, José María González-Jiménez<sup>3</sup>, Fernando Barra<sup>1</sup>, Joaquín Proenza<sup>4</sup>, Thomas Aiglsperger<sup>4</sup>, Sebastien Carretier<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Department of Geology and Andean Geothermal Center of Excellence, FCFM, Universidad de Chile, Plaza Ercilla 803, Santiago

<sup>2</sup>Department of Geosciences, University of Tübingen, Germany

<sup>3</sup>Department de Mineralogía y Petrología and Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Universidad de Granada-CSIC)

<sup>4</sup>Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

<sup>5</sup>GET, Université de Toulouse, CNRS, IRD, France

\*Corresponding author: jarivera@ing.uchile.cl

Keywords: Platinum-group elements, supergene, ultramafic rocks, chromium stable isotopes

### ABSTRACT

Weathering of ultramafic rocks can lead to the formation of soil profiles with high concentrations of Fe, Ni, Co, platinum group elements (PGE) and gold. Traditionally, these deposits are also known as “laterites” and are formed under tropical climates and stable tectonic conditions. However, little is known about their development in colder regions, and the factors governing PGE and gold mobility and enrichment under these weathering conditions are less constrained. We studied five soil profiles developed above serpentinized, chromite-bearing ultramafic rocks from La Cabaña, located in the Coastal Range of South-Central Chile (38° S). By combining major and trace element geochemistry with chromium stable isotope data, we evaluated the enrichment of metals in these soils under humid and cold climate conditions, and tested the relation between PGE/Au dispersion and chromite dissolution. The results show that the soils developed at La Cabaña, have a higher PGE/Au concentration than the parent serpentinite rock, with  $\Sigma$ PGE and Au reaching up to 160 ppb and 29 ppb in a limonitic soil horizon and clay saprolite, respectively. Most soil samples have negative  $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ , within a range of  $-0.089 \pm 0.012 \text{ ‰}$  to  $-0.320 \pm 0.013 \text{ ‰}$  (average of  $-0.178 \text{ ‰}$ ), and are in agreement with previous data reported in modern soils. A significant relation between  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  data and PGE/Au concentrations is observed in the studied soil horizons, where isotopically lighter values of  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  are coincident with the highest concentration of PGE and gold. These results show that pedogenetic processes operating at La Cabaña are capable of increasing significantly the total PGE/Au content of specific soil horizons. Such processes are complex and multivariate but are primarily modulated by chromite dissolution and the formation of secondary phases such as clay minerals and oxy-hydroxide phases in the soil. Our findings provide evidence that significant weathering and PGE/Au accumulation

are not only restricted to tropical latitudes, and that the chromium isotope system is a useful proxy to track surface redox process and noble metal enrichment during pedogenesis.

## 4.1 INTRODUCTION

Intense chemical weathering promotes the dissolution, remobilization, and reprecipitation of elements at or near the Earth's surface, resulting in alteration and modification of deeply formed rocks. These processes operate together on primary minerals so as to adjust to the new environmental conditions, creating a stratified weathering profile that contains a comprehensive record of chemical reactions (Reich and Vasconcelos, 2015). If the parent rock and its mineral constituents are enriched in an element of economic interest, secondary in situ accumulation of metals may result in a two-to tenfold increase in metal grades for commodities such as Ni, Cu, Fe, Mn, Al, and Zn (Reich, 2017). In particular, the pervasive weathering of ultramafic rocks can lead to weathered regoliths with one or more horizons containing exploitable reserves of Ni and Co, also known as "nickel laterites" (Thorne et al., 2012; Butt and Cluzel, 2013). This supergene enrichment process, also known as "lateritisation", is also responsible for dispersion and accumulation of economic or near-economic concentrations of platinum group elements (PGE) and gold in these deposits (Bowles, 1986; Bowles et al., 1994; Gray et al., 1996; Varajão et al., 2000; Traoré et al., 2008b; Aiglsperger et al., 2015, 2016).

Although much controversy remains, several studies have shown that PGE and Au are mobile under surficial or near-surface conditions, particularly in lateritic soils with a high development of Fe-Mn oxy-hydroxides or clays in tropical to subtropical environments (Bowles et al., 1994; Gray et al., 1996; Sassani and Shock, 1998; Van Middlesworth and Wood, 1999; Azaroual et al., 2001; Hattori et al., 2004; Colombo et al., 2008, Reith et al., 2014). It is in these supergene settings where PGE mobility may even lead to the formation of secondary platinum group minerals (PGM), as reported in laterites in Brazil, Dominican Republic and Australia (Gray et al., 1996; Cabral et al., 2011; Aiglsperger et al., 2015, 2016; Reith et al., 2016). Considering that mineral assemblages in ultramafic rocks are unstable under surface conditions (Bucher et al., 2015), the weathering of ultramafic rocks and development of enriched soils on top is not only restricted to tropical climates, and may occur also in cooler climate regions (Taylor et al., 1992).

High PGE and Au concentrations are commonly associated with the occurrence of accessory chromite and nickel-sulfide phases in ultramafic rocks (O'Driscoll and González-Jiménez, 2016). As chromite typically hosts PGM and native Au as micrometer to nanometer-sized inclusions within sulfides, oxidative weathering of ultramafic rocks can result in PGM and metals being concomitantly released during chromite dissolution (Traoré et al., 2008a). Hence, the dissolution of chromite from host rocks is a rate limiting step controlling the liberation of PGE and Au into soils, and overall, a first-order control on noble metal dispersion in surface environments. Chromium is present in its trivalent oxidation state in chromite, and is released as Cr(III) aqueous species during weathering. Previous studies have shown that Cr isotopes do not significantly fractionate during weathering and through oxidation from Cr(III) to Cr(VI) (Izbicki et al., 2008; Zink et al., 2010). In contrast, the reduction of Cr(VI) to Cr(III) leads to isotopic fractionation in the per mil range on the  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  ratio, depending on the electron donor/acceptor involved in the

reactions (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008; Zink et al., 2010; Døssing et al., 2011). Chromium released from the host rock as Cr(III) aqueous species can be oxidized to hexavalent Cr by surface reactions with Mn oxides present in soils (Oze et al., 2007). This Cr release involves a redox cycle in which mobile species of Cr(VI) are flushed away and immobile Cr(III) is retained in soils. This retention depends on the presence of clays or Fe-Al oxy-hydroxides, which can back-reduce Cr (VI) to Cr(III) within the soil profile if ferrous Fe, reduced S species or organic materials are present (Eary & Rai 1987, Døssing et al., 2011). This process is exemplified by the commonly lighter  $\delta^{53}/^{52}\text{Cr}$  signatures measured in soil horizons, and heavier  $\delta^{53}/^{52}\text{Cr}$  values reported for surface and ground waters (Frei and Polat, 2013; Berger and Frei et al., 2014; Frei et al., 2014; D'Arcy et al., 2016). Despite these significant advances, little is known about the geochemical factors controlling Cr isotope fractionation during weathering of chromite, and the potential use of  $\delta^{53}/^{52}\text{Cr}$  signatures to track noble metal enrichment in soils.

In this paper, we aim to evaluate the geochemical controls on PGE and Au enrichment during oxidative weathering of chromite-bearing ultramafic rocks, and test if noble metal enrichment in soils developed above such rocks can be monitored using the chromium stable isotope system. We studied five soil profiles developed above chromite-bearing serpentinized ultramafic rocks at La Cabaña in South-Central Chile. Our approach combined major and trace element geochemistry with Cr stable isotope data along soil profiles of variable thickness and degrees of weathering. Chromium isotope systematics was used here as a soil redox proxy due to the well-documented fractionation of Cr isotopes during redox process (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008; Frei et al., 2009; Zink et al., 2010). Our results point to a significant correspondence between the measured  $\delta^{53}/^{52}\text{Cr}$  and PGE concentrations in soil, suggesting that noble metal enrichment in lateritic soil horizons may be influenced by similar processes affecting the Cr redox cycle during pedogenesis.

## 4.2 GEOLOGICAL AND CLIMATIC SETTING

The ultramafic rocks studied here outcrop at La Cabaña near the city of Temuco, and are hosted within the Late Paleozoic Accretionary Complex of Central Chile in the Coastal Range of southern Chile (locally named Nahuelbuta Mountains) (Fig. 4a). This metamorphic complex basement comprise different metamorphic rocks separated in two metamorphic belts called the Western Series and Eastern Series, mainly composed by deformed metagraywackes, metapelites, metabasites and a few occurrences of serpentinites bodies within the Western Series (Hervé 1988; Hervé et al., 2013; González-Jiménez et al., 2014a). The climate of the Coastal Range at 38°S is characterized by a mean annual temperature around 13°C and a mean annual precipitation (MAP) above 1000 mm per year in coastal areas and lowlands (Fig. 4b). Precipitation increases with altitude in the Nahuelbuta Range (Garreaud et al., 2016), and is mostly concentrated during the rainy winter season. This cool humid climate favors the growth of abundant vegetation in the studied area, presently represented by native forests and patches of exotic plantations including *Pinus radiata* and Eucayptus.

At La Cabaña, partially and totally serpentinized ultramafic rocks occur in two main outcrops, Lavanderos and Centinela Bajo (Fig. 5). Centinela Bajo is the largest body identified in

the area, and is surrounded by micaceous schists and metavolcanic rocks. It is composed of serpentinitized dunites with lizardite replacing olivine, and serpentinites with antigorite  $\pm$  talc, tremolite and chlorite. In both ultramafic bodies, minor presence of pyroxenes and Cr-spinel is noted. Chromite grains occur disseminated, in veins, concentrated in “pods”, and also forming irregular chromitite boulders ( $> 50$  cm) with  $> 90\%$  of modal chromite replaced by chlorite (Barra et al., 1998, Hoffer et al., 2001, Barra et al., 2014; González-Jiménez et al., 2014a). PGE and Au mineralization occurs in chromitite as PGM inclusions ( $< 25$   $\mu\text{m}$ ) including laurite ( $\text{RuS}_2$ ), erlichmanite ( $\text{OsS}_2$ ), irarsite ( $\text{IrAsS}$ ), gold particles ( $\text{Au}^0$ )  $< 10$   $\mu\text{m}$  and other Pt sulpharsenides and antimonides. The total average concentration of PGE in these rocks are from a few dozen ppb in serpentinites up to  $\sim 250$  ppb in chromitites, as reported by Gonzalez-Jimenez et al., (2014a, 2016). The regional retrograde metamorphism has affected the chromite grains, progressively changing them with time. Chromite grains are characterized by  $\text{Fe}^{+2}$  rich compositions that vary to  $\text{Fe}^{+3}$  rich variety towards the rim, followed by Cr-magnetite (Barra et al., 2014). The altered porous chromite also hosts secondary PGM including micro- to nano-sized Pt-Fe particles and native gold ( $\text{Au}^0$ ) particles of  $< 10$   $\mu\text{m}$  in size. Also, Ni-Fe-Cu sulfides have been reported, including millerite ( $\text{NiS}$ ), violarite ( $\text{FeNiS}_4$ ) and Ni sulpharsenides (González-Jiménez et al., 2016).

The smaller Lavanderos ultramafic body is a NE-trending, elongated and pervasively serpentinitized body surrounded by mica schists (Fig. 5). The mineral association consists of antigorite, clinocllore, accessory chromite and talc. The Lavanderos serpentinite is affected by a late alteration event, with chrysotile cutting the antigorite matrix in small veinlets (Barra et al., 2014). Chromite is found in lenses of a few centimeters thick, as well as disseminated grains within the serpentinite matrix.

## 4.3 SAMPLES AND METHODS

### 4.3.1 Soil profile samples

Thirty samples were collected from five soil profiles developed above the ultramafic body of Centinela Bajo (Fig. 5). Samples were taken using a plastic soil probe (hand tube) and a plastic shovel to avoid metal contamination. Each sample (1.5 – 3 kg each) was collected from representative soil horizons and included, from bottom to top, bed rock (serpentinites), green coarse saprolite, gray or pale clay saprolite, yellow to brownish, sometimes reddish limonitic soil horizons (B horizons), and brownish to dark brownish uppermost horizons (A horizons). The sampled soil profiles have variable thickness, from 1.2 m (LC 1) up to 12 m (P.FOR), and are mainly developed above schistose serpentinite with antigorite  $\pm$  talc, accessory chromite and Cr-magnetite grains, and antigorite  $\pm$  tremolite, talc and Cr-magnetite serpentinite.

### 4.3.2 Mineral composition and bulk geochemistry

Mineral characterization of the samples was undertaken using a combination of X-ray diffraction (XRD), hydroseparation (HS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. XRD analyses were carried out using a Bruker D8 Advance Bragg-Brentano instrument in the



Department of Physics, University of Chile, using  $\text{CuK}\alpha 1$  radiation. The powdered samples ( $<200\ \mu\text{m}$ ) were scanned from  $2^\circ$  to  $80^\circ 2\theta$  with a step size of  $0.02^\circ$ , in steps of with 0.1 s, and operating conditions of 40 kV and 30 mA. Additionally, mineral concentrates of selected samples were obtained for SEM observation. The samples were wet-sieved using plastic screens, panned, selected for monolayers and then mounted with epoxy. Additionally, heavy mineral concentrates included in polished monolayers were obtained for two samples at the Hydroseparation Laboratory at the University of Barcelona, using a computer-controlled HS device CNT HS11, following the methodology by Aiglsperger et al., (2015). The samples were crushed with an agate mortar and then wet-sieved in different size fractions using plastic screens. Mineral separates of size fractions  $<30\ \mu\text{m}$  and  $30\text{--}50\ \mu\text{m}$  were obtained, using between 300–500 g per fraction. Polished monolayers were studied with a FEI Quanta 250 SEM at the Andean Geothermal Center of Excellence (CEGA), University of Chile, equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) and a back-scattered electron (BSE) detector. Additionally, two polished monolayers were inspected using a JEOL JSM-7100 field emission (FE) SEM at the Serveis Científics i Tecnològics, University of Barcelona, Spain.

Soil samples were analyzed for major and trace elements in the Australian Laboratory Services (ALS, Geochemistry) using a combination of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), X-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) techniques. PGE and Au contents were determined at Genalysis Ltd. (Maddington, Western Australia) by fire assay with nickel sulfide collection and measured by ICP-MS (detection limits between 1-5 ppb).

#### 4.3.3 Chromium stable isotopes

Twenty-two samples of the five soil profiles were gently crushed using an agate mortar, and 20 mg aliquots were taken for digestion. Samples were digested in pressurized bombs with a mixture of  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  to ensure dissolution of resistant phases such as chromite. Samples were taken up with 0.5 mL 6M HCl into 15 mL Savillex Beakers®, dried down on a hot plate, and then dissolved and stored with 10 mL of 6M HCl. Prior chemical separation, volumetrically-calibrated aliquots of each sample were taken at a Cr concentration of  $1.5\ \mu\text{g}$ , followed by the addition of  $68.2\ \mu\text{L}$  of  $^{54}\text{Cr} - ^{50}\text{Cr}$  double spike solution and overnight homogenization on a hot plate at  $85^\circ\text{C}$ . The addition of double spike with a known sample-spike ratio, allows to correct for any chemical fractionation that may occur during chemical purification of Cr from the matrix (Schoenberg et al., 2008).

The purification of Cr from matrix elements was achieved using the protocol described by Schoenberger et al. (2016), and involves chemical separation by three different anion-cation exchange chromatographic propylene columns. The first column stage is prepared with a Biorad Dowex® AG1-X8 anionic porous resin and allows to remove Fe from samples. After that, two steps of chemical purification with BioRad Dowex® AG50W-X8 cation resin were done. Samples processed using these chemical procedures have been shown to produce matching Cr isotope ratios (Babechuk et al., 2016; Schoenberg et al., 2016; Wille et al., 2018).

All Cr isotope ratio measurements were performed using a ThermoFisher Scientific NeptunePlus multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) at the Isotope Geochemistry Laboratory of the Department of Geosciences, University of Tübingen. The instrument was run in medium resolution mode to avoid polyatomic interferences from  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  on  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$  on  $^{54}\text{Cr}^+$  and  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  on the interference monitor  $^{56}\text{Fe}^+$ , respectively (Schoenberg et al., 2008, 2016). Data are reported in the  $\delta$  notation in per mil (‰) relative to the isotopically certified international reference material NIST SRM979:

$$\delta^{53/52}\text{Cr} = [(^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}_{\text{sample}}) / (^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}) - 1] \times 1000$$

## 4.4 RESULTS

### 4.4.1 Mineral characterization of soil profiles

XRD analyses of soil samples show the presence of chlorite (clinochlore and chamoisite), kaolinite, smectite group minerals (nontronite), magnetite, goethite and Fe-Al-Mn oxyhydroxides phases. SEM observations of heavy mineral separate monolayers show the presence of chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), monazite ((La, Ce, Nd, Th) $\text{PO}_4$ ), rutile ( $\text{TiO}_2$ ) and sulfides, including acanthite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), chalcopyrite ( $\text{CuFeS}$ ), covellite ( $\text{CuS}$ ), pyrrhotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), Fe-Ni±Co sulphides and sulfarsenides, native gold ( $\text{Au}^0$ ) and electrum (Au-Ag) grains (Fig. 6). Two platinum-group minerals (PGM) were identified in the hydro-separated concentrate of sample LC4-4, one sperrylite ( $\text{PtAs}_2$ ) grain and a 15  $\mu\text{m}$  Ru-Ir-Os-Pt-Fe-Ni grain (Fig. 6). Also, micrometer-sized platinum ( $\text{Pt}^0$  or Pt-Fe) particles were observed in the rim of porous chromite grains. Gold grains were found in the 30 – 50  $\mu\text{m}$  fraction, and one grain was found in the < 30  $\mu\text{m}$  fraction, showing an average content of 80 wt% Au and 20 wt% Ag (measured by EDS). In some cases, a few wt% Cu and Pd were found in the Au grains. The rims of Au grains show Ag depletion and Au refining, characterized by patchy textures and small filaments (Fig. 6). Additionally, micrometer-sized native Au particles were observed encapsulated within tremolite grains.

### 4.4.2 Bulk soil geochemistry

The major and trace element chemical analyses of soil and saprolite samples from selected soil profiles are shown in Table 1. Figures 7 and 8 display the chemical variations of selected major ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), minor ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , MnO) and PGE+Au as a function of depth for two representative soil profiles, P.FOR and LC-4. Upward enrichment (retention trend) is noted for Fe and Al, and a progressively loss of Mg and Si is observed in the upper horizons for some profiles, contrasting chemically the saprolite with the upper soil horizons. In profile P.FOR (Fig. 7), these differences are well established, where the serpentinite and saprolite have > 20 wt % MgO, while the limonitic and organic matter rich upper soil horizons show < 5 wt % MgO. This geochemical shift is coupled with the increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content up to 35.4 wt % and  $\text{SiO}_2$  depletion to 20.7 wt % (Fig. 7). These variations correlate with an increase of immobile elements such as Nb, Sc, Ti, Zr in upper soil horizons (see Table 1 and 2). Soil profile LC4 shows similar major element trends with depth, although variations are more subtle than profile P.FOR (Fig. 7 and 8). In the same way, profile LC1 and LC2, have a similar trend through depth, but with slighter

variations than profile P.FOR. Soil profile PCBS has much less prominent chemical differences of major elements in sampled soil horizons, suggesting a lesser degree of weathering (Table 1).

Chromium ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) contents in soil profile P.FOR (Fig.7) vary from 0.14 - 0.28 wt % in bedrock and coarse saprolite, increasing to 2.77 wt % in a mottled limonitic horizon (P.FOR – 2, Table 1). This Cr rich horizon also contains higher concentration of metals such as Co, Cu, Mn, PGE, REE and Sc in this horizon (Fig. 7 and Table 1, 2 and 4). Titanium ( $\text{TiO}_2$ ), on the other hand, shows an upward increase in soil profiles, with a few hundred of ppm in bedrock up to 1.3 wt % in upper horizons (Fig. 7). Phosphorous ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) and Zr contents follow the same trend reported for Ti (Table 1). In contrast, manganese concentrations do not follow a clear pattern with depth, although this element is concentrated in limonitic horizons in profiles LC-1 and P.FOR (Fig. 7 and Table 1). In profile LC-4 manganese contents do not vary with depth, however, a Fe-Mn concretion with 2.88 Mn wt % is present between the saprolite and the upper horizons in this profile (Table 1). Ni contents decreases toward the surface, showing a clear loss of this metal on the surficial horizons, even with less content than the parent rock, changing Ni concentrations from 1500 – 2000 ppm in bedrock to ~ 500 ppm in upper soil horizons, with the exception of one less developed limonitic soil horizon (e.g., sample P.FOR - 3) with a slightly increase in Ni content (2370 ppm).

Total rare earth element (REE) concentrations are higher in the uppermost horizons than the serpentinite and saprolite (Fig. 9, Table 2). Highest concentrations are reached at upper limonitic soil horizons from profile P.FOR, having up to 98 ppm of total REE, contrasting with 4 ppm at the bottom of the profile (saprolite). Soil profiles P.FOR, LC1 and LC2, have total REE concentrations that are one order of magnitude higher than the serpentinite average content, especially noted on light REE (LREE) contents with respect to heavy REE (HREE), marked by a positive anomaly in Ce content in upper soil horizons (Fig. 9).

#### 4.4.3 PGE and Au contents

Total PGE contents of soil and saprolite samples from La Cabaña are between (17–160 ppb; Table 3). The higher value reported corresponds to the limonitic soil horizon from profile P.FOR (sample P.FOR-2). In profiles LC2 and LC4, higher PGE (123 and 117 ppb respectively) concentrations correspond to clay-rich saprolite horizons (see profile LC4 in Fig. 8). Among all PGE, Pd and Pt, have the higher concentrations in soils. Palladium content range from 2 ppb up to 87 ppb, followed by Pt contents from 4 up to 53 ppb. Ru contents range from 3 to 39 ppb and the other PGE (Os, Ir, Rh) are depleted in these profiles, sometimes below the detection limit (1-5 ppb) (Figs. 7 and 8) However, in coarse saprolite horizons PGE concentrations are indistinguishable from bedrock PGE contents. Gold contents range between 3 and 29 ppb, with slight variations throughout the soil profiles, Gold concentrations in profile P.FOR, for example, show an increase in gold content in the limonitic soil horizon, similarly to Pt, Pd and Ru (Fig. 7). In contrast, in profile LC4, the gold content decreases from bottom to top (Fig. 8).

Chondrite-normalized PGE+Au concentrations in saprolite samples of soil and saprolite samples, show an enrichment in Pt-group PGE (PPGE) and Au, with respect to serpentinite bedrock

(Fig 10. a). Upper limonitic soil horizons of profile PFOR have also the PPGE enrichment pattern (Fig 10. b)), although patterns are less steep than saprolite enrichment patterns of profile LC4.

#### 4.4.4 Cr stable Isotopes

The Cr stable isotope data of samples from La Cabaña are reported in Table 4. All soil samples have negative  $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ , within a range of  $-0.089 \pm 0.012 \text{ ‰}$  to  $-0.320 \pm 0.013 \text{ ‰}$  (average of  $-0.178 \text{ ‰}$ ), with the exception of sample LC4-5 (Fe-Mn concretion), which shows a positive  $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$  of  $+0.129 \text{ ‰}$ .

The  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  data show two distinct trends with depth (Figs. 7 and 8). The first trend represented by soil profiles LC2, LC4 and P.CBS, is characterized by  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values that progressively increase towards the top, with lighter saprolite at the bottom (Fig. 8). The second trend, represented by soil profiles P.FOR and LC1, show a mirror pattern, with  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values decreasing towards the top, with lighter compositions at the limonitic horizons (B horizons) (Fig. 7). A striking feature of this second trend is how the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values mirror the total PGE and Au contents. In fact, the isotopically lighter values of  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  are coincident with the highest concentration of PGE and Au along the profiles, noticed especially for Pt and Pd contents (Fig. 7 and 8, Tables 3, 4).

## 4.5 DISCUSSION

### 4.5.1 Degree of weathering of soil profiles

Magnesium and Si are main chemical components of ultramafic rocks, and after weathering they are removed whereas Al and Fe tend to be retained in the soil. This geochemical shift is related to the breakdown of parent rock mineralogy, followed by the development of secondary minerals such as clay minerals and oxy-hydroxide phases. In order to track the degree of chemical alteration of rocks, weathering indexes are used to quantify the elemental remobilization and characterize the degree of chemical alteration (Babechuk et al., 2014). The Ultramafic Index of Alteration (UMIA, using molar ratios), proposed by Ailgsperger et al. (2015) and the Index of Laterisation (IOL, in % wt, Babechuk et al. (2014), are calculated as:

$$UMIA = 100 \times \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_{3(T)}}{SiO_2 + MgO + Al_2O_3 + Fe_2O_{3(T)}}$$

$$IOL = 100 \times \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_{3(T)}}{MgO + SiO_2 + Fe_2O_{3(T)}}$$

These index values illustrate the weathering trend of ultramafic rocks in ternary AF-S-M or A-F-SM diagrams (Al, Fe, Si, Mg respectively, and Fig. 8). UMIA values of soil samples from La Cabaña range from 4.2 % to 46.8 % and IOL values range from 20.6 % to 72.2 %. The less weathered, coarse saprolite samples resembles the bedrock contents with a poor stage of weathering, and the higher values are reached at upper limonitic horizons of profile P.FOR, with all sampled profiles following a geochemical change toward iron retention in these (Fig. 11). These

values, are in agreement with an intermediate stage of weathering or moderately “laterised” according to Babechuk et al., (2014) classification.

As weathering progresses, it may lead to the formation of laterite-type soils, where metals released at the weathering front can be incorporated into Fe-Al oxy-hydroxide phases, clays, serpentine and chlorite-type minerals (Butt and Cluzel, 2013). Additionally, residual accumulation of resistant phases, has also plays an important role as a metal-retention mechanism in lateritic soils (Bowles et al. 2017). At La Cabaña, these two mechanisms may explain the enrichment of precious and transition metals observed in the clay saprolite in profiles LC2 and LC4 (Fig. 8, see Table 4). These profiles show a poor degree of weathering and are characterized by a high abundance of chromite, ilmenite, rutile and zircon grains in the upper horizons. Furthermore, metal enrichment is noted in Fe-rich soil horizons with characteristic red to yellow-brownish coloration. These features are consistent with the degree of weathering (UMIA) calculated at the particular depth in the profile PFOR (Fig. 11). This enrichment trend is also observed for immobile elements such as Ti, Zr, Hf, Nb and Sc (Table 1 and 2).

Mass balance calculations using  $\tau$  factors allows quantification mass gains and losses of individual chemical elements relative to fresh parent rock at La Cabaña. The  $\tau$  factors were calculated using:  $\tau = \frac{C_{j,s}/C_{i,s}}{C_{j,p}/C_{i,p}} - 1$ , where the concentration “ $C_s$ ” of an element “ $j$ ”, against the concentration “ $C_i$ ” of an immobile element “ $i$ ”. Tau values for Cr against Sc and Ti concentrations are reported in Table 1. The  $\tau_{Sc,Cr}$  show in general, negative values, despite the increase in Cr concentrations in most of soil horizons. These results point to progressive Cr lost in these soils, although the presence of resistant chromite and Cr-magnetite grains, suggest a relative slow dissolution kinetics in comparison to other primary phases such as olivine or pyroxene.  $\tau_{Ti,Cr}$  values are in agreement with Sc normalized values for profiles PFOR and LC1, but in other hand, show an opposite trend for profiles LC2 and LC4, where isotopically lighter soil horizons do not have the more negative  $\tau_{Ti,Cr}$  values, suggesting that resistive minerals (e.g., Fe-Ti oxides, chromite) could be mechanical trapped in these profiles, and hence, buffering the Cr isotopic signal.

The chemical patterns observed in the soil profiles at La Cabaña are similar to those reported in more mature lateritic soils, and seem to be controlled by bedrock lithology, degree of weathering and the geomorphological context of the soil profiles (Freyssinet et al., 2005). However, it is important to note that weathering at La Cabaña is incipient and does not reach the degree of weathering that is typical of tropical laterites in stable tectonic regions (Thorne et al., 2012; Butt and Cluzel 2013; Babechuk et al., 2014; Aiglsperger et al., 2016). Despite these limitations, our findings provide insights into the incipient processes affecting serpentinite rock weathering, and its impact on PGE enrichment and Cr stable isotope fractionation, which are discussed in the next sections.

#### 4.5.2 PGE and Au enrichment in soils

Soil enrichment observed in this study does not reach the economic grades reported, for example, in Ni laterites of Cuba, Dominican Republic or New Caledonia (Traoré et al., 2008a; Aiglsperger et al., 2015; 2016). However, PGE and Au enrichment at La Cabaña is significant considering the incipient weathering observed at La Cabaña. The bulk geochemistry of soil profiles developed above ultramafic rocks at Centinela Bajo reveals different trends of metal enrichment or depletion, showing distinct chemical signals among soil horizons (Figs. 7 and 8). For example, the PGE concentrations of the studied soils are higher than bedrock, most notably for Pt and Pd (Fig. 10). This enrichment configures two different trends, a saprolite enrichment trend in profiles PCBS, LC2 and LC4 (Fig. 8), and an upward enrichment trend with higher PGE concentrations in limonitic soil horizons for profiles LC1 and PFOR (Fig. 7). In the particular case of sample P.FOR-2 from (PFOR profile), the total PGE content reaches up to 160 ppb, approximately five times the original bedrock concentration. This increase in concentration is coupled with an increase in Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Sc, and REE contents along the aforementioned profile, also corresponding with the highest calculated degree of weathering as (UMIA ~ 46.8 %, Table 1). In contrast, sample LC4-4 from profile LC4 reaches 117 ppb total PGE, but it is no related with high UMIA values. Also, almost no Ir, Os, Ru and Rh are present in LC4 profile, with concentrations of PGE, Au and Cu decreasing towards the top (Table 2 and 4, Fig 8).

These geochemical trends may reflect local changes in redox conditions in the soil pore space due to precipitation seasonality, which may affect weathering reactions at La Cabaña. These changes have a significant impact on solution-phase reactants, specifically the concentrations of protons, complex (in)organic ligands, and oxidizing or reducing equivalents (Perdrial et al., 2015). Also, these changes are promoted by biological activity and the nature of the vegetation cover (native forest vs. pine plantations). In particular, it is relevant to pine plantations developed above PFOR in the south end of Centinela Bajo (Fig. 5) may have enhanced the weathering rate at this location, explaining the higher UMIA values in the upper horizon of this profile. Several studies have documented that leaf litter of species from the genus *Pinus* contains different chemical compounds (e.g., high and low molecular weight organic acids) as well as acidifying soils (Becerra et al., 2013 and reference there in), interplaying with organic matter decomposition products, which could increase concentration of high and low molecular weight organic acids, and partial pressure of CO<sub>2</sub>, enhancing the chemical weathering of primary minerals (Perdrial et al., 2015; Pawlik et al., 2016). However, it is likely that differences in the degree of weathering at La Cabaña respond to several reasons, including tectonic/uplift factors, which need to be constrained in detail but are beyond the scope of this paper.

Of particular interest to this study is the significant enrichment of Pd observed in soils at La Cabaña. Figure 12 shows an Eh vs. pH diagram of Pd species under surface stream water conditions. The gentle slope of the equilibrium suggest a strong redox control on Pd, with Pd most likely forming hydroxide species (Pd(OH)<sub>2</sub>) in oxidizing environments such as runoff waters, freshwater and soil solutions (Wood et al., 1991; 1992, van Middelsworth and Wood 1999; Azaroual et al., 2001; Colombo et al., 2008; Kubrakova et al., 2011; Reith et al., 2014). If ammonia species are present, they could also play a significant role on Pd and Pt mobilization under these conditions (Colombo et al., 2008; Reith et al., 2014). Platinum on the other hand, follows a similar behavior that Pd, but is less mobile due the higher oxidation potential to enter in solution (Sassani and Shock 1998; Colombo et al., 2014; Reith et al., 2014). The relatively soluble behavior of Pd

(and to a lesser extent Pt) at near surface conditions suggests that Pd may be liberated during initial stages of weathering from their host minerals (PGM's, Fe-Ni sulphides and gold), incorporated into pore water as e.g.,  $\text{Pd}^{2+}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  species and then partially mobilized through the soil. This may result in Pd (and Pt) being incorporated or trapped into clay and oxyhydroxide-rich soil horizons, or being reduced by Mn or organic matter compounds, due their high surface area and highly negatively charged interfaces (Bowles 1986; Gray et al., 1996; Traoré et al., 2008b; Cabral et al., 2011; Kubrakova et al., 2011; Aiglsperger et al., 2015, 2016). SEM observations of heavy mineral concentrates of sample LC4-4 show the presence of Pt minerals (sperrylite and Ru-Os-Ir-Pt-Fe; Fig. 6) and Pt particles associated with porous chromite grains, although no Pd-bearing minerals were observed. This supports the notion of a decoupled geochemical behavior of Pd and Pt, in which Pt is preferentially retained as a more resistant phase during weathering. The more soluble Pd, in contrast, is most likely incorporated into the finer mineral fraction (Fe hydroxides or clays; Gray et al., 1996, Traóre et al., 2008b), also explaining the difficulty of finding Pd-bearing minerals in soils (Gray et al., 1996).

The morphology and textures of the gold grains found in the sample LC4-4 are characterized by an Au refinement toward the rims (Fig. 6). Such textures and chemical features (i.e lower Ag) are attributed to the more reducing (lower Eh) conditions needed to purify Au through Ag loss into solution in the surface environment (Bowles 1986). Considering that gold grains still have Ag (80 % Au – 20 % Ag) and some Cu in the grain cores, it is likely that they were recently liberated from their host rocks, or they were transported only a short distance from its source. Newly formed gold grains are probably trapped in reduction related with minerals like goethite and other Fe-Mn oxy-hydroxides (Yang et al., 2009, and reference there in).

#### 4.5.3 Cr isotope signal in soil profiles

As Cr is predominantly hosted in chromite in the ultramafic rocks at La Cabaña, the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values of the less weathered samples were taken as the primary isotopic signal of the parent rock (P.FOR-4 :  $-0.089 \pm 0.02 \text{ ‰}$  and LC 1 - 4:  $-0.097 \pm 0.014 \text{ ‰}$ ), both samples with UMIA values of a few % (Tables 1 and 4). These values resembles the global mean value for chromite of  $\delta^{53/52}\text{Cr} - 0.082 \pm 0.065 \text{ ‰}$  (Schoenberg et al., 2008, Farkas et al., 2013), and close to the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  value of  $-0.124 \pm 0.101 \text{ ‰}$  reported for the bulk silicate earth and also interpreted as an igneous inventory value (Schoenberg et al., 2008, 2016). Hence, it is important to note that the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values of the studied soils are at least partially buffered by the primary chromite and Cr-rich magnetite grains remaining in soils (Fig. 8). However, the two distinctive trends of  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  vs. depth reported here indicate that: 1) the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signature of soils shift to lighter signatures towards the top of the profile; and 2) soil horizons with the highest PGE concentrations have the lightest  $\delta^{53/52}\text{C}$  values (see Figs. 4 and 5).

During weathering, chromium is liberated from chromite most likely as  $\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ . This compound, could be later oxidized to chromate species (e.g.,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) and either flushed away or back reduced and retained in the soil by clays and Fe-Al oxy-hydroxide phases during pedogenesis (D'Arcy et al., 2016; Babechuk et al., 2017, Wille et al., 2018 and references therein), where this chromium retention related with the immobilization of Fe and Al in secondary phases, may also

influence the retention of other metals such as Mn, and in some cases, even Pd and Pt (Gray et al., 1996; Aiglsperger et al., 2015). Such mechanisms are likely to produce an isotopic fractionations in modern soils, as reported in previous studies, where the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values of soils deviate from bedrock isotopic signal both to lighter and heavier Cr compositions (i.e.,  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  ranging from -1.29 to 0.5 ‰) (Berger and Frei, 2014; Paulukat et al., 2015; D'Arcy et al. 2016; Novak et al., 2017, Wille et al., 2018). It is well documented that Cr isotopes do not significantly fractionate during weathering and oxidation from Cr(III) to Cr(VI) (Izbicki et al., 2008; Zink et al., 2010). However, the reduction of Cr(VI) to Cr(III) leads to isotopic fractionation in the per mil range on the  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  ratio (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008; Zink et al., 2010; Døssing et al., 2011). For this reason, as chromite is weathered and PGE are liberated and subsequently re-concentrated due to redox changes during soil formation, it is likely that such oxidation-reduction reactions have an impact on  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  ratios, affecting the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signal of the PGE-enriched soil. Although, mineral concentrates show the presence of chromite and Cr-magnetite grains remaining in soil, which are probably buffering the measured  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signal in these soils.

The  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  data of soils and bedrock at La Cabaña allow to investigate this particular aspect of the weathering history. Figure 13 shows the concentrations of Pd, Pt, Au and total PGE in soils plotted against the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  data for selected profiles. The diagrams show a negative correspondence between metal enrichment and  $\delta^{53/52}\text{Cr}$ , where the highest Pd, Pt, Au and PGE concentrations are related to the lightest  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signatures. Chromite in the bedrock is not significantly enriched in Pd, as reported by González-Jiménez et al., (2016). However, palladium is the most enriched PGE in soils at La Cabaña (Fig. 10), suggesting that Pd liberation and sorption may be related with similar redox mechanisms that affect the liberation/retention of Cr in soils. Experimental data show that Cr reduction by Mn oxy-hydroxides produce a measurable isotopic fractionation towards negative  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values (Schoenberg et al., 2008, Zink et al., 2010). This effect is not restricted to Mn-bearing secondary phases as Fe-bearing species (e.g., magnetite) may cause similar Cr isotopic fractionation (Ellis et al., 2002, Dossing et al., 2011). Considering also that native Au and Pt particles are related with the porous chromite rims and the secondary fine grained PGE mineralization is likely related with the presence of Fe – Mn oxy-hydroxides (Gray et al., 1996; Aiglsperger et al., 2015, 2016), we argue that the correspondence between lighter  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values and Pd, Pt, Au and total PGE enrichment observed in Figure 13 is a geochemical signal that monitors the progress of chromite weathering and dissolution, and therefore, the PGE dispersion at surface environments.

Studies have shown that when Cr(III) is oxidized in the environment and is incorporated into solution as Cr(VI) chromate complexes ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), the oxidation might produce a positive fractionation in the process, flushing away isotopically heavier Cr fraction, leaving a progressively lighter residual  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values (Frei et al., 2009, 2014). However, it is important to note that the oxidation mechanisms and pathways are not well constrained and need further experimental studies are needed (Izbicki et al., 2008, Zink et al., 2010, Dossing et al., 2011). This possible oxidation pathway leaves an isotopically light Cr signal in soil horizons, which may be enhanced if an additional back-reduction of solubilized Cr (VI) species occur modulated by Mn oxides (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008; Zink et al., 2010; Døssing et al., 2011). This mechanisms could explain, for example, the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signature of PCBS profile, which is an inceptisol with poor development where Mn oxy-hydroxide crusts are observed in the saprolite. Nevertheless, the



formation of Fe oxy-hydroxides phases in upper soil horizons, which have high Cr adsorption capacity, may be responsible for the additional back-reduction of Cr, contributing to the lighter  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signatures in samples with higher Cr concentrations (e.g., profile PFOR).

We favor a scenario in which both mechanisms, i.e., oxidation of Cr(III) and back-reduction of Cr(VI), result in soil deviating from the homogeneous  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  value of chromite/bedrock (here taken as  $\delta^{53/52}\text{Cr} -0.089 \pm 0.02 \text{ ‰}$  indistinguishable of  $\delta^{53/52}\text{Cr} -0.082 \pm 0.065 \text{ ‰}$  by Schoenberg et al., 2008 or the “canonical mantle”  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  value of  $0.079 \pm 0.129 \text{ ‰}$  by Farkas et al., 2013) towards lighter signatures). In Figure 14, the  $\tau\text{Cr}$  values are plotted against the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  data. The results show that lighter  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values are mostly related with negative  $\tau\text{Cr}$  values, i.e., higher Cr loss. This suggests that Cr is being lost from soil at La Cabaña, despite the fact that low rates of chromite dissolution and high initial Cr concentrations may produce an apparent enrichment with respect to other elements. The negative  $\tau\text{Cr}$  values corresponding with lightest  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values support an oxidative weathering model of Cr fractionation (Frei et al., 2009; Frei and Polat, 2013), which produces an isotopic shift to lighter  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values, controlled by the amount of Cr retained at soils as a result of sorption effects modulated by Fe and Mn oxy-hydroxides.

Similar redox-controlled mechanisms have been proposed to explain the stable chromium signatures that are reported in modern soils (Berger et al., 2014; Frei et al., 2014; D’Arcy et al., 2016). Even though such mechanisms also explain the slightly positive  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values reported for surficial waters (Frei et al., 2014), but further studies are still needed to clarify, e.g., seasonal effects on  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values of soils and runoff waters as reported by Novak et al. (2017). Additionally, open-system removal of isotopically light aqueous Cr(III) during pedogenesis has been invoked to explain the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signature of paleosols where oxidation of Cr(III) and loss of isotopically heavy Cr(VI) is not easily modelled (Babechuk et al., 2017), and recently, non-redox fractionations are reported between Cr(III)-Cl-H<sub>2</sub>O aqueous complex (Babechuck et al., 2018) and inorganic ligand promoted dissolution (Saad et al., 2017). Therefore, it is important to keep in mind that the isotopic fractionation of Cr may not be exclusively restricted to redox reactions, as widely assumed, and thus non-redox effects should be also taken into consideration in future studies.

#### 4.6 CONCLUDING REMARKS

The results presented in this study point to similar metal enrichment patterns as reported for traditional “laterites” developed above ultramafic bodies in tropical latitudes (e.g., Aiglsperger et al., 2015, 2016), regardless the different climatic and tectonic context of La Cabaña. Our data show that the degree of weathering of the La Cabaña soils correspond to an early to intermediate stage of weathering compared to the traditional laterite deposits. Nevertheless, these results provide evidence to suggest that significant weathering and metal enrichment are not only restricted to tropical latitudes. In fact, pedogenetic processes operating at La Cabaña are capable of increasing the total PGE content of specific soil horizons by several times with respect to the parent rock. This enrichment is not ubiquitous in the study area, and seems to be controlled by the parent rock type, the extent of weathering, the geomorphological context of soil profiles and the type of vegetation. It is important to note that the active tectonics of the Chilean margin, is another factor that may impact soil rate formation, modifying weathering/erosion ratios and rearranging the weathering

fronts. Future studies should address the impacts of recent uplift history of the Coastal Range on soil development.

The Cr isotope systematics were used here as a soil redox proxy due to well-documented fractionation of Cr(VI) to Cr(III) during reduction (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008; Frei et al., 2009; Zink et al., 2010; Frei et al., 2014), which generates a fractionation towards lighter isotopic signatures. The measured  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values show slight variations among the profiles (-0.089 to -0.320 ‰), but most importantly, in Fe-Mn –rich soil horizons, where more negative  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values correlate with PGE and Au enrichment and the intensity of weathering. These results point to a strong redox control on the mobility and sequestration of PGE in the surficial environment, most likely modulated by the presence of Fe-Mn oxyhydroxides. The results obtained in this study show that Cr stable isotopes, when used in combination with detailed mineralogical and geochemical studies, are a powerful tool for understanding redox cycles during weathering, and the role of secondary phases as potential sinks of significant amounts of precious metals in supergene profiles.

#### 4.7 ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the Millennium Science Initiative (MSI) grant NC130065 “Millennium Nucleus for Metal Tracing Along Subduction” for providing support for this project, including a M.Sc. scholarship to J. Rivera. We would also like to acknowledge E. Reitter, I. Kleinhaus, M. Wille and R. Romero for their support in the laboratory work.

#### 4.8 REFERENCES

- Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Zaccarini, F., Lewis, J. F., Garuti, G., Labrador, M., & Longo, F. (2015). Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni-laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). *Mineralium Deposita*, 50(1), 105-123.
- Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Lewis, J. F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Puron, A., ... & Ďurišová, J. (2016). Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, 73, 127-147.
- Azaroual, M., Romand, B., Freyssinet, P., & Disnar, J. R. (2001). Solubility of platinum in aqueous solutions at 25 C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(24), 4453-4466.
- Babechuk, M. G., Widdowson, M., & Kamber, B. S. (2014). Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India. *Chemical Geology*, 363, 56-75.
- Babechuk, M. G., Kleinmanns, I. C., & Schoenberg, R. (2017). Chromium geochemistry of the ca. 1.85 Ga Flin Flon paleosol. *Geobiology*, 15(1), 30-50.

- Barra, F., Gervilla, F., Hernández, E., Reich, M., Padrón-Navarta, J. A., & González-Jiménez, J. M. (2014). Alteration patterns of chromian spinels from La Cabaña peridotite, south-central Chile. *Mineralogy and Petrology*, 108(6), 819-836.
- Becerra, P. I., & Montenegro, G. (2013). The widely invasive tree *Pinus radiata* facilitates regeneration of native woody species in a semi-arid ecosystem. *Applied Vegetation Science*, 16(2), 173-183.
- Berger, A., & Frei, R. (2014). The fate of chromium during tropical weathering: A laterite profile from Central Madagascar. *Geoderma*, 213, 521-532.
- Bowles, J. F. (1986). The development of platinum-group minerals in laterites. *Economic Geology*, 81(5), 1278-1285.
- Bowles, J. F., Gize, A. P., & Cowden, A. (1994). The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown Peninsula, Sierra Leone. *The Canadian Mineralogist*, 32(4), 957-967.
- Bucher, K., Stober, I., & Müller-Sigmund, H. (2015). Weathering crusts on peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(5), 52.
- Butt, C. R., & Cluzel, D. (2013). Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, 9(2), 123-128.
- Cabral, A. R., Radtke, M., Munnik, F., Lehmann, B., Reinholz, U., Riesemeier, H., ... & Kwitko-Ribeiro, R. (2011). Iodine in alluvial platinum–palladium nuggets: evidence for biogenic precious-metal fixation. *Chemical Geology*, 281(1), 125-132.
- Colombo, C., Oates, C. J., Monhemius, A. J., & Plant, J. A. (2008). Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(1), 91-101.
- D'Arcy, J., Babechuk, M. G., Døssing, L. N., Gaucher, C., & Frei, R. (2016). Processes controlling the chromium isotopic composition of river water: Constraints from basaltic river catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, 296-315.
- Døssing, L. N., Dideriksen, K., Stipp, S. L. S., & Frei, R. (2011). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: a process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. *Chemical Geology*, 285(1), 157-166.
- Eary, L. E., & Rai, D. (1987). Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*, 21(12), 1187-1193.
- Ellis, A. S., Johnson, T. M., & Bullen, T. D. (2002). Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295(5562), 2060-2062.
- Farkaš, J., Chrástný, V., Novák, M., Čadkova, E., Pašava, J., Chakrabarti, R., & Bullen, T. D. (2013). Chromium isotope variations ( $\delta^{53/52}\text{Cr}$ ) in mantle-derived sources and their

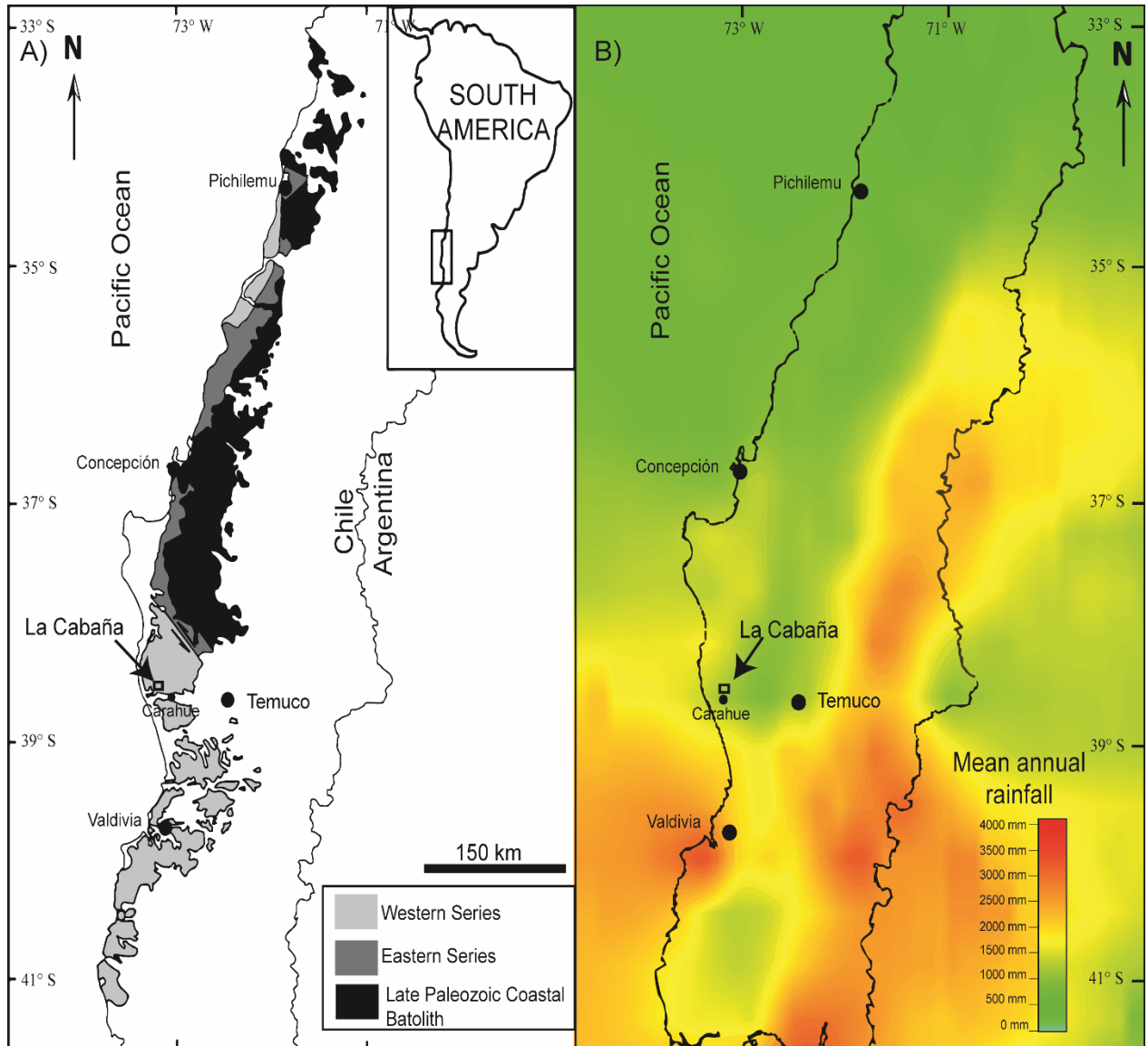
- weathering products: Implications for environmental studies and the evolution of  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  in the Earth's mantle over geologic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123, 74-92.
- Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S. W., & Canfield, D. E. (2009). Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature*, 461(7261), 250.
- Frei, R., & Polat, A. (2013). Chromium isotope fractionation during oxidative weathering—implications from the study of a Paleoproterozoic (ca. 1.9 Ga) paleosol, Schreiber Beach, Ontario, Canada. *Precambrian Research*, 224, 434-453.
- Frei, R., Poiré, D., & Frei, K. M. (2014). Weathering on land and transport of chromium to the ocean in a subtropical region (Misiones, NW Argentina): a chromium stable isotope perspective. *Chemical Geology*, 381, 110-124.
- Freyssinet, P., Butt, C.R.M., Morris, R.C., and Piantone, P. (2005), Ore-forming processes related to lateritic weathering: *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, p. 681–722.
- Glodny, J., Echtler, H., Collao, S., Ardiles, M., Burón, P., & Figueroa, O. (2008). Differential late Paleozoic active margin evolution in south-central Chile (37 s–40 s)—the Lanalhue fault zone. *Journal of South American Earth Sciences*, 26(4), 397-411.
- González-Jiménez, J.M., Barra, F., Walker, R.J., Reich, M., Gervilla, F., 2014a. Geodynamic implications of ophiolitic chromitites in the La Cabaña ultramafic bodies, Central Chile. *Int. Geol. Rev.* 56, 1466-1483.
- González-Jiménez, J. M., Barra, F., Garrido, L. N., Reich, M., Satsukawa, T., Romero, R., & Plissart, G., 2016. A secondary precious and base metal mineralization in chromitites linked to the development of a Paleozoic accretionary complex in Central Chile. *Ore Geology Reviews*, 78, 14-40.
- Gray, D. J., Schorin, K. H., & Butt, C. R. M., 1996. Mineral associations of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 57(1-3), 245-255.
- Hattori, K. H., & Cameron, E. M. (2004). Using the high mobility of palladium in surface media in exploration for platinum group element deposits: evidence from the Lac des Iles region, northwestern Ontario. *Economic Geology*, 99(1), 157-171.
- Herve, F. (1988). Late Paleozoic subduction and accretion in southern Chile. *Episodes*, 11(3), 183-188.
- Herve, F., Calderón, M., Fanning, C. M., Pankhurst, R. J., & Godoy, E. (2013). Provenance variations in the Late Paleozoic accretionary complex of central Chile as indicated by detrital zircons. *Gondwana Research*, 23(3), 1122-1135.

- Höfer, C., Kraus, S., Miller, H., Alfaro, G., & Barra, F. (2001). Chromite-bearing serpentinite bodies within an arc-backarc metamorphic complex near La Cabaña, south Chilean Coastal Cordillera. *Journal of South American Earth Sciences*, 14(1), 113-126.
- Izbicki, J. A., Ball, J. W., Bullen, T. D., & Sutley, S. J. (2008). Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 23(5), 1325-1352.
- Kubrakova, I. V., Fortygin, A. V., Lobov, S. G., Koshcheeva, I. Y., Tyutyunnik, O. A., & Mironenko, M. V. (2011). Migration of platinum, palladium, and gold in the water systems of platinum deposits. *Geochemistry International*, 49(11), 1072-1084.
- O'Driscoll, B., & González-Jiménez, J. M. (2016). Petrogenesis of the platinum-group minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1), 489-578.
- Oze, C., Bird, D. K., & Fendorf, S. (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(16), 6544-6549.
- Paulukat, C., Døssing, L. N., Mondal, S. K., Voegelin, A. R., & Frei, R. (2015). Oxidative release of chromium from Archean ultramafic rocks, its transport and environmental impact—A Cr isotope perspective on the Sukinda valley ore district (Orissa, India). *Applied Geochemistry*, 59, 125-138.
- Pawlik, Ł., Phillips, J. D., & Šamonil, P. (2016). Roots, rock, and regolith: biomechanical and biochemical weathering by trees and its impact on hillslopes—a critical literature review. *Earth-Science Reviews*, 159, 142-159.
- Perdrial, J. N., Thompson, A. A., & Chorover, J. (2015). Soil geochemistry in the critical zone: influence on atmosphere, surface-and groundwater composition. *Principles and Dynamics of the Critical Zone. Developments in Earth Surface Processes*, 19, 173-201.
- Reich, M., & Vasconcelos, P. M. (2015). Geological and economic significance of supergene metal deposits. *Elements*, 11(5), 305-310.
- Reich, M. (2017) Supergene. W.M. White (ed.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Elsevier, in press, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9\\_139-2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_139-2)
- Reith, F., Stewart, L., & Wakelin, S. A. (2012). Supergene gold transformation: Secondary and nano-particulate gold from southern New Zealand. *Chemical Geology*, 320, 32-45.
- Reith, F., Campbell, S. G., Ball, A. S., Pring, A., & Southam, G. (2014). Platinum in Earth surface environments. *Earth-Science Reviews*, 131, 1-21.
- Reith, F., Zammit, C. M., Shar, S. S., Etschmann, B., Bottrill, R., Southam, G., ... & Brugger, J. (2016). Biological role in the transformation of platinum-group mineral grains. *Nature Geoscience*, 9(4), 294-298.

- Sassani, D. C., & Shock, E. L. (1998). Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000 C and 5 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(15), 2643-2671.
- Schoenberg, R., Zink, S., Staubwasser, M., & Von Blanckenburg, F. (2008). The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 249(3), 294-306.
- Schoenberg, R., Merdian, A., Holmden, C., Kleinhanns, I. C., Haßler, K., Wille, M., & Reitter, E. (2016). The stable Cr isotopic compositions of chondrites and silicate planetary reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183, 14-30.
- Taylor, G., Eggleton, R. A., Holzhauser, C. C., Maconachie, L. A., Gordon, M., Brown, M. C., & McQueen, K. G. (1992). Cool climate lateritic and bauxitic weathering. *The Journal of Geology*, 100(6), 669-677.
- Thorne, R. L., Roberts, S., & Herrington, R. (2012). Climate change and the formation of nickel laterite deposits. *Geology*, 40(4), 331-334.
- Traoré, D., Beauvais, A., Chabaux, F., Peiffert, C., Parisot, J. C., Ambrosi, J. P., & Colin, F. (2008). Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 1. Supergene dissolution of Pt-bearing chromite. *American Mineralogist*, 93(1), 22-30.
- Traoré, D., Beauvais, A., Augé, T., Parisot, J. C., Colin, F., & Cathelineau, M., 2008b. Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 2. Dissolution vs. accumulation of platinum group minerals. *American Mineralogist*, 93(1), 31-38.
- van Middlesworth, J. M., & Wood, S. A. (1999). The stability of palladium (II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: an experimental solubility study at 25–85° C and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11), 1751-1765.
- Varajão, C. A. C., Colin, F., Vieillard, P., Melfi, A. J., & Nahon, D., 2000. Early weathering of palladium gold under lateritic conditions, Maquiné mine, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15(2), 245-263.
- Wood, S. A. (1991). Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> at 25 C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7), 1759-1767.
- Wood, S. A., Mountain, B. W., & Pan, P. (1992). The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold; recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions. *The Canadian Mineralogist*, 30(4), 955-982.
- Yang, Y., Liu, S., & Jin, Z. (2009). Laterization and its control to gold occurrence in Laowanchang gold deposit, Guizhou Province, Southwest of China. *Journal of Geochemical Exploration*, 100(1), 67-74.

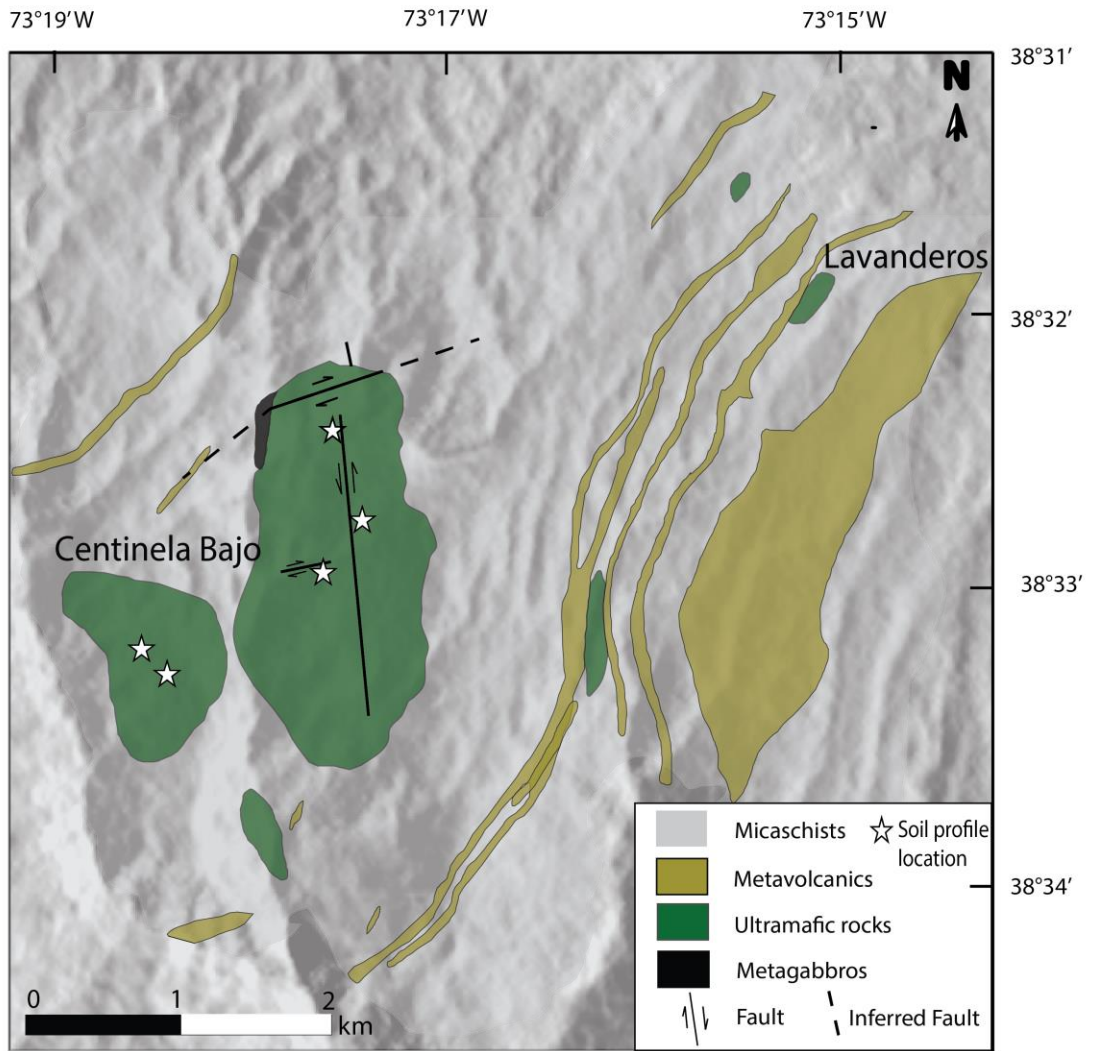
Zink, S., Schoenberg, R., & Staubwasser, M. (2010). Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr (III) and Cr (VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5729-5745.

## 4.9 FIGURES AND CAPTIONS

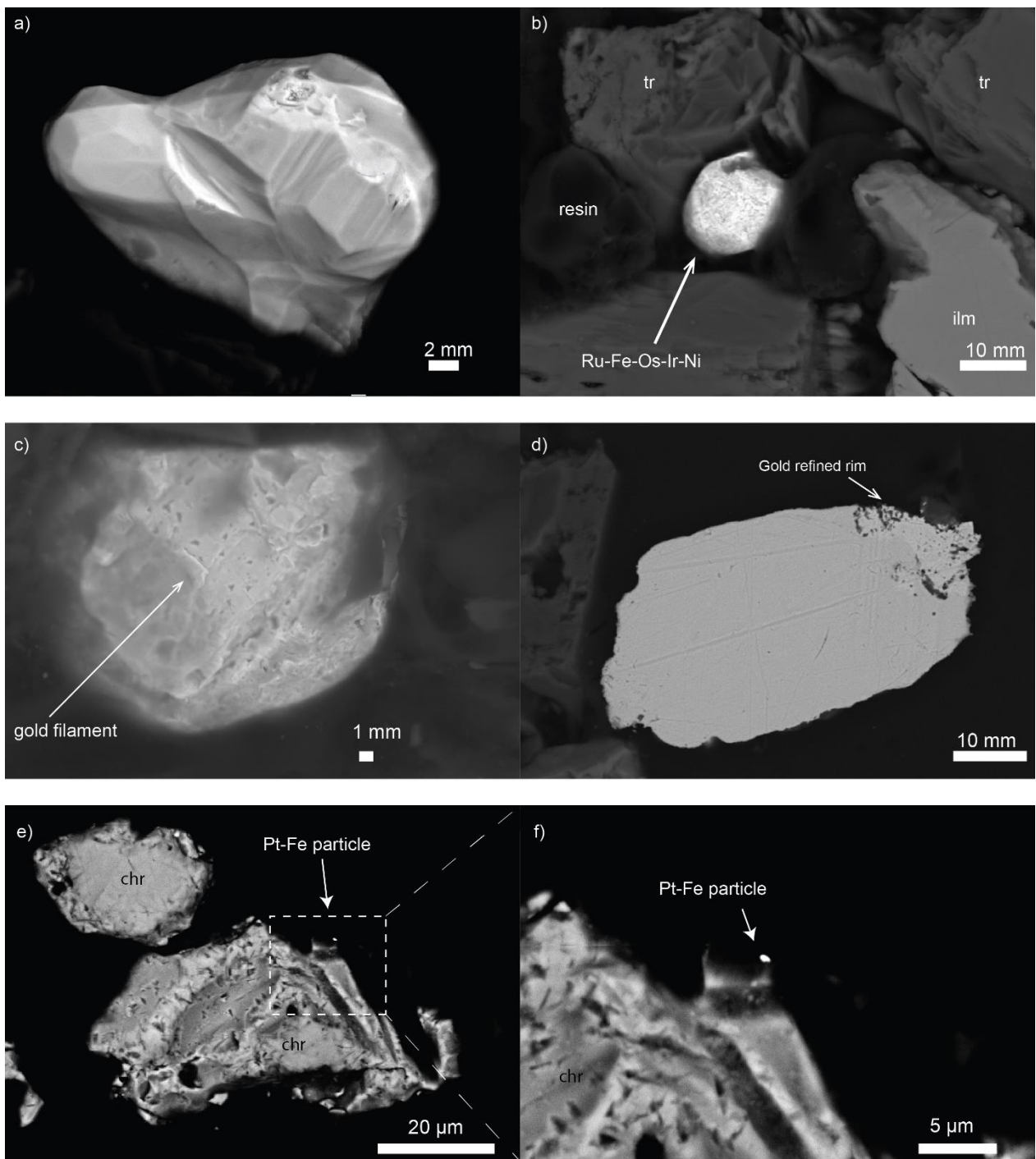


**Figure 4.** a) Geological map of South Central Chile Modified from Barra et al. (2014) and González-Jiménez et al. (2016). b) Precipitation map of south-central Chile. Made from interpolated data collected from Center of climate and resilience research database (CR2; <http://explorador.cr2.cl>).

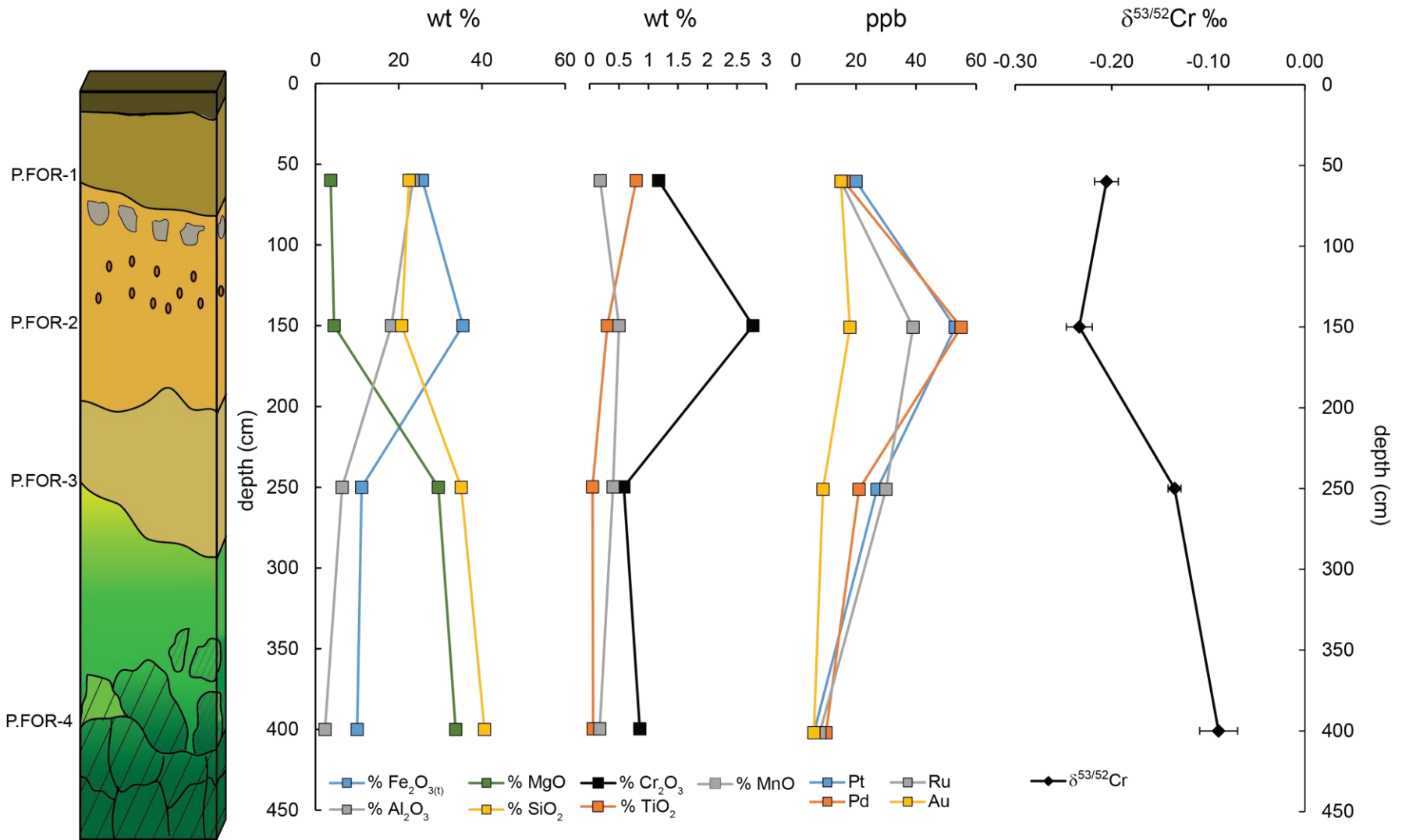




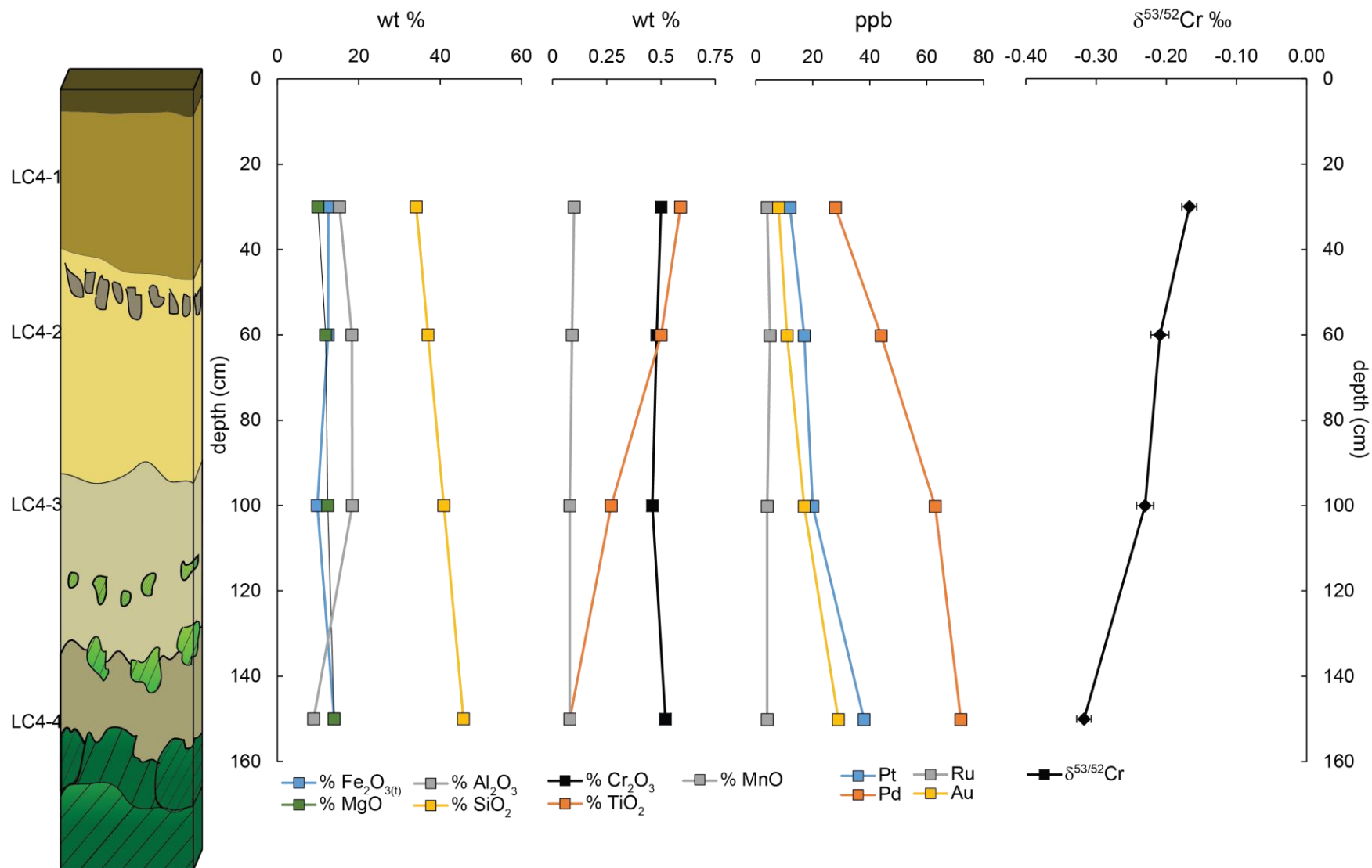
**Figure 5.** Geological map of the La Cabaña area in southern Chile, modified from González-Jiménez et al. (2016). The soil profile locations are showed as stars.



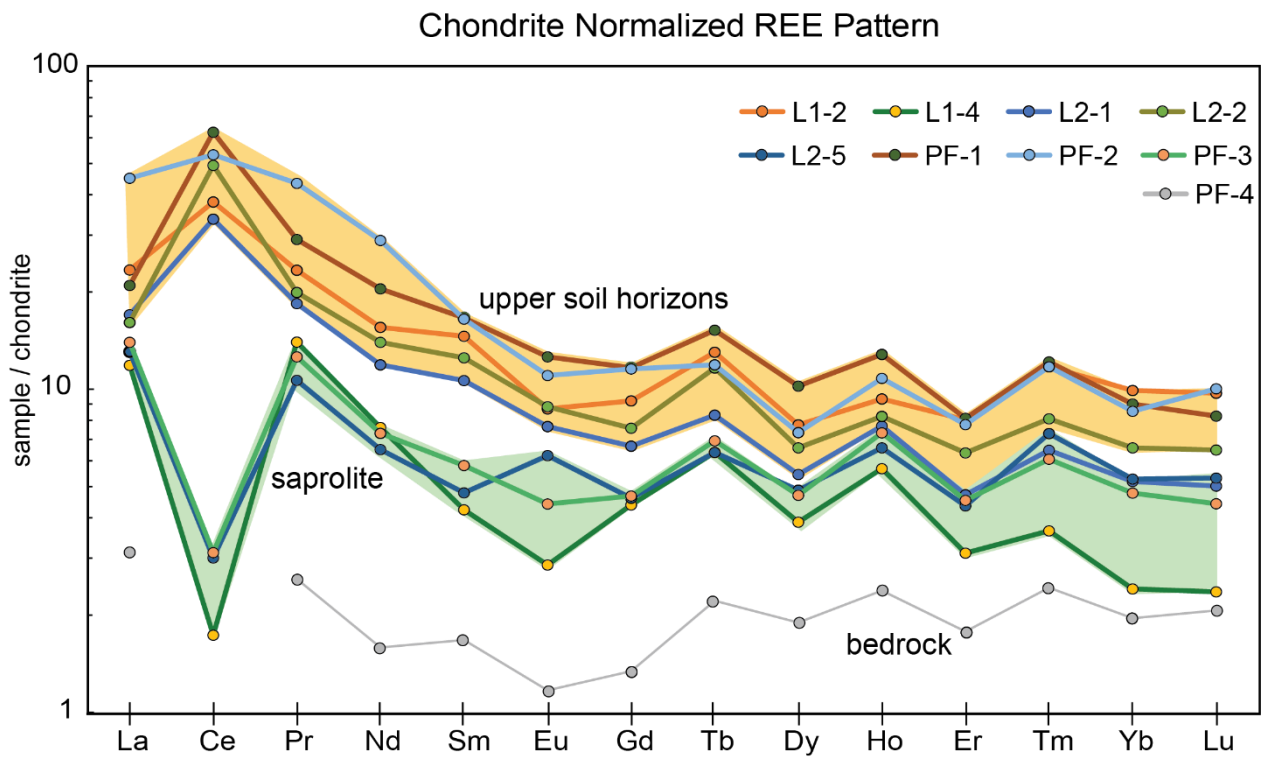
**Figure 6.** FESEM and SEM images of PGM and Au grains found in polished monolayers of a hydro-separated concentrate from sample LC4-4. a) sperrylite ( $\text{PtAs}_2$ ); b) Ru-Fe-Os-Ir-Ni grain surrounded by tremolite (tr) and ilmenite (ilm) grains; c) native gold grain with obscure triangle patch zones and small gold filament; d) native gold grain with a gold-refined rim in which triangle shaped patch zones are noted (80 wt% Au and 20 wt% Ag measured at the grain center using EDS). e) Porous chromite grain with a Pt-Fe nanoparticle in the rim; f) Zoom of the chromite grain and the Pt-Fe nanoparticle in e).



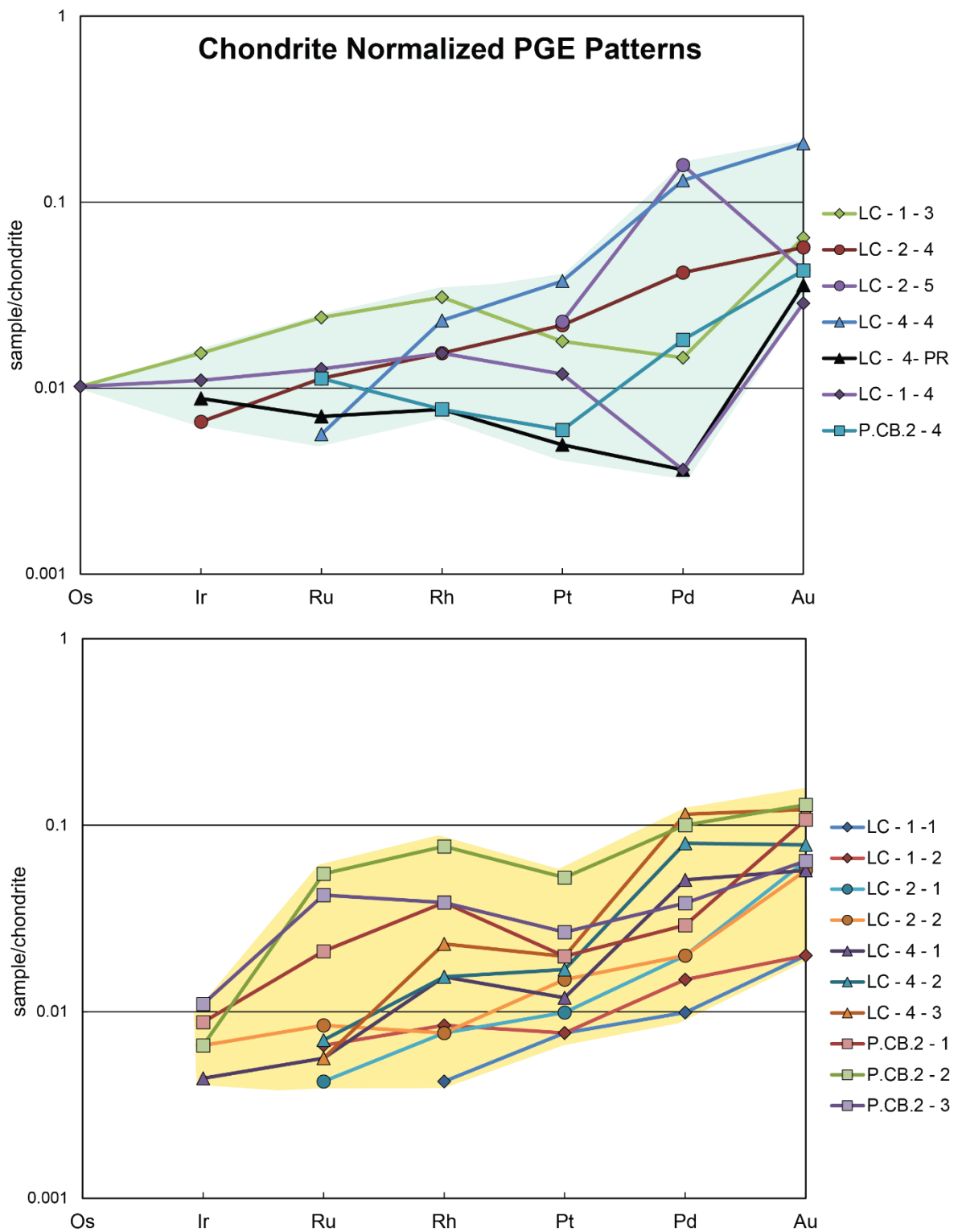
**Figure 7.** Bulk major (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TOTAL, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>), minor (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> and MnO) and trace element (PGE+Au) concentrations for the P.FOR soil profile, located in the south part of Centinela Bajo. Additionally, the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values are shown on the right.



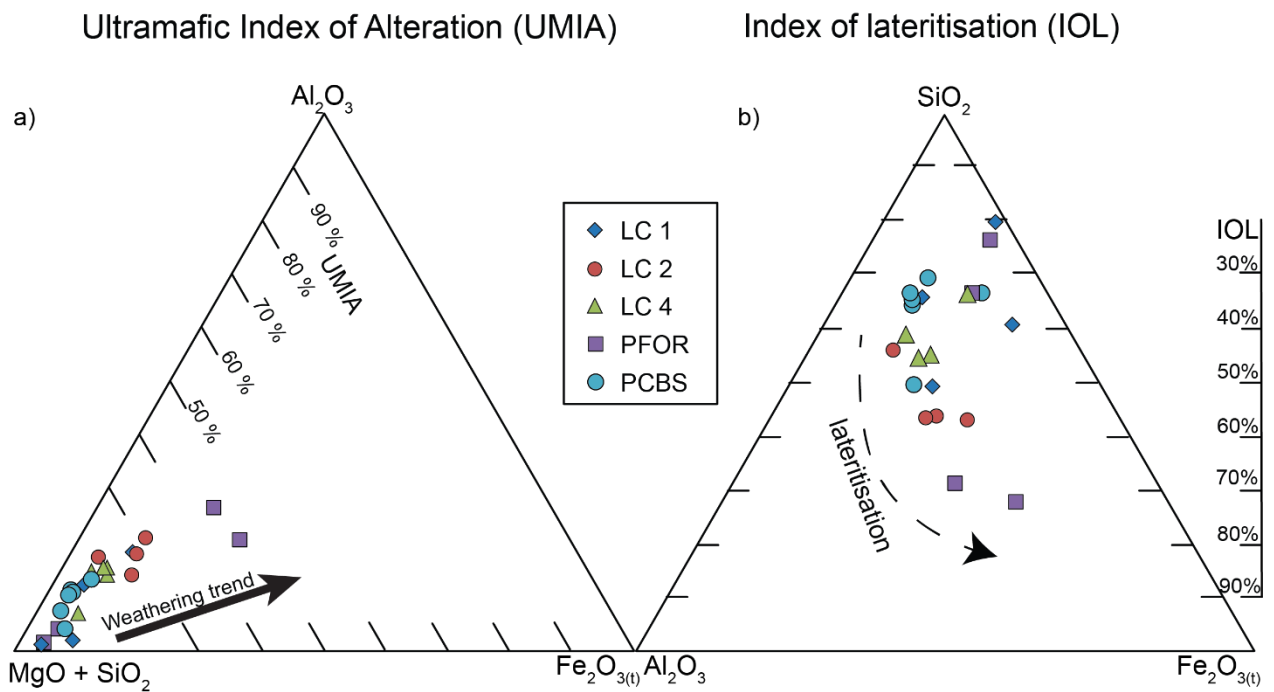
**Figure 8.** Bulk major ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  TOTAL,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ), minor ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MnO}$ ) and trace element (PGE+Au) concentrations for LC4 soil profile, located in the north part of the Centinela Bajo body. Additionally, the  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  values are shown on the right.



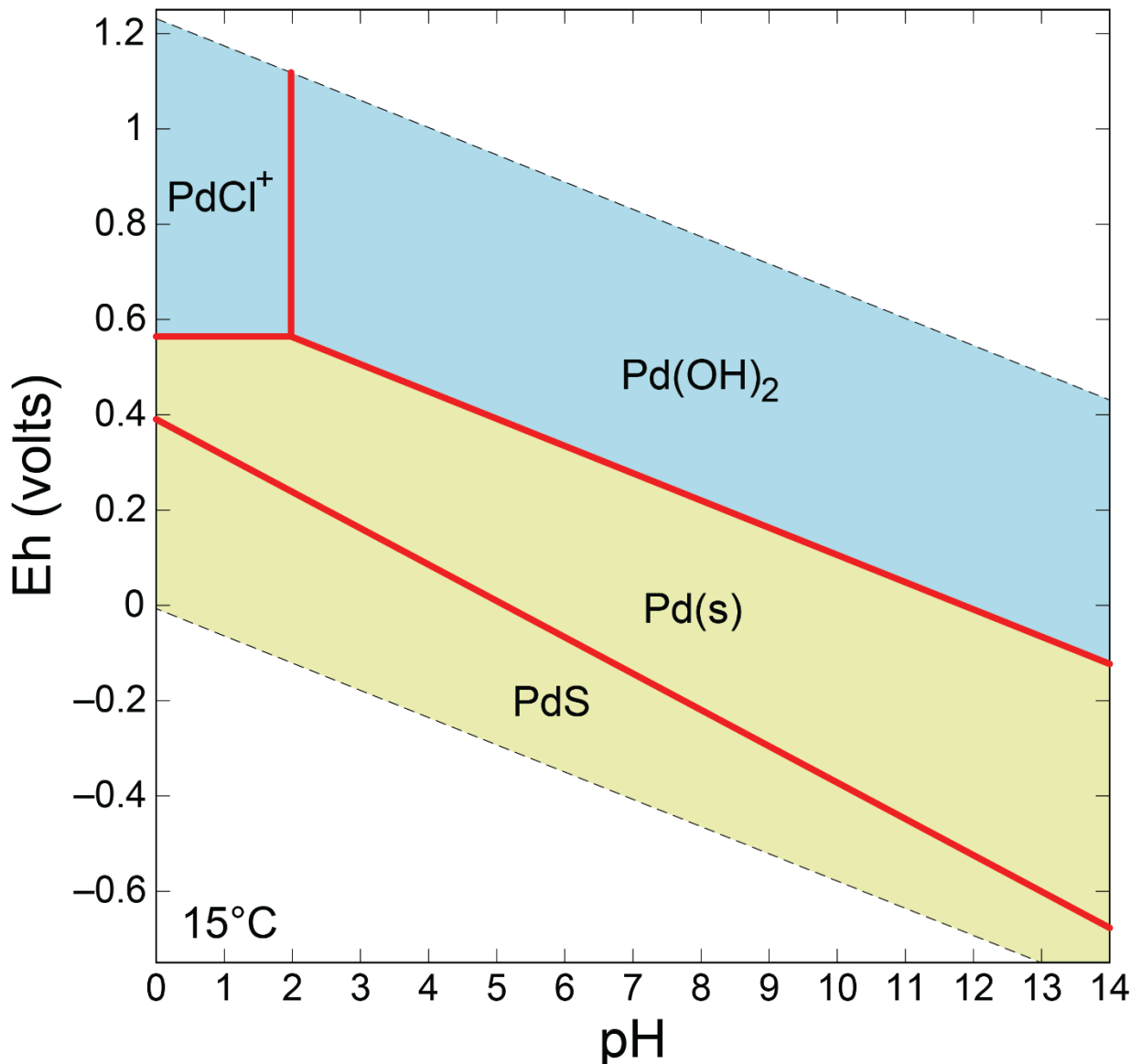
**Figure 9.** Chondrite normalized REE pattern for selected samples from soil profiles. Upper soil horizons (yellow) show high LREE content, contrasting with the saprolite (green) and bedrock contents.



**Figure 10.** Chondrite normalized PGE contents of soils from La Cabaña a) Samples show steep trends with Pd and Au enrichment for saprolite, and a relatively flat pattern for serpentinites. B) Enrichment in Pd, Pt and Au in the upper limonitic horizons is also observed, although patterns are less steep than for saprolite.

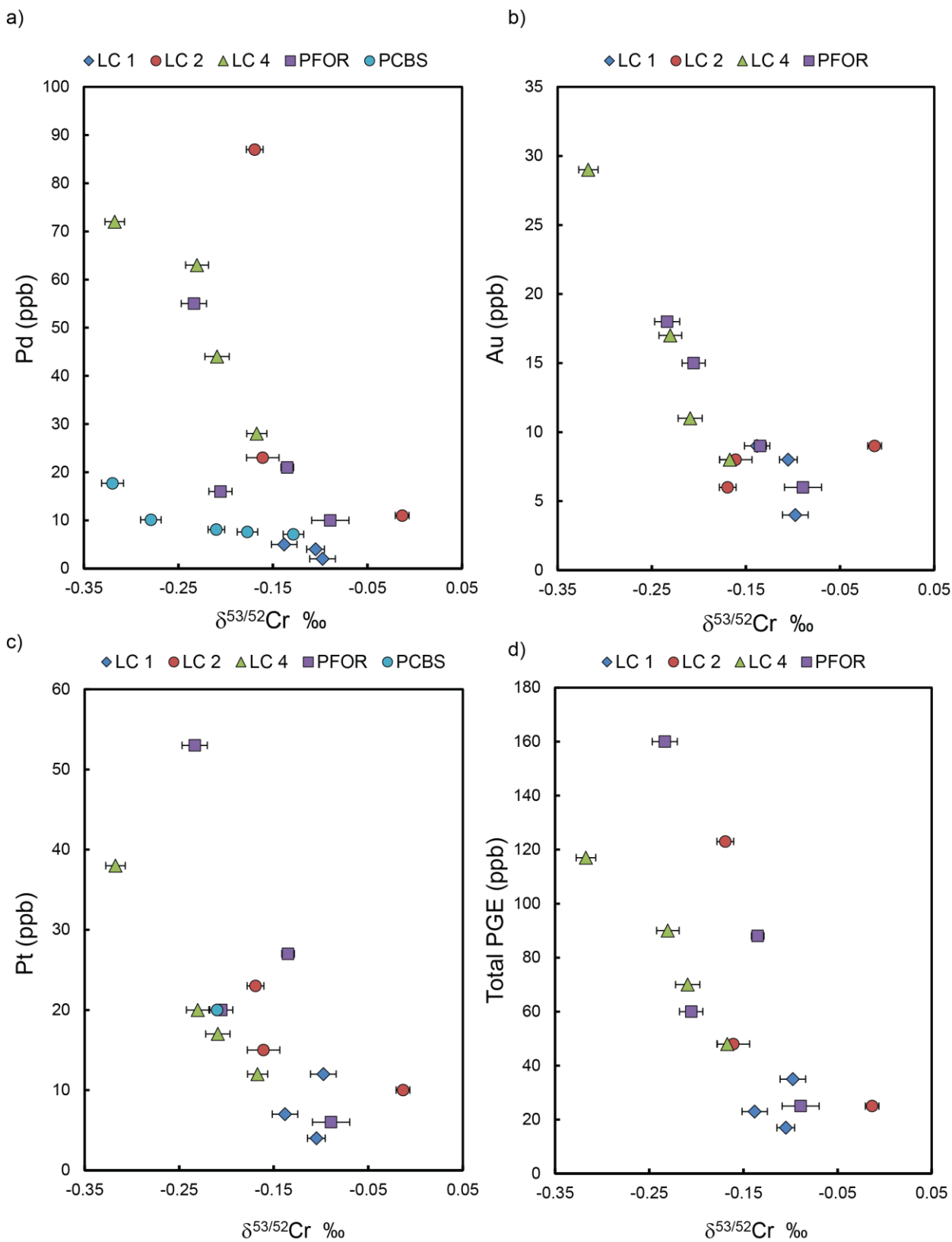


**Figure 11.** Weathering trends of soil samples from La Cabaña, showed in ternary diagrams. a)  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $(MgO+SiO_2)$  space shows Ultramafic Index of Alteration (UMIA) in mole %; b)  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $(MgO+SiO_2)$  space shows the Index of Lateritisation (IOL) in wt %.

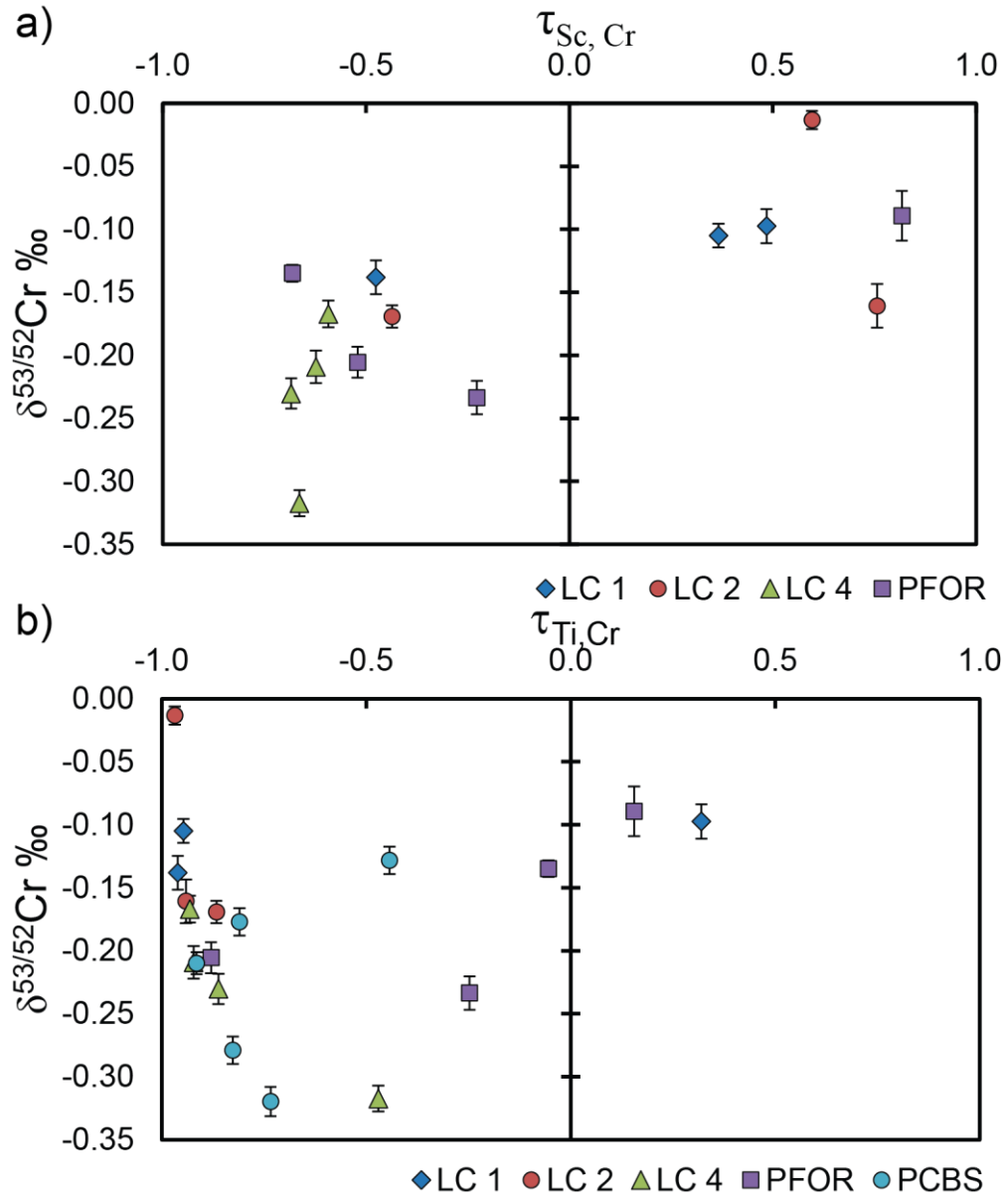


**Figure 12.** Eh-pH diagram of Pd species in surface stream water compositions. The light blue field represents aqueous species, and light brown field the solid (mineral) species.  $a[\text{Pd}^{++}] = 10^{-12}$ ;  $a[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3.269}$ ;  $a[\text{Cl}^-] = 10^{-3.793}$ ;  $a[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-5.076}$ ;  $a[\text{NO}_3^-] = 10^{-48.59}$ . The diagram was constructed using Geochemist's Workbench software with provided database including modifications for Pd species according to Wood (1991), Azaroual et al. (2001) and Colombo et al. (2008).





**Figure 13.** a, b, c, d) show plots of  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  against Pd, Au, Pt and total PGE content, respectively. The lighter  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  signature of soil horizons corresponds with higher Pd, Pt, Au, and total PGE concentrations.



**Figure 14.** a) and b)  $\tau_{Sc, Cr}$  and  $\tau_{Ti, Cr}$  values against  $\delta^{53/52}Cr$  data respectively. The results show lighter  $\delta^{53/52}Cr$  in horizons with higher Cr loss (profiles LC1, PFOR and PCBS). Profiles LC 2 and 4 show lighter signatures on those horizons in which  $\tau_{Cr}$  is relatively higher.

**Table 1.** Major elements content of soil samples from profiles LC1, LC2, LC4, PFOR and PCBS. Included ultramafic index of alteration (UMIA, in %) and index of lateritisation (IOL, in %). Major elements are reported in weight percent (wt %).

	LC1-1	LC1-2	LC1-3	LC1-4	LC2-1	LC2-2	LC2-4	LC2-5
Sample type	soil	soil	soil	coarse saprolite	soil	soil	clay saprolite	coarse saprolite
<i>wt %</i>								
<b>SiO<sub>2</sub></b>	44.40	33.70	33.60	39.60	26.70	28.30	27.20	35.10
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.10	19.00	2.84	0.44	19.30	19.10	15.60	19.15
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8.91	16.45	18.75	9.81	15.45	17.00	20.30	8.49
<b>CaO</b>	0.71	0.36	0.03	0.03	1.26	1.83	1.55	19.95
<b>MgO</b>	7.37	6.65	28.60	34.30	7.40	10.60	14.25	10.60
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.86	0.49	<0.01	<0.01	0.32	0.37	0.27	0.02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.66	0.53	0.04	0.03	0.21	0.18	0.13	0.03
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.87	0.62	0.62	0.54	0.42	0.67	1.19	0.23
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.33	1.28	0.09	<0.01	1.06	0.92	0.66	0.14
<b>MnO</b>	0.07	0.05	0.13	0.16	0.15	0.17	0.19	0.25
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.08	0.08	0.02	<0.01	0.06	0.05	0.05	<0.01
<b>SrO</b>	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
<b>BaO</b>	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01
<b>LOI</b>	21.40	22.70	14.65	13.50	26.20	21.50	18.55	5.58
<b>Total</b>	100.79	101.94	99.37	98.41	98.54	100.71	99.94	99.54
<b>UMIA</b>	17.39	28.50	10.27	4.17	31.29	28.58	25.79	22.15
<b>IOL</b>	34.13	51.27	39.12	20.56	56.55	56.06	56.89	44.05

**Table 1(Continued).** Major elements content of soil samples from profiles LC1, LC2, LC4, PFOR and PCBS. Included ultramafic index of alteration (UMIA, in %) and index of lateritisation (IOL, in %). Major elements are reported in weight percent (wt %).

	LC4-1	LC4-2	LC4-3	LC4-4	LC4-5	PFOR-1	PFOR-2	PFOR-3	PFOR-4
Sample type	soil	soil	soil	soil	Fe-Mn concretion	soil	soil	soil	coarse saprolite
<i>wt %</i>									
<b>SiO<sub>2</sub></b>	34.10	37.00	40.90	45.70	9.85	22.50	20.70	35.00	40.60
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.25	18.30	18.40	8.89	8.39	23.40	18.25	6.41	2.30
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12.55	12.45	9.79	13.95	56.66	25.70	35.40	11.10	10.05
<b>CaO</b>	3.94	3.92	4.50	7.95	0.07	0.50	0.04	0.03	0.07
<b>MgO</b>	9.96	11.85	12.35	13.95	0.76	3.66	4.48	29.50	33.70
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.38	0.25	0.16	0.02	0.07	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.12	0.11	0.05	0.02	0.11	0.07	0.02	0.03	0.03
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.50	0.48	0.46	0.52	0.42	1.17	2.77	0.58	0.85
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.59	0.50	0.27	0.08	0.55	0.79	0.30	0.05	0.06
<b>MnO</b>	0.10	0.09	0.08	0.08	2.88	0.18	0.50	0.40	0.17
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.06	0.02	0.01	<0.01	0.03	0.06	0.04	0.01	<0.01
<b>SrO</b>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<b>BaO</b>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<b>LOI</b>	21.90	15.75	13.10	8.89	21.00	22.60	15.95	13.40	11.50
<b>Total</b>	99.45	100.72	100.07	100.05	100.80	100.69	98.45	96.51	99.33
<b>UMIA</b>	21.88	22.06	19.67	13.62	70.51	45.63	46.79	9.15	5.35
<b>IOL</b>	44.91	45.39	40.80	33.32	86.85	68.58	72.16	33.35	23.32

**Table 1 (Continued).** Major elements content of soil samples from profiles LC1, LC2, LC4, PFOR and PCBS. Included ultramafic index of alteration (UMIA, in %) and index of lateritisation (IOL, in %). Major elements are reported in weight percent (wt %).

	PCBS-1	PCBS-2	PCBS-3	PCBS-4	PCBS-5	PCBS-6
Sample type	coarse saprolite	saprolite	saprolite	soil	soil	soil
<i>wt %</i>						
<b>SiO<sub>2</sub></b>	39.6100	30.9100	43.2100	45.2400	43.9200	43.0300
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.2100	18.6000	15.1400	15.0100	11.2900	14.4800
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.3300	12.4000	8.0500	7.2700	7.6700	7.6900
<b>CaO</b>	0.8800	0.2000	9.3700	10.8500	7.1700	7.0800
<b>MgO</b>	25.2300	23.2900	16.7800	14.4100	21.4100	17.1300
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.0700	0.0100	0.5200	0.5500	0.4400	0.5700
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.0200	0.0200	0.0800	0.0900	0.0500	0.0700
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.6400	0.4900	0.3200	0.2200	0.4100	0.2800
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.0300	0.1500	0.1500	0.2100	0.0600	0.1200
<b>MnO</b>	0.2200	0.3100	0.3500	0.1500	0.1200	0.1200
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.0160	0.0160	0.0160	0.0160	0.0150	0.0230
<b>SrO</b>	<0.01	<0.01	0.0200	0.0200	<0.01	0.0100
<b>BaO</b>	<0.01	<0.01	0.0100	0.0100	<0.01	0.0100
<b>LOI</b>	14.4500	14.2000	6.7800	6.5500	7.9400	10.0000
<b>Total</b>	100.7000	100.6000	100.8000	100.6000	100.5000	100.6000
<b>UMIA</b>	10.0996	19.2311	14.9055	14.7894	11.1729	14.2840
<b>IOL</b>	33.0347	50.0727	34.9247	32.9976	30.1527	34.0031

**Table 2.** Trace element content in parts per million (ppm) of soil samples from profiles LC1, LC2, LC4 and PFOR.

	LC1-1	LC1-2	LC1-3	LC1-4	LC2-1	LC2-2	LC2-4	LC2-5	LC4-1	LC4-2	LC4-3	LC4-4	PFOR -1	PFOR -2	PFOR -3	PFOR -4
Sample type	soil	soil	soil	coarse saprolite	soil	soil	clay saprolite	coarse saprolite	soil	soil	soil	soil	soil	soil	soil	coarse saprolite
<b>Ba</b>	203.00	142.50	8.30	6.50	58.50	58.30	40.20	5.50	40.10	38.10	31.40	6.80	73.40	31.00	19.30	2.80
<b>Cr</b>	5050.00	3520.00	3500.00	3730.00	2930.00	4200.00	7310.00	1640.00	3350.00	2960.00	3190.00	3480.00	7040.00	>1000	3880.00	5230.00
<b>Cs</b>	4.36	2.88	0.09	0.01	1.32	1.36	0.92	0.07	0.67	0.60	0.42	0.16	0.79	0.30	0.03	<0.01
<b>Ga</b>	22.60	25.50	3.00	0.40	21.70	19.50	13.70	12.10	14.20	15.70	11.50	5.90	24.10	16.50	6.80	2.60
<b>Hf</b>	5.90	5.30	0.40	<0.02	3.90	3.90	6.40	0.20	1.60	1.60	0.80	0.20	3.90	1.20		
<b>Nb</b>	9.40	7.60	0.60	<0.2	5.50	4.60	3.80	0.20	2.80	2.30	1.20	0.30	4.10	1.30	0.70	<0.2
<b>Rb</b>	30.60	22.80	0.70	0.40	7.40	6.60	4.70	0.30	4.00	3.40	1.90	0.50	2.80	1.10	0.40	0.20
<b>Sn</b>	3.00	2.00	1.00	1.00	2.00	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	1.00	1.00	1.00
<b>Sr</b>	73.80	42.50	1.80	1.60	43.10	53.20	34.00	5.80	25.00	18.00	11.20	1.90	9.10	1.40	0.60	0.30
<b>Ta</b>	0.60	0.50	0.10	<0.1	0.30	0.30	0.50	0.10	0.20	0.20	0.10	<0.1	0.30	0.10	<0.1	<0.1
<b>Th</b>	4.90	6.97	0.50	<0.05	4.35	4.14	3.32	0.14	1.16	1.78	0.88	0.13	4.32	1.17	<0.05	<0.05
<b>U</b>	1.66	1.72	0.17	<0.05	1.21	1.21	0.90	<0.05	0.50	0.51	0.32	0.11	1.35	0.48	0.05	<0.05
<b>V</b>	<5	44.00	<5	<5	188.00	<5	<5	143.00	86.00	104.00	62.00	30.00	<5	<5	<5	<5
<b>W</b>	2.00	4.00	1.00	1.00	2.00	2.00	1.00	4.00	2.00	2.00	1.00	2.00	3.00	1.00	7.00	1.00
<b>Y</b>	9.90	11.50	8.80	9.20	8.40	8.60	6.50	9.80	5.60	4.00	3.30	2.60	13.10	17.10	9.30	3.30
<b>Zr</b>	229.00	199.00	13.00	2.00	147.00	139.00	100.00	5.00	58.00	61.00	32.00	8.00	140.00	45.00	6.00	2.00
<b>Ag</b>	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
<b>As</b>	9.00	26.00	25.00	26.00	17.00	23.00	28.00	<5	5.00	6.00	<5	5.00	18.00	33.00	18.00	<5
<b>Cd</b>	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
<b>Co</b>	50.00	68.00	157.00	152.00	62.00	105.00	202.00	58.00	56.00	56.00	62.00	44.00	128.00	396.00	480.00	112.00
<b>Cu</b>	27.00	45.00	12.00	1.00	49.00	55.00	54.00	5.00	29.00	31.00	44.00	121.00	62.00	60.00	26.00	9.00

	LC1-1	LC1-2	LC1-3	LC1-4	LC2-1	LC2-2	LC2-4	LC2-5	LC4-1	LC4-2	LC4-3	LC4-4	PFOR -1	PFOR -2	PFOR -3	PFOR -4
<b>Li</b>	30.00	20.00	0.00	0.00	40.00	30.00	20.00	20.00	10.00	20.00	20.00	0.00	10.00	10.00	0.00	0.00
<b>Mo</b>	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<b>Ni</b>	678.00	940.00	1880.0 0	3590.0 0	541.00	839.00	1080.0 0	428.00	501.00	604.00	660.00	536.00	727.00	1235.0 0	2370.0 0	1690.0 0
<b>Pb</b>	12.00	12.00	5.00	<2	9.00	10.00	6.00	<2	5.00	3.00	<2	3.00	10.00	3.00	<2	<2
<b>Sc</b>	14.00	26.00	19.00	8.00	20.00	29.00	29.00	31.00	27.00	28.00	32.00	34.00	47.00	69.00	35.00	9.00
<b>Tl</b>	0.00	0.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.00	0.00	0.00	0.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Zn</b>	160.00	120.00	66.00	65.00	88.00	115.00	144.00	57.00	94.00	68.00	53.00	37.00	94.00	141.00	21.00	77.00
<b>La</b>	9.50	7.70	3.70	3.90	5.60	5.30	3.70	4.30	3.70	2.70	3.30	0.80	6.90	14.80	4.60	1.00
<b>Ce</b>	19.30	32.90	13.80	1.50	29.10	42.70	40.60	2.60	8.10	5.30	3.60	5.60	54.00	46.00	2.70	<0,5
<b>Pr</b>	2.21	2.17	1.57	1.30	1.71	1.85	1.40	0.99	0.89	0.72	0.69	0.21	2.70	4.03	1.17	0.24
<b>Nd</b>	8.40	9.80	7.20	4.80	7.50	8.80	6.90	4.10	3.60	3.40	3.10	1.10	12.90	18.20	4.60	1.00
<b>Sm</b>	2.10	2.96	2.08	0.86	2.16	2.54	1.96	0.97	0.88	0.72	0.80	0.38	3.38	3.35	1.18	0.34
<b>Eu</b>	0.39	0.67	0.56	0.22	0.59	0.68	0.55	0.48	0.20	0.23	0.22	0.07	0.97	0.85	0.34	0.09
<b>Gd</b>	1.79	2.54	1.98	1.21	1.84	2.09	1.56	1.27	0.86	0.72	0.66	0.38	3.22	3.19	1.29	0.37
<b>Tb</b>	0.29	0.47	0.37	0.23	0.30	0.42	0.28	0.23	0.15	0.13	0.12	0.07	0.55	0.43	0.25	0.08
<b>Dy</b>	1.74	2.66	1.95	1.33	1.87	2.26	1.67	1.67	0.95	0.74	0.70	0.55	3.51	2.52	1.61	0.65
<b>Ho</b>	0.34	0.51	0.41	0.31	0.42	0.45	0.35	0.36	0.21	0.17	0.13	0.12	0.70	0.59	0.40	0.13
<b>Er</b>	1.21	1.81	1.23	0.70	1.06	1.43	0.98	0.98	0.66	0.53	0.34	0.33	1.83	1.75	1.02	0.40
<b>Tm</b>	0.18	0.29	0.18	0.09	0.16	0.20	0.16	0.18	0.10	0.09	0.05	0.03	0.30	0.29	0.15	0.06
<b>Yb</b>	1.39	2.18	1.44	0.53	1.14	1.45	1.18	1.16	0.63	0.57	0.38	0.36	1.98	1.88	1.05	0.43
<b>Lu</b>	0.21	0.33	0.17	0.08	0.17	0.22	0.15	0.18	0.09	0.07	0.06	0.05	0.28	0.34	0.15	0.07
<b>ΣREE</b>	49.05	66.99	36.64	17.06	53.62	70.39	61.44	19.47	21.02	16.09	14.15	10.05	93.22	98.22	20.51	4.86

**Table 3.** PGE and Au contents of selected samples from soil profiles LC1, LC2, LC4, PFOR and PCBS reported in parts per billion (ppb). Detection limits are between 1 - 5 ppb.

	Sample type	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	$\Sigma$ PGE
LC1-1	soil	<5	4	5	<2	4	4	8	17
LC1-2	soil	<5	4	6	1	7	5	9	32
LC1-3	soil	5	7	17	4	18	8	9	68
LC1-4	coarse saprolite	5	5	9	2	12	2	4	39
LC2-1	soil	<5	<2	3	1	10	11	9	34
LC2-2	soil	<5	3	6	1	15	23	8	56
LC2-3	chromitite	29	91	111	14	37	5	3	287
LC2-4	clay saprolite	<5	3	8	2	22	23	8	66
LC2-5	coarse saprolite	<5	3	8	2	23	87	6	129
LC4-1	soil	<5	<2	<2	<2	12	28	8	48
LC4-2	soil	<5	2	4	2	17	44	11	80
LC4-3	soil	<5	<2	5	2	20	63	17	107
LC4-4	soil	<5	<2	4	3	38	72	29	146
LC4-5	Fe-Mn concretion	<5	1	<2	<2	<1	1	2	3.9
LC4-6	serpentinite	<5	4	5	1	5	2	5	12
PFOR-1	soil	<5	4	15	5	20	16	15	75
PFOR-2	soil	<5	3	39	10	53	55	18	178
PFOR-3	soil	<5	5	30	5	27	21	9	97
PFOR-4	coarse saprolite	<5	<2	8	1	6	10	6	31
PCBS-1	coarse saprolite		5				22	2	28.8
PCBS-2	saprolite						18		17.7
PCBS-3	saprolite						10	2	12.1
PCBS-4	soil					20	8		28.1
PCBS-5	soil						7		7.1
PCBS-6	soil						8		7.6

**Table 4.** Cr stable isotope data reported in  $\delta$  notation from selected soil samples. Errors reported as 2 standard errors.

Sample	Sample type	$\delta^{53/52}\text{Cr}$	2SE
LC1-1	soil	-0.105	0.009
LC1-2	soil	-0.138	0.013
LC1-3	soil	-	-
LC1-4	Coarse saprolite	-0.097	0.014
LC2-1	soil	-0.013	0.007
LC2-2	soil	-0.161	0.017
LC2-5	Coarse saprolite	-0.169	0.009
LC4-1	soil	-0.167	0.011



LC4-2	soil	-0.209	0.013
LC4-3	soil	-0.230	0.012
LC4-4	Clay saprolite	-0.317	0.010
LC4-5	Fe - Mn Concretion	0.129	0.013
PFOR-1	soil	-0.205	0.012
PFOR-2	soil	-0.234	0.013
PFOR-3	soil	-0.135	0.007
PFOR-4	Coarse saprolite	-0.089	0.020
PCBS-1	Coarse saprolite	-	-
PCBS-2	Coarse saprolite	-0.320	0.012
PCBS-3	saprolite	-0.279	0.011
PCBS-4	soil	-0.210	0.009
PCBS-5	soil	-0.128	0.011
PCBS-6	soil	-0.177	0.011

**Table 5.**  $\tau_{Cr}$  normalized against immobile element contents of Sc and Ti.

	Sample type	$\tau_{Cr}$ vs Sc	$\tau_{Cr}$ vs Ti
LC1-1	soil	0.37	-0.95
LC1-2	soil	-0.48	-0.96
LC1-3	soil	-0.28	-0.44
LC1-4	coarse saprolite	0.48	0.32
LC2-1	soil	0.60	-0.97
LC2-2	soil	0.76	-0.94
LC2-4	clay saprolite	2.12	-0.85
LC2-5	coarse saprolite	-0.44	-0.87
LC4-1	soil	-0.59	-0.93
LC4-2	soil	-0.62	-0.92
LC4-3	soil	-0.68	-0.86
LC4-4	soil	-0.66	-0.47
LC4-5	Fe-Mn concretion		-0.94
PFOR-1	soil	-0.52	-0.88
PFOR-2	soil	-0.23	-0.25
PFOR-3	soil	-0.68	-0.05
PFOR-4	coarse saprolite	0.82	0.15
PCBS-1	coarse saprolite	-0.29	0.74
PCBS-2	saprolite	-0.53	-0.73
PCBS-3	saprolite	0.29	-0.83
PCBS-4	soil	-0.85	-0.91
PCBS-5	soil	0.89	-0.44
PCBS-6	soil	-1	-0.81

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

El desarrollo de perfiles de suelo sobre rocas ultramáficas en el área de La Cabaña, genera que algunos horizontes de suelo presenten enriquecimientos en metales como los elementos del grupo del platino (EGP), Au, Cr, Co, Sc, Ti y tierras raras (REE). Este enriquecimiento observado en los suelos del área de estudio, logra incrementar hasta en un orden de magnitud la concentración de estos elementos, por sobre el contenido de la roca parental. Esto se debe a que durante el proceso de generación de suelo (pedogénesis), diversos elementos son lixiviados, mientras que algunos metales pueden ser retenidos en fases resistivas y residuales, o ser incorporados en fases neo-formadas durante la pedogénesis, como son los oxi-hidróxidos de Fe-Al-Mn.

El grado de meteorización que registran los perfiles de suelo del área de La Cabaña, es menor que el encontrado en depósitos lateríticos tradicionales de zonas tropicales. Sin embargo, los resultados encontrados sugieren que los patrones de meteorización encontrados en los suelos del área de estudio, corresponden a una etapa de meteorización temprana a intermedia, apuntando hacia una progresiva retención de Fe en estos. Esto permite sugerir que los patrones de meteorización y el grado de acumulación de metales en los suelos del área de estudio, se asemejan en menor escala a lo observado en otras partes del mundo, como por ejemplo, los depósitos lateríticos de República Dominicana y Cuba.

El perfil de suelo con mayor grado de desarrollo (PFOR), está ubicado en la zona sur del cuerpo ultramáfico de Centinela Bajo, bajo una espesa cobertura vegetal de *Pinus Radiata*. A su vez, se encontró que este perfil posee un horizonte limonítico moteado, que muestra el mayor contenido de tierras raras (REE), Cr, Co, Fe, Mn y Pt, junto con el mayor índice de alteración ultramáfica del área de estudio. Este resultado sugiere que la intensa participación de la vegetación sobre yacente, como agente biogeoquímico, puede afectar fuertemente las tasas de meteorización en la zona. Y al variar las interfaces activas de meteorización, se reajusta el desarrollo de suelo a nuevas condiciones de eH y pH, viéndose reflejado en cambios en la química de los perfiles de suelo.

Los minerales del grupo del platino y granos de oro encontrados en las muestras separadas con las técnicas aquí descritas, corresponden probablemente a fases primarias, donde la probabilidad de encontrar minerales del grupo del platino, aumenta hacia las fracciones más finas. Asimismo, los granos de oro estudiados muestran un claro refinamiento de este metal hacia los bordes, perdiendo el contenido de Ag en estos, notándose en texturas tipo parche y pequeños filamentos de Au neo-formados.

Los resultados de la razón de isótopos estables de Cr, apuntan a una correspondencia entre los horizontes de composiciones isotópicas de Cr más livianas (menores valores de  $\delta^{53/52}\text{Cr}$ ) y el contenido de metales nobles (EGP y Au). Esto sugiere que la disolución de cromita, que alberga estos metales, es un factor limitante y clave en la dispersión de estos elementos hacia la zona crítica. No obstante, los patrones normalizados de EGP sugieren que el Pd tiene un comportamiento

desacoplado al resto del grupo, siendo el elemento del grupo de mayor abundancia en los suelos, pero de menor abundancia en las serpentinitas. Como este metal se encuentra enriquecido en aquellos horizontes con las razones isotópicas más livianas de Cr obtenidas, se propone que esta relación está modulada por un comportamiento redox, donde el Pd es liberado, solubilizado y posteriormente atrapado en horizontes específicos, siendo probablemente incorporado en fases minerales neo-formadas de tamaño muy fino. Estos horizontes, muestran la presencia de hidróxidos de Mn, sugiriendo que en estos puede ocurrir una reducción y/o oxidación considerable de Cr, reflejado en la fuerte correspondencia entre los valores  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  y el contenido de Pd en los perfiles muestreados. Mientras que la correspondencia entre Au, Pt y EGP total con los valores de  $\delta^{53/52}\text{Cr}$ , es atribuible a la progresiva disolución oxidante de los granos de cromita.

El cuidadoso uso del sistema de isótopos estables de Cr en ambientes superficiales, muestra una relación que sirve para entender el comportamiento de este metal, junto con los procesos de meteorización asociados a su dispersión y liberación en el ambiente. Los resultados obtenidos muestran que los isótopos estables de Cr son una fuente útil para rastrear procesos redox en ambientes superficiales relacionados con la pedogénesis, donde las muestras con menor grado de meteorización poseen valores de  $\delta^{53/52}\text{Cr}$  indistinguibles de los valores mundiales reportados para cromitas y rocas ultramáficas, y tras la meteorización, el suelo es progresivamente enriquecido en el isótopo liviano (valores negativos de  $\delta^{53/52}\text{Cr}$ ) hasta en  $-0.32\%$ . Esto refleja procesos complejos, que en este caso particular, parecen estar mediados por la disolución de cromita y la formación de fases secundarias de formación en el suelo.

Finalmente, se concluye que los suelos del área de La Cabaña representan un análogo sub-económico de menor escala que los suelos y regolitos encontrados en latitudes tropicales, donde el enriquecimiento en zonas superficiales está fuertemente controlado por la mineralogía inicial, posición geomorfológica de los perfiles, desarrollo de vegetación y la actividad tectónica reciente de la zona.

## BIBLIOGRAFÍA

Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Zaccarini, F., Lewis, J. F., Garuti, G., Labrador, M., & Longo, F. (2015). Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni-laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). *Mineralium Deposita*, 50(1), 105-123.

Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Lewis, J. F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Puron, A., & Ďurišová, J. (2016). Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, 73, 127-147.

Barra, F., Rabbia, O. M., Alfaro, G., Miller, H., Höfer, C., & Kraus, S. (1998). Serpentinitas y cromititas de La Cabaña, Cordillera de la Costa, Chile central. *Revista geológica de Chile*, 25(1), 29-44.

Barra, F., Gervilla, F., Hernández, E., Reich, M., Padrón-Navarta, J. A., & González-Jiménez, J. M. (2014). Alteration patterns of chromian spinels from La Cabaña peridotite, south-central Chile. *Mineralogy and Petrology*, 108(6), 819-836.

Brantley, S. L., & Lebedeva, M. (2011). Learning to read the chemistry of regolith to understand the critical zone. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39.

BONELLI, C., & SCHLATTER, J. (1995). Caracterización de suelos rojo arcillosos de la zona Centro-Sur de Chile. *BOSQUE*, 16(2), 21-37.

Bowles, J. F. (1986). The development of platinum-group minerals in laterites. *Economic Geology*, 81(5), 1278-1285.

Bucher, K., Stober, I., & Müller-Sigmund, H. (2015). Weathering crusts on peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(5), 52.

Butt, C. R., & Cluzel, D. (2013). Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, 9(2), 123-128.

Døssing, L. N., Dideriksen, K., Stipp, S. L. S., & Frei, R. (2011). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: a process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. *Chemical Geology*, 285(1), 157-166.

Duhart, P., McDonough, M., Muñoz, J., Martin, M., & Villeneuve, M. (2001). El Complejo Metamórfico Bahía Mansa en la cordillera de la Costa del centro-sur de Chile (39° 30'-42° 00'S): geocronología K-Ar, 40Ar/39Ar y U-Pb e implicancias en la evolución del margen sur-occidental de Gondwana. *Revista geológica de Chile*, 28(2), 179-208

Ellis, A. S., Johnson, T. M., & Bullen, T. D. (2002). Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295(5562), 2060-2062.

Garreaud, R., Falvey, M., & Montecinos, A. (2016). Orographic Precipitation in Coastal Southern Chile: Mean Distribution, Temporal Variability, and Linear Contribution. *Journal of Hydrometeorology*, 17(4), 1185-1202.

GARRIDO CAYUPE, Leonardo. *Estilos de deformación y sus efectos en la movilidad de elementos del grupo del platino en rocas ultramáficas del área de La Cabaña, IX Región, Chile*. Santiago, Chile: Universidad de Chile - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2016

González-Jiménez, J. M., Barra, F., Walker, R. J., Reich, M., & Gervilla, F. (2014). Geodynamic implications of ophiolitic chromitites in the La Cabaña ultramafic bodies, Central Chile. *International Geology Review*, 56(12), 1466-1483.

González-Jiménez, J. M., Barra, F., Garrido, L. N., Reich, M., Satsukawa, T., Romero, R., & Plissart, G. (2016). A secondary precious and base metal mineralization in chromitites linked to the development of a Paleozoic accretionary complex in Central Chile. *Ore Geology Reviews*, 78, 14-40.

Glodny, J., Lohrmann, J., Echtler, H., Gräfe, K., Seifert, W., Collao, S., & Figueroa, O. (2005). Internal dynamics of a paleoaccretionary wedge: insights from combined isotope tectonochronology and sandbox modelling of the South-Central Chilean forearc. *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1), 23-39.

Glodny, J., Echtler, H., Collao, S., Ardiles, M., Burón, P., & Figueroa, O. (2008). Differential late Paleozoic active margin evolution in south-central Chile (37 s–40 s)—the Lanahue fault zone. *Journal of South American Earth Sciences*, 26(4), 397-411.

Hervé, F. (1988). Late Paleozoic subduction and accretion in Southern Chile. *Episodes*, 11(3), 183-188.

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

Hervé, F., Faundez, V., Calderón, M., Massonne, H. J., & Willner, A. P. (2007). Metamorphic and plutonic basement complexes. *The Geology of Chile*, 5-19.

Herve, F., Calderón, M., Fanning, C. M., Pankhurst, R. J., & Godoy, E. (2013). Provenance variations in the Late Paleozoic accretionary complex of central Chile as indicated by detrital zircons. *Gondwana Research*, 23(3), 1122-1135.

Mella, M.; Quiroz, D. 2010. Geología del Área Temuco-Nueva Imperial, Región de La Araucanía. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 122: 46 p., 1 mapa escala 1:100.000.

Melnick, D., Bookhagen, B., Strecker, M. R., & Echtler, H. P. (2009). Segmentation of megathrust rupture zones from fore-arc deformation patterns over hundreds of millions of years, Arauco peninsula, Chile. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B1).

Reich, M., & Vasconcelos, P. M. (2015). Geological and economic significance of supergene metal deposits. *Elements*, 11(5), 305-310.

Reith, F., Zammit, C. M., Shar, S. S., Etschmann, B., Bottrill, R., Southam, G., & Brugger, J. (2016). Biological role in the transformation of platinum-group mineral grains. *Nature Geoscience*, 9(4), 294-298.

Richter, P. P., Ring, U., Willner, A. P., & Leiss, B. (2007). Structural contacts in subduction complexes and their tectonic significance: the Late Palaeozoic coastal accretionary wedge of central Chile. *Journal of the Geological Society*, 164(1), 203-214.

Romero, R., González-Jiménez, J. M., Barra, F., Leisen, M., Garrido, L. N., Talavera, C., & Morata, D. (2017). Timing the tectonic mingling of ultramafic rocks and metasediments in the southern section of the coastal accretionary complex of central Chile. *International Geology Review*, 1-15.

Schoenberg, R., & von Blanckenburg, F. (2005). An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2), 257-272.

Schoenberg, R., Zink, S., Staubwasser, M., & Von Blanckenburg, F. (2008). The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 249(3), 294-306.

Taylor, G., Eggleton, R. A., Holzhauser, C. C., Maconachie, L. A., Gordon, M., Brown, M. C., & McQueen, K. G. (1992). Cool climate lateritic and bauxitic weathering. *The Journal of Geology*, 100(6), 669-677.

Willner, A. P., Glodny, J., Gerya, T. V., Godoy, E., & Massonne, H. J. (2004). A counterclockwise PTt path of high-pressure/low-temperature rocks from the Coastal Cordillera accretionary complex of south-central Chile: constraints for the earliest stage of subduction mass flow. *Lithos*, 75(3), 283-310.

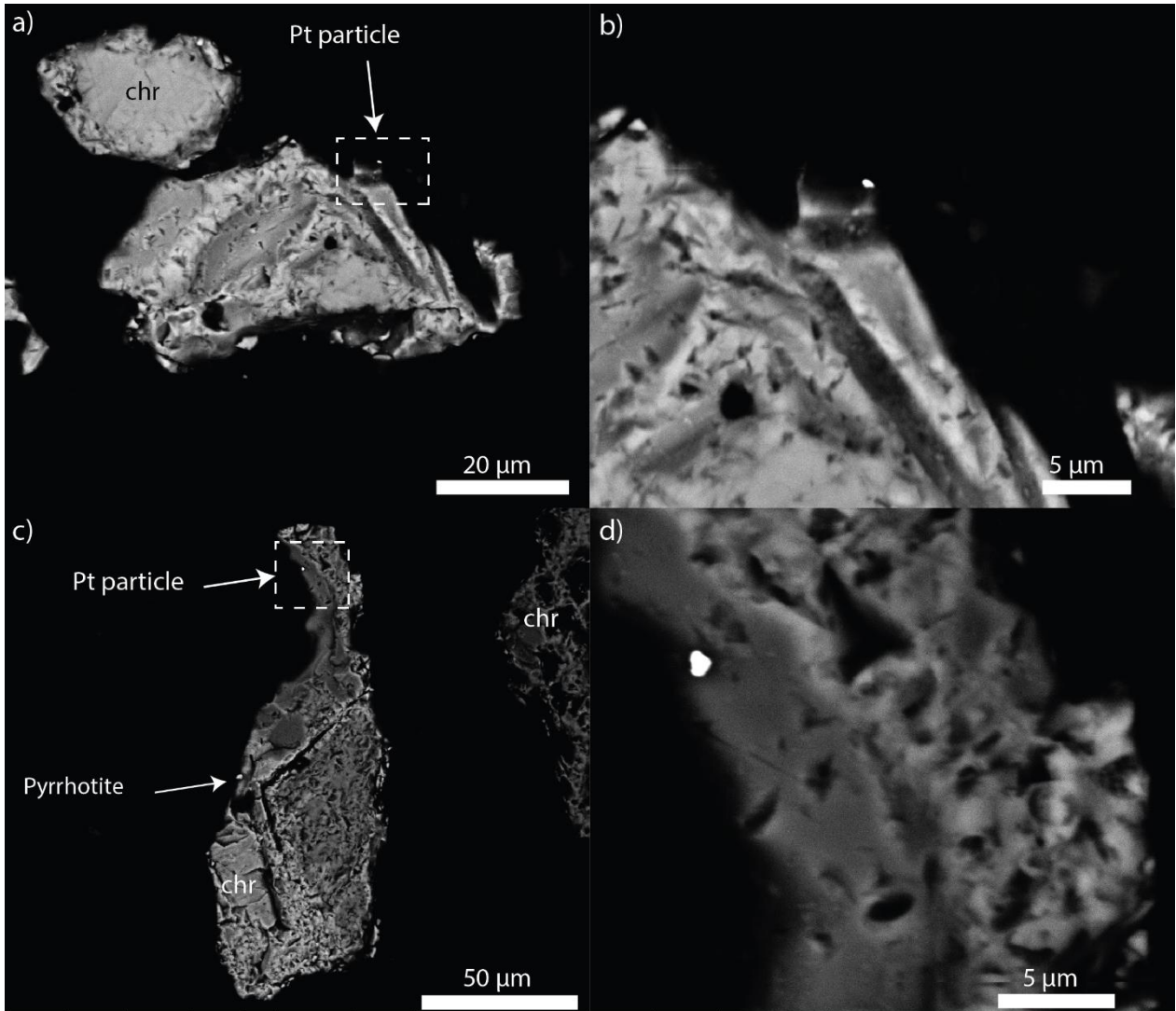
Willner, A. P., Glodny, J., Gerya, T. V., Godoy, E., & Massonne, H. J. (2004). A counterclockwise PTt path of high-pressure/low-temperature rocks from the Coastal Cordillera accretionary complex of south-central Chile: constraints for the earliest stage of subduction mass flow. *Lithos*, 75(3), 283-310.

Willner, A. P. (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.

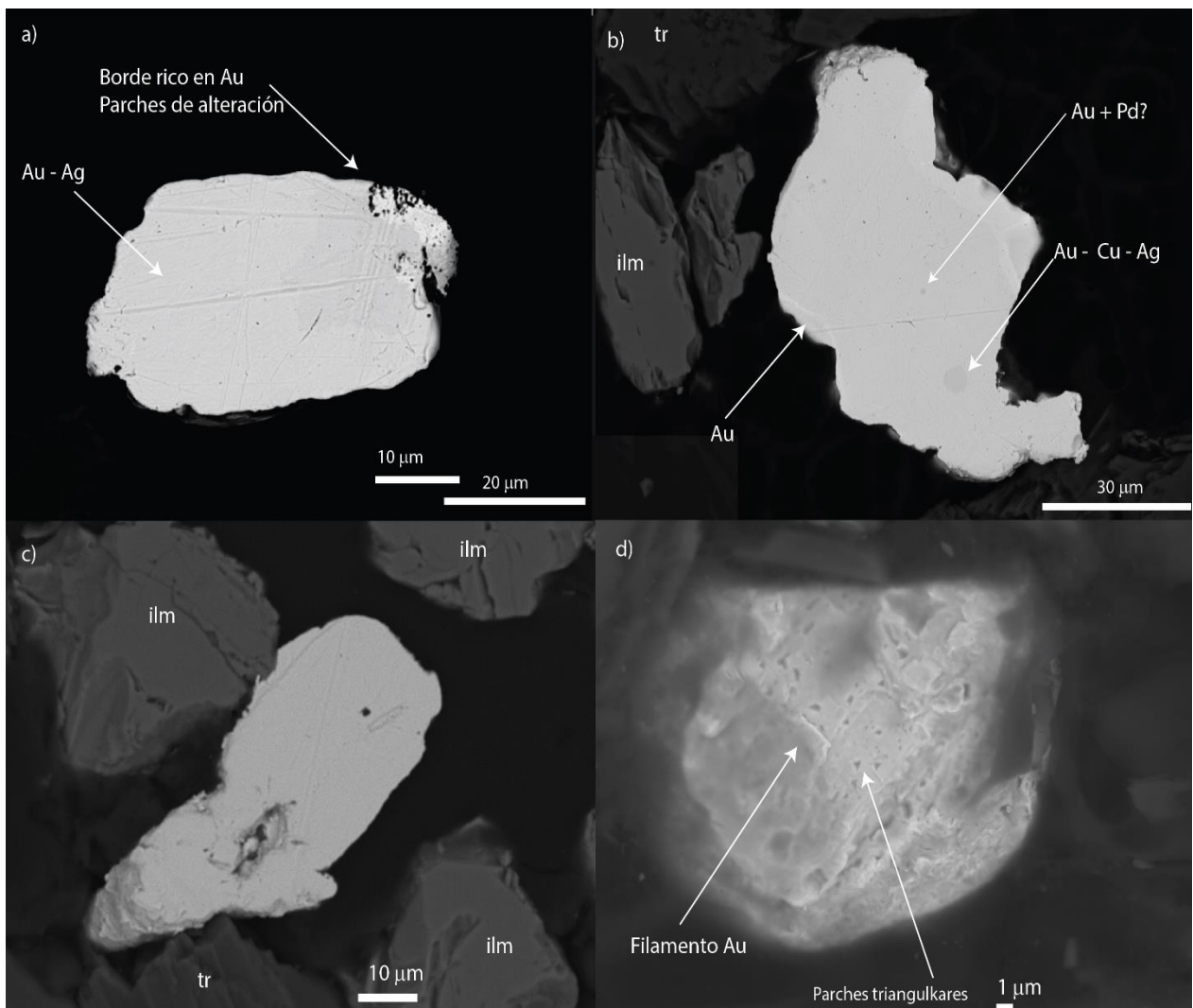
Willner, A. P., Thomson, S. N., Kröner, A., Wartho, J. A., Wijbrans, J. R., & Herve, F. (2005). Time markers for the evolution and exhumation history of a Late Palaeozoic paired metamorphic belt in North–Central Chile (34–35 30' S). *Journal of Petrology*, 46(9), 1835-1858.

## ANEXOS

### ANEXO A. IMÁGENES Y DATOS SEM



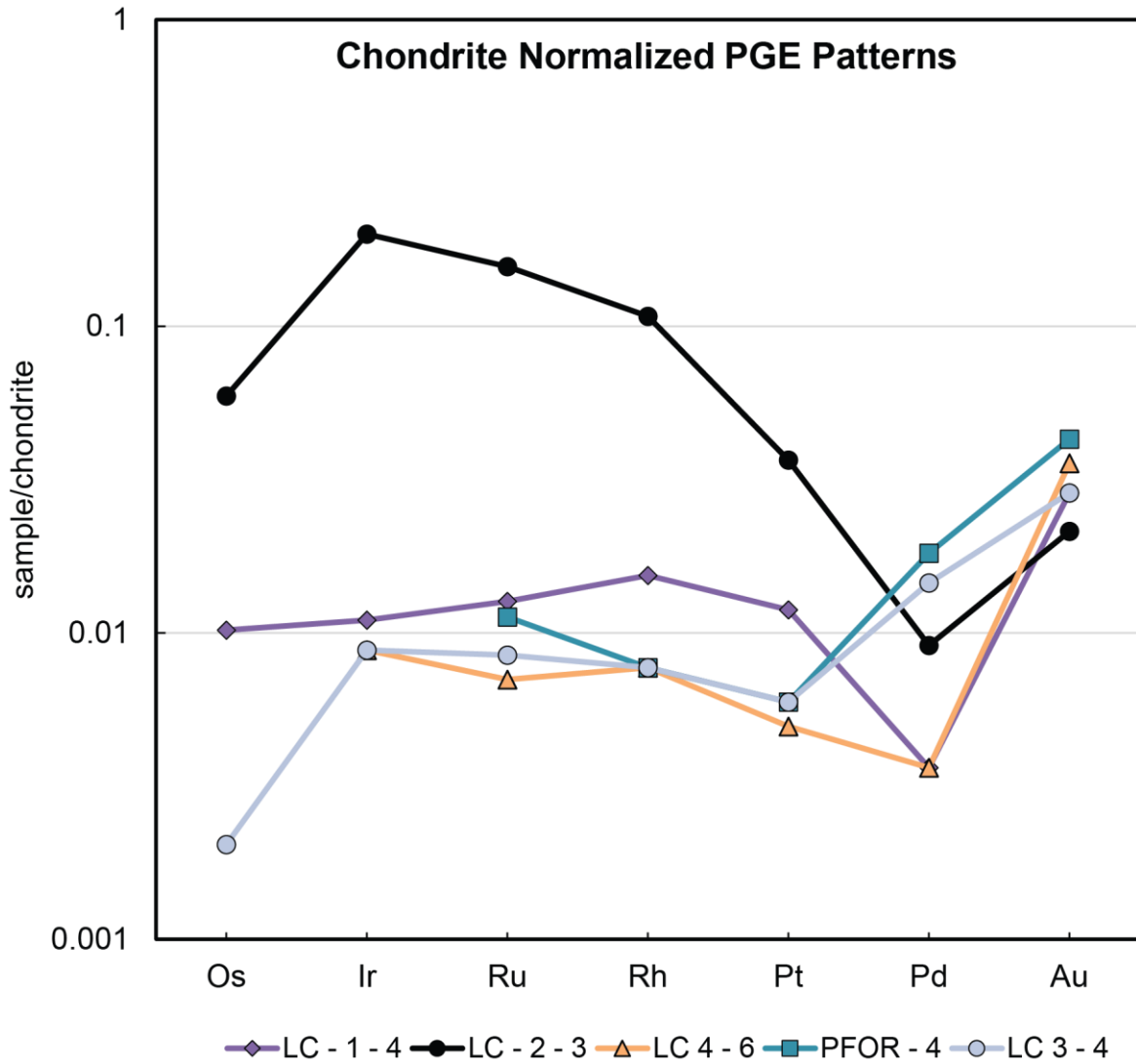
**Figura 15.** Imágenes SEM obtenidas para granos de cromita porosa (a) y c)), con pequeñas partículas de Pt o Pt-Fe en los bordes del grano. b) y d) secciones ampliadas.



**Figura 16.** a) Grano de Au – Ag (Promedio EDS: Au 80%, Ag 20%) con borde de alteración y refinación de Au; b) Grano de Au – Ag con heterogeneidades en el centro Au-Cu-Ag y Au-Ag-Pd. c) Grano de Au-Ag con bordes de reacción y alteración. d) Grano de Au más pequeño que los anteriores, con filamentos de Au y parches de alteración triangulares. a,b,c,d granos encontrados en probeta hidrosepada de muestra LC4-4. ilm= ilmenita.

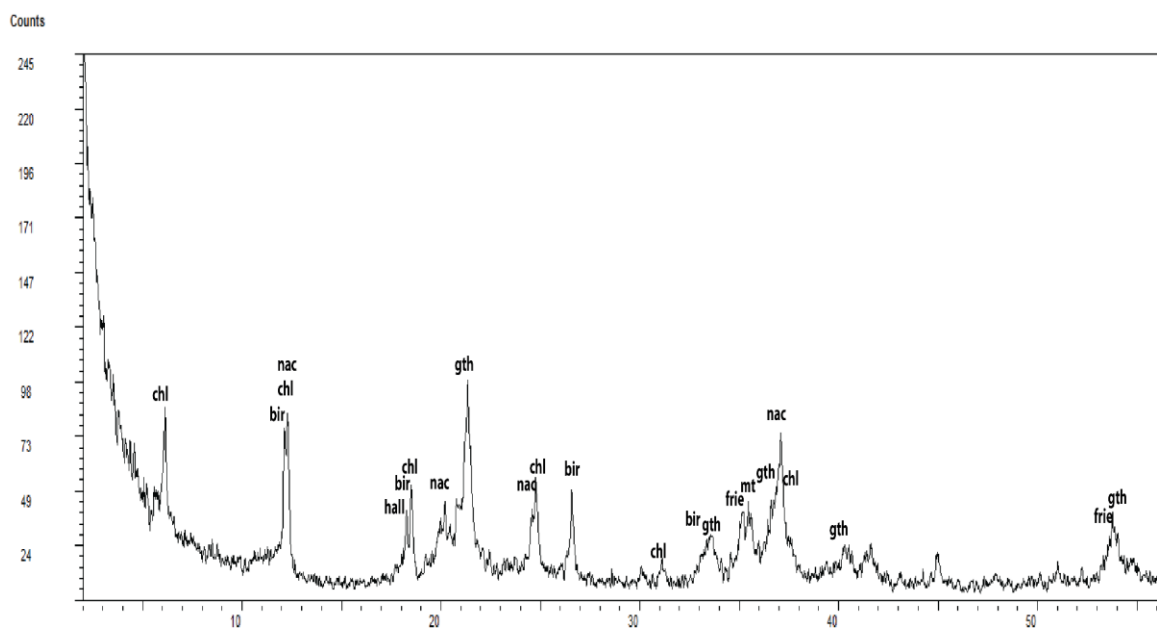


ANEXO B. FIGURAS RESULTADOS QUÍMICA DE SUELOS

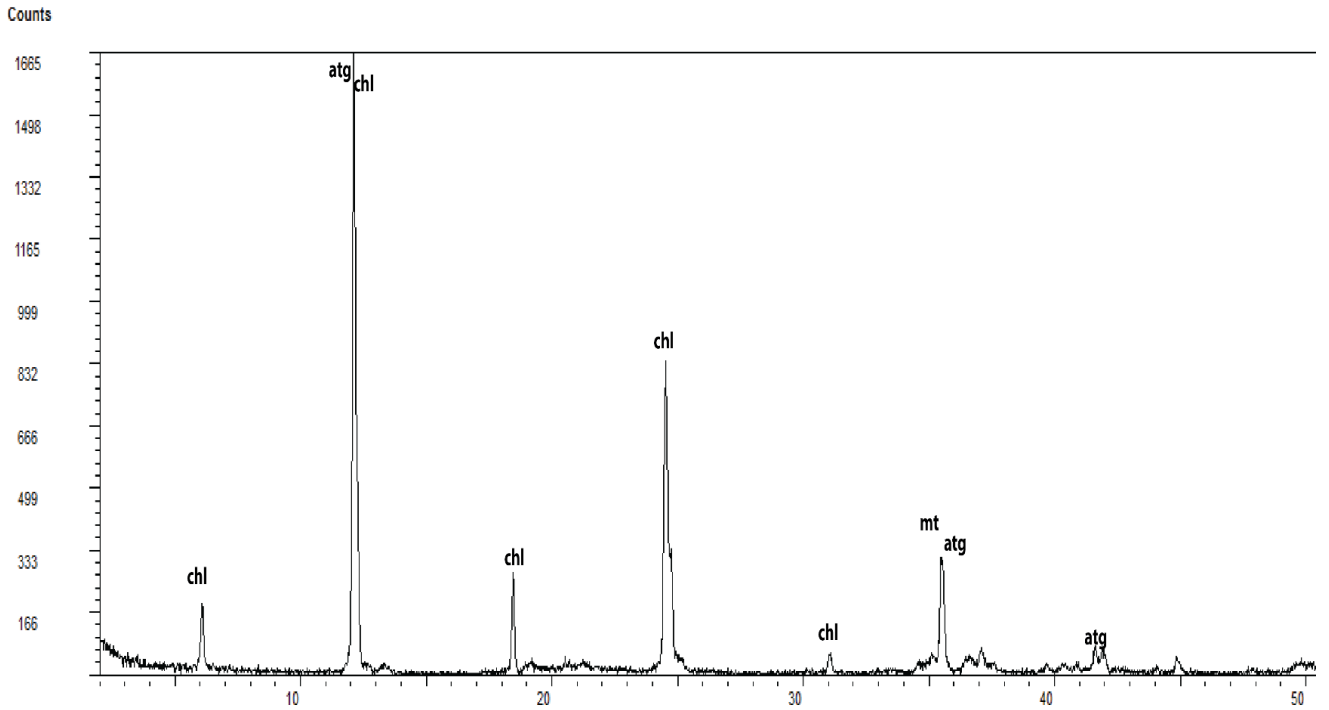


**Figura 17.** Concentración de elementos del grupo del platino (EGP) para distintas serpentinitas en la base de los perfiles de suelo muestreados y una muestra de cromitita (LC2-3) dentro del perfil LC2.

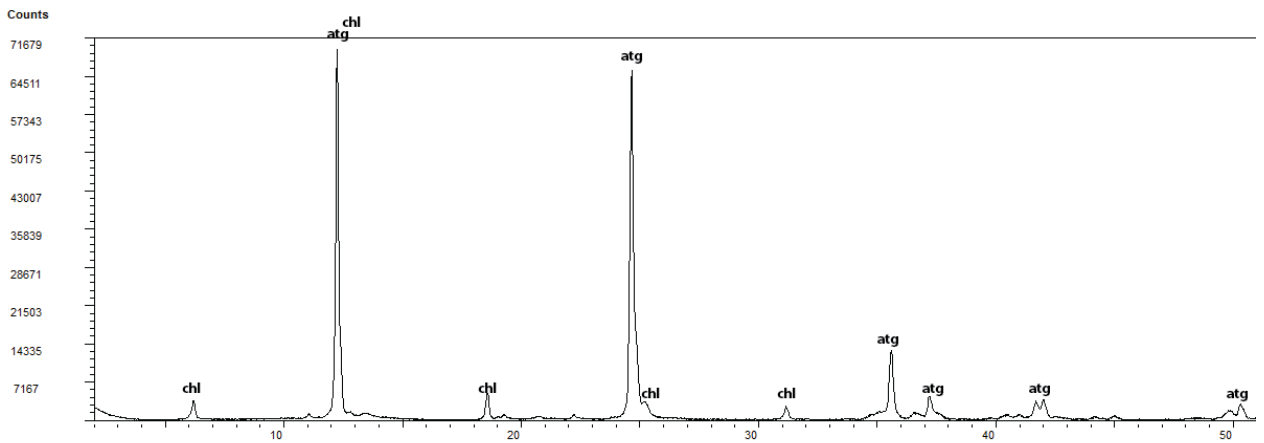
## ANEXO C. RESULTADOS DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)



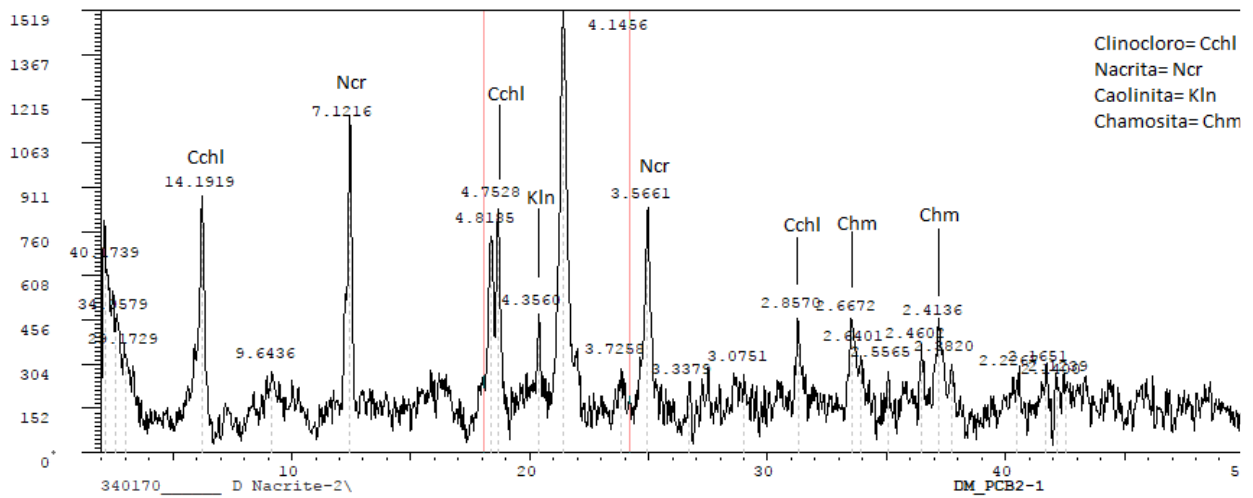
**Figura 18.** Difractograma de la muestra PFOR-2. Imagen recortada para  $2\theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; bir = birnesita  $((\text{Na,Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$ ; chl = clorita (clinocloro); frie = fridelita  $(\text{Mn}^{2+}_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH}, \text{Cl})_{10})$ ; gth = goethita  $(\alpha\text{-FeO}(\text{OH}))$ ; mt = magnetita; nac = nacrita (esmectita  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )



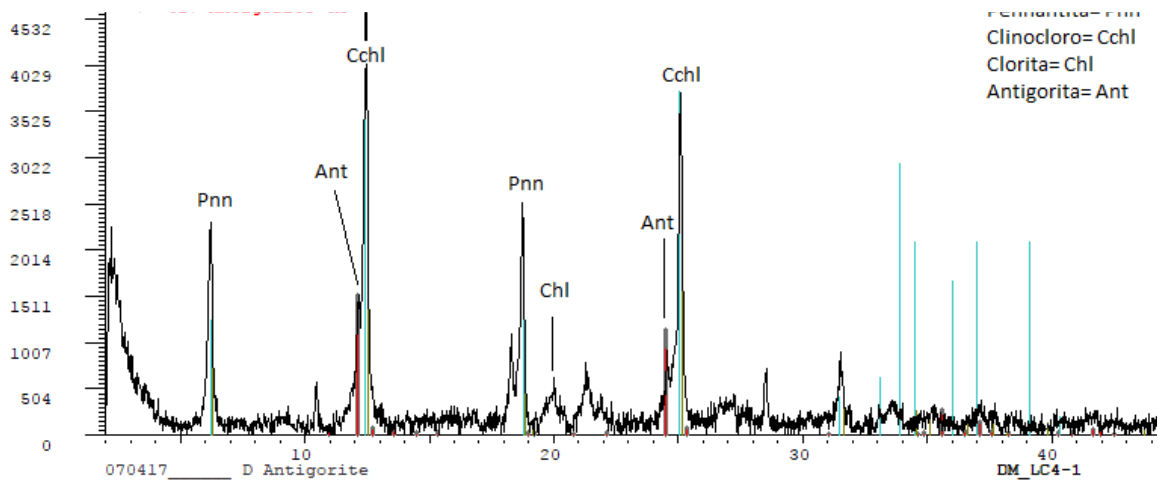
**Figura 19.** Difractograma de la muestra PFOR-3. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); mt = magnetita.



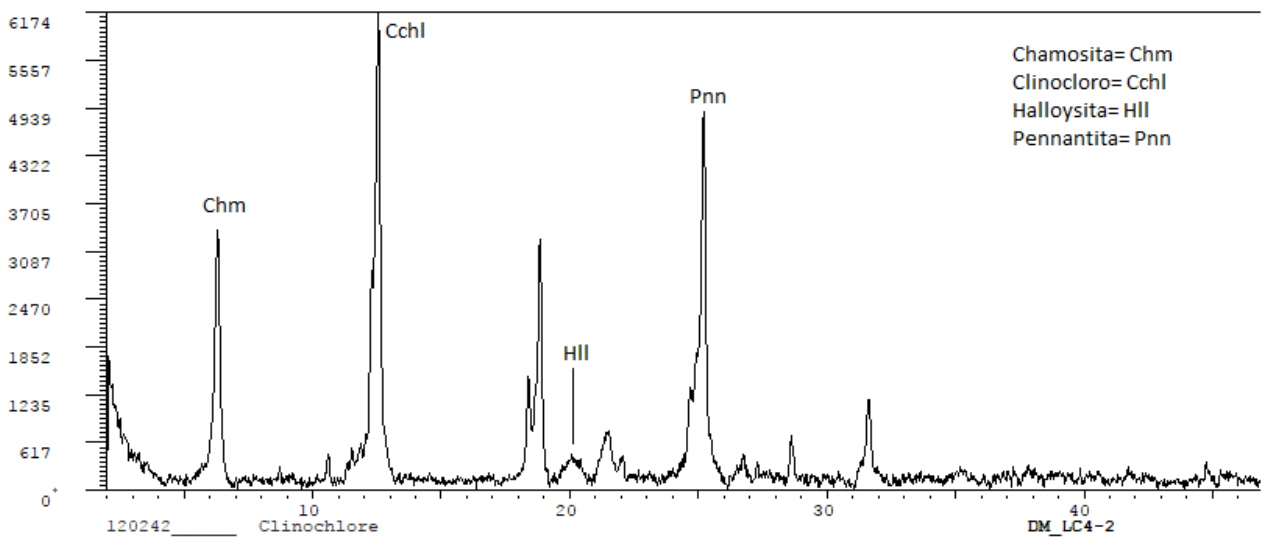
**Figura 20.** Difractograma de la muestra PFOR-4. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); mt = magnetita.



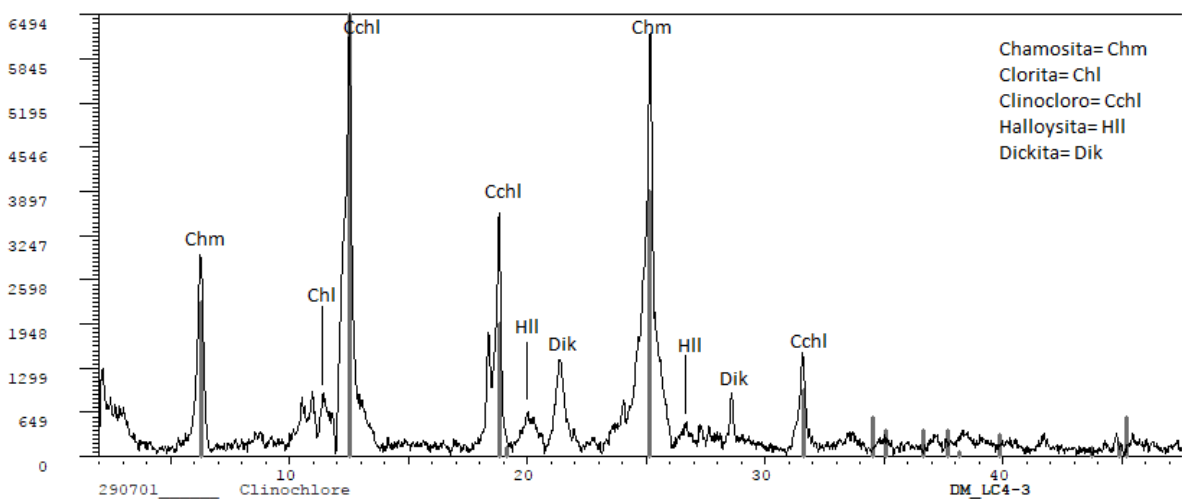
**Figura 21.** Difractograma de la muestra PFOR-1. Imagen recortada para  $2\theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. chl = clorita (clinocloro); chm = chamosita; kln = caolinita; nac = nacrita.



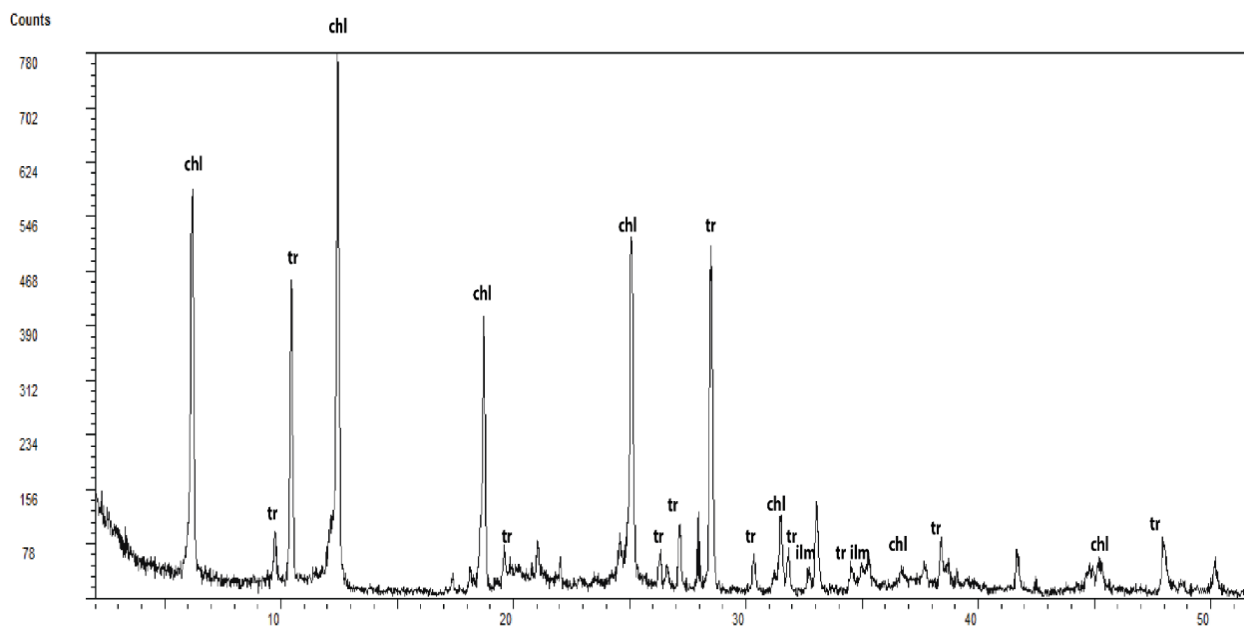
**Figura 22.** Difractograma de la muestra LC4-1. Imagen recortada para  $2\theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); pnn = pennantita



**Figura 23.** Difractograma de la muestra LC4-2. Imagen recortada para  $2\theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. chl = clorita (clinocloro); chm = chamoisita; hll; halloysita; pnn = pennantita



**Figura 24.** Difractograma de la muestra LC4-3. Imagen recortada para  $2\theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. chl = clorita (clinocloro); chm = chamoisita; dik = dickita; mt = magnetita.



**Figura 25.** Difractograma de la muestra LC4-4. Imagen recortada para  $2\Theta$  mayor a  $50^\circ$  por ausencia de peaks significativos. atg = antigorita; chl = clorita (clinocloro); ilm = ilmenita; tr = tremolita.