




Com trobar elements rars de la taula periòdica a Catalunya?

Joan Carles Melgarejo ¹ , Joaquín A. Proenza ¹, Marc Campeny ^{1,2},
Cristina Villanova-de-Benavent ¹, Meritxell Aulinas ¹, Elisabet Playà ¹, Cristina Domènech ¹,
Josep Roqué ¹, Esperança Tauler ¹, Laura Gemmrich ¹, Malena Cazorla ^{1,2},
Francisco Javier Casado ³, Àlex Garcia ¹, Pol Suñer ¹, Helena Escalona ¹, Cristian Ruiz ¹,
Ernest Onetti ¹, Ada Rodríguez ¹, Roger Roca ¹, Jordi Llopis ¹, Yousra Haddad ¹,
Miquel Grande ¹, Juan Serrano ¹, Júlia Farré-de-Pablo ¹, Núria Pujol-Solà ¹

¹ Departament de Mineralogia, Petrologia, Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona

² Museu de Ciències Naturals de Barcelona

³ Departament de Bioquímica, Facultat de Biologia, Universitat de Barcelona

Resum: Hi ha molts mecanismes de concentració d'elements químics a partir de la seva dispersió geoquímica per tal de formar dipòsits minerals d'interès econòmic. La diversitat de processos geològics que han configurat el subsòl de Catalunya permet esperar una gran diversitat de recursos, molts d'ells explotats ja de fa segles. En aquest treball es discuteixen les possibilitats que alguns recursos d'elements rars, mai investigats en detall, es puguin trobar a Catalunya, i es conclou que hi ha recursos potencials en aquests elements formats per processos de fraccionament magmàtic, hidrotermal i supergènic.

Summary: HOW TO FIND RARE ELEMENTS FROM THE PERIODIC TABLE IN CATALONIA? – There are many mechanisms for the concentration of chemical elements from their geochemical dispersion to the formation of mineral deposits of economic value. The diversity of geological processes that were active during the geological history of Catalonia led to the creation of a wide range of mineral resources, many of which have been exploited for centuries. This paper discusses the possibility that some rare element resources that have never been thoroughly investigated could be found in Catalonia, and concludes that potential resources of these elements have been formed by magmatic, hydrothermal, and supergene fractionation processes.

Introducció: a què ens referim quan parlem d'“elements rars”?

El descobriment dels elements químics de la taula periòdica s'ha anat realitzant a poc a poc i cada descoberta ha condicionat importants etapes en la història de la humanitat. Probablement alguns dels metalls que es troben en estat natiu, com el coure, l'or o l'argent, es van trobar entre els primers metalls emprats. Mica en mica la necessitat de trobar materials més resistents va determinar passar del coure als aliatges d'aquest metall amb estany i posteriorment al ferro. També alguns elements, com ara el plom, eren emprats des de l'antigor com a llast i altres usos. Evidentment la necessitat de poder disposar de quantitats importants d'aquests metalls i, per tant, l'existència de mercat, va impulsar el comerç i, més endavant, els grans viatges d'exploracions, els contactes

entre civilitzacions i, per desgràcia, guerres, imperialisme i colonialisme. En l'època industrial a aquests metalls encara se n'hi van afegir d'altres, com ara el zinc, l'alumini i els necessaris per a la preparació d'acers amb diferents propietats, com ara crom, vanadi, wolframi, níquel, cobalt i manganès. La demanda d'aquests metalls, considerats de base per al desenvolupament industrial, va incrementar-se al llarg dels segles XIX i XX, essent el seu control un dels orígens del colonialisme i de les guerres mundials.

A començaments del s. XX ja es coneixien la majoria dels elements de la taula periòdica, excepte molts radioactius, especialment els transurànics. Amb tot, l'economia fins fa pocs anys es basava en la utilització d'una reduïda població d'elements químics (metalls preciosos, metalls base, metalls ferrosos). Per aquesta causa, la recerca científica es va concentrar en les propi-

etats d'aquests elements i en determinar com es formaven els seus jaciments, per tal de preveure on es podien trobar. En canvi, altres elements de menys interès, amb una demanda molt residual, eren anomenats "elements rars" o "metalls rars".

En els darrers anys, però, les noves tecnologies (panells solars, vehicles elèctrics, comunicacions, etc.) demanden grans quantitats d'elements fins ara molt poc emprats, com ara In, Ga, Ge, Ta, Nb, les terres rares (REE), elements del grup del platí (EGP), Li... Aquesta transformació de la demanda s'ha realitzat de manera relativament ràpida, de manera que s'han produït situacions de desproveïment, amb un increment enorme dels preus, cosa que ha desencadenat situacions de conflicte per al control d'aquestes matèries primeres, com va passar al Congo o a Ruanda. Actualment molts països no disposen de fonts segures d'aquests metalls, malgrat l'alta demanda, i per això són catalogats com a "elements crítics".

Però..., són tan rars, els "elements rars"? On es troben? N'hi ha a Catalunya? L'objectiu d'aquest treball és donar unes quantes pinzellades sobre els seus jaciments, en especial, valorar si n'hi poden haver a casa nostra. Però, per tal d'entendre com es formen els seus jaciments, pot ser interessant entendre com es reparteixen els elements en els minerals i les roques.

Unes pinzellades de com es reparteixen els elements a les estructures dels minerals

Des del segle XIX, els avenços de la química analítica ja permetien veure que moltes substàncies, entre elles els minerals, estaven compostes per àtoms de diferents elements. Fins aquesta època hi havia un problema amb la classificació dels minerals, perquè s'anava veient que alguns minerals, tot i tenir un aspecte molt semblant entre ells, tenien composicions químiques molt variables. Això portava a definir milers i milers d'espècies, cadascuna amb proporció diferent dels seus components. Quasi tantes com anàlisis de minerals s'anaven fent.

A començaments del segle XX, el desenvolupament de la mineralogia va avançar espectacularment a partir de la difracció de raigs X, que permetia determinar les estructures dels minerals i la situació de cadascun dels seus components en l'estructura. En efecte, en cada estructura els elements es troben formant xarxes cristal·lines tridimensionals, periòdiques, on cada àtom d'un element es troba envoltat per un nombre d'altres elements que depèn del seu radi iònic i de la seva càrrega. Els tipus d'enllaços químics que mantenen unides aquestes xarxes varien a partir dels elements que uneixen. De fet, altres factors més enllà de la càrrega i el radi iònic determinen l'estructura cristal·lina. No obstant això, l'acceptació d'elements químics en estructures de minerals s'explica molt bé amb aquests dos paràmetres.

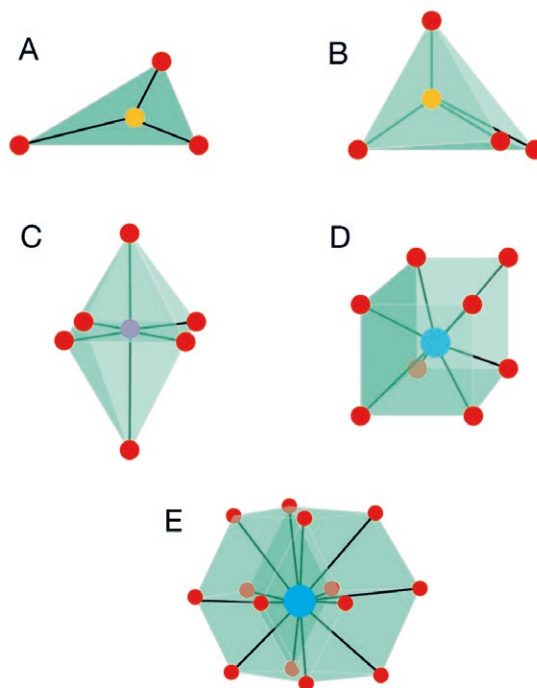


Figura 1. Figures de coordinació. A, coordinació plana triangular. B, coordinació tetraèdrica. C, coordinació octaèdrica. D, coordinació cúbica. E, exemple de coordinació elevada. Les boles de colors representen àtoms i les línies que els uneixen, enllaços. La relació de mides entre l'àtom del centre (un element A) i els que l'envolten (un element B) determina de quants àtoms B s'envolta l'àtom A i la mida i forma geomètrica del políedre de coordinació.

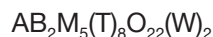
El nombre d'àtoms d'altres elements dels quals s'envolta un àtom en una estructura cristal·lina s'anomena coordinació, i aquest nombre generalment augmenta amb el radi iònic. Per això, els elements de radi iònic més petits tendeixen a tenir coordinacions baixes (és a dir, s'envolten de tres ions, com el carboni en els carbonats (fig. 1A), o de 4 ions, com el silici en els silicats) mentre que els elements de radi iònic intermedi (ferro, magnesi, vanadi, crom...) tendeixen a tenir coordinació 6 (fig. 1C). Com a norma general, els més grans, com Na, Ca, K, Ba o Sr, tendeixen a tenir coordinacions més elevades, com ara 8 (fig. 1D), 9, 10, 12 o més (fig. 1E). Ara bé, molts elements poden tenir diverses coordinacions, fins i tot dins de la mateixa estructura. Per exemple, l'alumini pot presentar-se en coordinació 4 o en 6, o en les dues a la vegada.

En una estructura determinada, un element pot ser substituït per altres que presentin una coordinació similar. A mode d'exemple, l'esfalerita *sensu stricto* és un sulfur de zinc (només conté zinc i sofre, cadascun en coordinació tetraèdrica), però la realitat és que molts altres metalls amb àtoms de mida similar a la del zinc, com ara el ferro, el coure, l'estany, l'indi, el cadmi, el germani o el galli, poden ocupar el seu lloc a l'estructura. Això és possible perquè si els àtoms de sofre es disposen als vèrtexs d'un tetràedre imaginari (tal i com ho

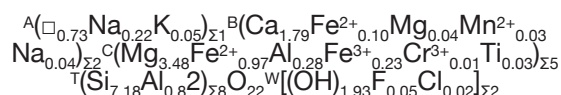
fan a l'estructura de l'esfalerita), creen una cavitat a l'interior de la figura on es pot emplaçar bé, per exemple, l'àtom d'indi. No obstant això, aquesta coordinació ja no seria possible si les dimensions de l'àtom d'indi o de les de sofre fossin unes altres. Aquesta raó fa que l'esfalerita, de vegades, contingui tanta quantitat d'elements rars, com In, Ga, Ge, que sigui més rendible explotar-la per aquests elements que per al Zn (Geldron, 1983).

En alguns minerals, la substitució d'àtoms per altres de mida similar però diferent càrrega condiciona l'entrada de cations (ions positius) metàl·lics a l'estructura, ja que aquesta ha de mantenir-se elèctricament neutra per ser estable. En el cas dels feldspats, per exemple, part dels cations silici (en coordinació 4) són substituïts per cations Al^{3+} de càrrega inferior. Això permet que cations potassi puguin entrar a ocupar posicions de coordinació elevada i compensin el dèficit de càrrega, com veurem. Per altra banda, com que Ba, Rb, Cs i Pb poden també trobar-se en coordinació elevada, com el potassi, poden també substituir-lo en l'estructura, de manera completa o parcial.

A mesura que es va anar desvelant l'estructura interna dels minerals i les seves possibles complicacions, va sorgir la necessitat de trobar una expressió que resumís aquesta informació. Aquesta expressió havia de permetre discernir entre les diferents espècies minerals, però alhora especificar les petites diferències entre exemplars d'una mateixa espècie. Així es va arribar a la definició de la fórmula estructural, que és la base per a la caracterització i classificació dels minerals. La fórmula estructural, com diu el seu nom, és una fórmula química, que ens dona les proporcions en què es troben cadascun dels diferents elements en un determinat mineral, però que a més ens indica de quina manera es troben repartits entre diferents posicions de l'estructura. Per exemple, la fórmula estructural general dels amfibols és:



On A representa els cations que es troben en coordinació elevada 12 (normalment, Na o K, però també admet menors proporcions de Rb, Cs, Ba, Pb, o estar no ocupada, o sigui vacant, total o parcialment), B els cations en coordinació 8 (normalment Na, Ca o Mn), M els cations en coordinació 6 (normalment Mg, Al, Fe, però també menors proporcions de Mn, Ni, Co, Sn, Ti, Sc, V, Cr...), T els cations en coordinació 4 (generalment Si o Al, però també petites quantitats de P, o potser Ge), O els anions oxigen i W anions addicionals (generalment, OH, F, Cl, O addicional). En cada posició els cations es poden substituir en posicions variables, de manera que la fórmula d'una hornblenda de Namíbia podria ser la següent (Oberti *et al.*, 2018):



On \square indica les posicions A que han quedat vacants. Malgrat que aquestes posicions quedin vacants, el balanç de càrregues és neutre i, per tant, l'estructura roman estable. D'aquesta manera, molts cations rars, en aquest cas per exemple el Cr, poden entrar a l'estructura d'aquest mineral. Només caldrà que en el medi hi hagi suficient crom..., però com es distribueixen i es concentren els elements?

Distribució dels elements a la Terra

Per entendre com estan distribuïts els elements a la Terra cal entendre primer quina és la seva composició global i quins van ser els processos que van donar lloc al model de diferenciació en capes terrestres que tenim actualment. Per a saber quina és la proporció de cada element a la Terra s'acostuma a emprar com a anàloga la composició de la condrita, és a dir, la composició d'un cos no diferenciat provinent de l'espai exterior i que, per tant, ha de tenir la mateixa proporció de cada element que la nebulosa del sistema solar en l'origen.

La hipòtesi més acceptada que explica com es va originar la Terra i com es van formar el nucli, el mantell i l'escorça inclou tres processos: 1) la condensació de la nebulosa solar donant lloc a petits grans sòlids (pols còsmica), 2) l'acreció, en què la pols còsmica s'agrupa per formar un cos cada vegada més gran (planetesimal-protoplaneta), i 3) la diferenciació terrestre que permet la formació del nucli, el mantell i l'escorça en diferents episodis. És en aquest procés de diferenciació que els elements es distribueixen en les tres grans capes a partir de paràmetres com la densitat o l'afinitat geoquímica. Goldschmidt (1954) va classificar els elements segons el seu comportament geoquímic quan va observar que al fondre un meteorit (condrita) aquest donava lloc a tres líquids immiscibles a més d'una fase gasosa, essent això interpretable com un anàleg del procés que va patir la Terra en diferenciar-se. La classificació dels elements (Goldschmidt, 1954) els engloba en els següents grups: litòfils, calcòfils, sideròfils i atmòfils (fig. 2). Els elements sideròfils i calcòfils es concentren principalment en el nucli terrestre. En canvi els elements litòfils els trobem bàsicament al mantell i a l'escorça. Podem trobar elements rars a cadascun d'aquests grups i, per tant, les majors concentracions d'aquests es troben distribuïdes en zones molt diverses de la Terra.

En el procés de diferenciació, els elements volàtils, és a dir, els que tenen un punt de fusió més baix, van migrar cap a la superfície; en arribar-hi, la disminució de la pressió feia que el magma no pogués retenir-los i, com a conseqüència, eren emesos a l'espai, ja que la solubilitat dels gasos als líquids augmenta amb la pressió. Els gasos més lleugers (hidrogen (H_2), heli (He) i metà (CH_4)) no podien ser retinguts per la gravetat terrestre

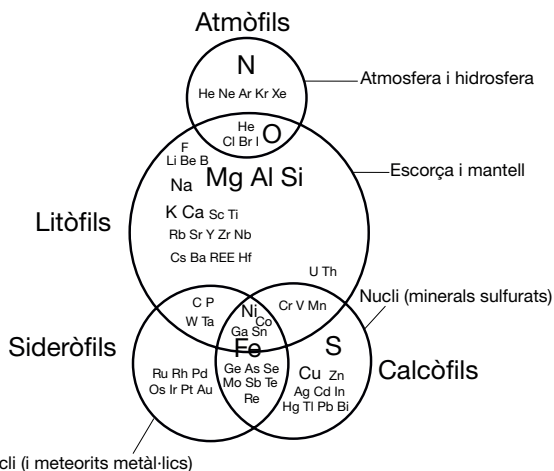


Figura 2. Esquema conceptual de la classificació dels elements segons el seu comportament geoquímic (Goldschmidt, 1954).

i van escapar a l'espai. En canvi, els gasos més densos, principalment CO_2 , nitrogen N_2 i aigua H_2O es van anar acumulant fins a donar lloc a l'atmosfera primitiva.

Concentració dels elements a la Terra: l'abundància relativa

L'abundància relativa d'un element indica la concentració d'aquest, en una roca determinada, en relació als altres elements que la conformen. Per a determinar l'abundància relativa d'un element s'utilitza la fracció de massa: una part de la massa de la substància (en aquest cas la d'un determinat element) dividit entre la massa total d'aquesta, donant com a resultat la concentració de l'element en percentatge. Fent una estimació de la massa total d'elements rars a l'escorça, respecte la seva massa total, es pot determinar l'abundància relativa d'aquests elements (fig. 3). Comparant l'abundància relativa dels elements considerats com a rars amb la d'altres elements, s'observa que en realitat no ho són tant, de manera que el que els fa "rars" és que estan molt dispersos en molt petites quantitats en l'estructura de molts minerals.

Els elements rars també presenten diferències d'abundància entre ells; els elements més lleugers tenen una representativitat més elevada en l'escorça, ja que posseeixen un radi iònic més gran i, per tant, són més incompatibles. A més, els elements amb nombre atòmic parell són més abundants que els elements amb nombre atòmic imparell, més inestables.

Aquests elements rars es poden trobar en una gran varietat de dipòsits minerals a la Terra, i l'acumulació d'aquests es dona gràcies a mecanismes de concentració, com ara el fraccionament magmàtic, processos hidrotermals, processos redox i processos supergènics o de meteorització.

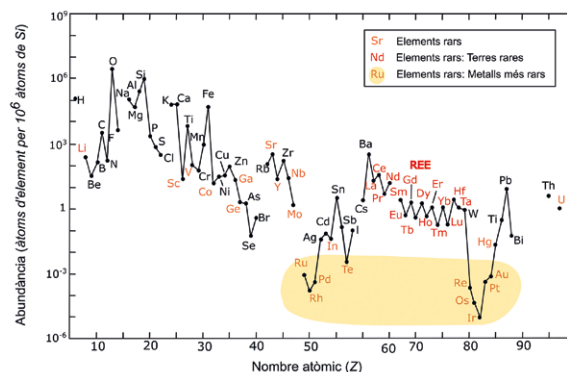


Figura 3. Gràfic d'abundància relativa en l'escorça terrestre per a cada un dels principals elements químics (modificat de Gordon *et al.*, 2002).

Mecanismes de concentració

Els mecanismes de concentració d'elements per tal de formar dipòsits minerals, a partir de la seva dispersió geoquímica entre les roques de l'escorça, són molt diversos. Només en veurem alguns exemples. A grans trets, l'enriquiment es pot formar en condicions magmàtiques, hidrotermals (aigua calenta) o a partir de fluids supergènics (amb la intervenció directa dels fluids supergènics, en especial, oxigen atmosfèric i aigua meteòrica).

Fraccionament magmàtic

Abans de parlar del fraccionament magmàtic, hauríem de tenir clara la definició de magma. Un magma és una fosa de composició variable que pot contenir fases tant líquides com sòlides com gasoses, que es forma per fusió parcial de les roques del mantell i escorça terrestre. Els magmes, en refredar-se, poden formar cristalls que se separen de la fase fosa (cristal·lització fraccionada), ja sigui per diferències de densitat, separació física o química. En cristal·litzar aquests minerals a partir del magma i separar-se d'ell, la composició del magma inicial s'empobreix en els elements que conformen els cristalls i es forma un líquid residual (Kumar, 2014). En processos de fusió parcial o cristal·lització fraccionada els elements traça tindran més o menys facilitat per formar part de la xarxa cristal·lina d'un mineral (en general, per substitució d'un element majoritari) a partir del seu radi iònic i de la seva càrrega elèctrica o altrament dit, del seu potencial iònic. Anomenem elements compatibles aquells que tenen afinitat per la fase sòlida tant en el procés de fusió parcial com de cristal·lització fraccionada. Per contra, els elements més incompatibles són aquells que tenen més dificultat per entrar en estructures cristal·lines i que, per tant, tenen més afinitat per la fase fosa d'un magma; tal i com s'ha dit, aquest comportament depèn del potencial iònic de cada element, però també de la composició del magma on es trobi. Que un element sigui compatible o incompatible és calculable numèricament amb el coeficient

de distribució (K_d): $K_d = C_m/CL$, essent C_m la concentració de l'element al mineral i CL la concentració al líquid. Per tant, com més evolucionat és un magma, més concentració tindrà en elements incompatibles, ja que aquests no han tingut facilitat per entrar en les fases cristal·lines ja formades en els magmes més primitius precursors.

En conseqüència, els magmes més fraccionats tendeixen a enriquir-se en elements incompatibles, com per exemple, els de gran radi iònic (large ion lithophile elements, LILE, com ara Rb, Cs), o els de càrrega elevada (high field strength elements, HFSE, com ara Nb, Ta, U, Th, Zr, Hf, W, Sn, etc.). D'aquesta manera, els minerals que cristal·litzen a partir d'aquests magmes poden estar enriquits en elements rars si les seves estructures cristal·lines ho permeten.

A la figura 4 es pot observar que determinats minerals, com el granat, tenen afinitat per les HREE, de manera que la cristal·lització fraccionada de granat pot determinar que el magma residual quedi enriquit en LREE.

Processos hidrotermals

Un altre concepte clau a conèixer és el de la mobilitat dels elements, aquesta determina la capacitat d'un element per a ser arrencat d'un mineral i ser dissolt per un fluid. Aquesta mobilitat ve determinada pel tipus d'enllaç que uneix un

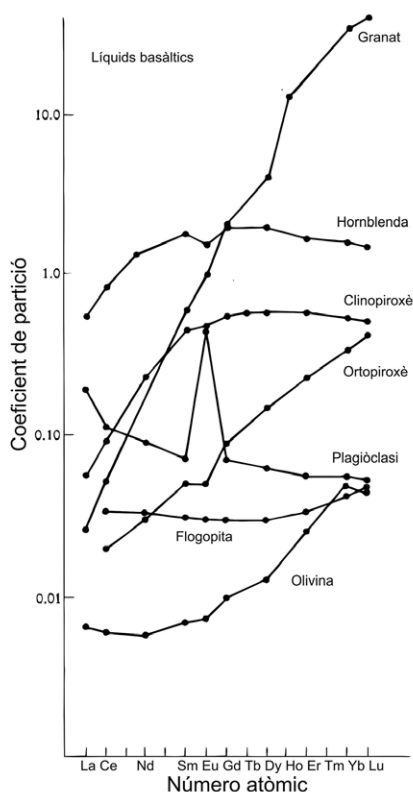


Figura 4. Enriquiments en diversos minerals en terres rares lleugeres i pesades, a partir del coeficient de partició en els minerals respectius (Rollison, 1995).

determinat element a una estructura cristal·lina així com del seu estat d'oxidació. És a dir, un element mòbil serà aquell que tingui facilitat per a ser transportat per fluids i, al contrari, un element immòbil serà el que es mantingui en els minerals. El fet que la mobilitat també depengui de l'estat d'oxidació fa que hi hagi elements que poden comportar-se d'una manera més mòbil o més immòbil segons el seu estat REDOX.

Els processos hidrotermals estan majoritàriament relacionats amb la formació de dipòsits de minerals metàl·lics. Els fluids hidrotermals involucrats en aquests processos es poden definir com una solució aquosa d'alta o baixa temperatura (amb intervals de temperatures de ~50 a 500°C). Aquests fluids contenen soluts que precipiten a l'ésser sotmesos a variacions de temperatura, pressió, densitat, espai i temps; al seu torn, les composicions dels fluids hidrotermals varien i depenen de la seva font, distància de transport i les propietats de la roca per la qual flueixen (Wood i Samson, 1998). Els fluids hidrotermals s'assumeixen com a solucions líquides, en què l'aigua és el solvent. Les aigües de les solucions hidrotermals poden provenir de: aigua de mar, meteòrica, connata, metamòrfica juvenil o magmàtica; gran quantitat de solucions hidrotermals són una barreja d'una o més d'aquestes fonts.

Els elements es transporten en forma de complexos iònics a les solucions hidrotermals. Hi ha dues classes de complexos molt importants que són capaços de transportar grans quantitats de metalls: sulfurats (HS^- i H_2S) i clorurats (Cl^-) (Rickard, 2006). No obstant això, hi ha altres complexos menys comuns que poden facilitar el transport de metalls, com ara els formats per OH^- , NH_3 , F^- , CN^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} i PO_4^{3-} . Aquests són els complexos que s'han demostrat empíricament i experimentalment com a més efectius per a transportar elements de terres rares (Doroshkevich et al., 2009).

La mobilitat de la majoria dels elements rars, com ara de les REE, és significativament influenciada pels processos hidrotermals (Wood, 2002). Els dipòsits hidrotermals que contenen REE s'associen a roques ígnies relativament enriquides amb elements de terres rares lleugeres, on els minerals en els quals es concentren són principalment bastnäsita, monazita, xenotima, eudialyta, al·lanita, zircó, apatita i una varietat de minerals poc comuns (Yongliang i Yusheng, 1991).

Processos redox

Les reaccions de reducció – oxidació (redox) són processos que porten a la modificació de l'estat d'oxidació dels reactius com a conseqüència d'un intercanvi d'electrons entre els elements. L'estabilitat d'un element en un estat d'oxidació determinat depèn de l'increment d'energia involucrada en la pèrdua o guany d'electrons. Una mesura quantitativa d'aquest canvi d'energia en un medi

és el potencial redox (Eh), que mesura l'activitat dels electrons i la tendència relativa d'una reacció a produir-se (Dickerson *et al.*, 1992a, 1992b).

Segons les condicions redox del medi, poden precipitar diferents minerals a partir d'un mateix fluid. La causa d'aquest fet és que els elements formaran diferents fases sòlides segons l'espècie iònica present al fluid, controlada, entre d'altres factors, pel pH, la temperatura i per l'Eh. Per tant, la solubilitat d'un mineral concret dependrà de l'estat d'oxidació dels elements que el formen (Brillas *et al.*, 1992).

Els mecanismes redox que provoquen la formació de minerals acostumen a ser canvis sobtats en l'Eh del medi, com pot ocórrer quan es produeix una barreja de fluids amb diferents estats d'oxidació (Göb *et al.*, 2013) o quan un fluid oxidant arriba a una zona on hi ha una barrera o trampa redox com, per exemple, una litologia reductora com ara roques amb matèria orgànica (Püttman *et al.*, 1988). Per tant, quan l'Eh d'un fluid que transporta elements rars varia, poden precipitar minerals que poden incloure aquests elements rars en la seva estructura. En particular, hi ha molts elements que presenten diferents estadis de valència, que es transporten fàcilment en medis oxidants, però que la seva forma reduïda entra fàcilment en estructures cristal·lines. Aquests elements (redox-sensitive elements, RSE) són bona part dels elements de transició, però n'hi ha d'altres: Fe, Mn, Re, Mo, U, V, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Se, Pb, Sb, Co, Ni, Cu, Ti. Per tant, els ambients geològics on es donen fenòmens reductors sobtats poden ser trampes efectives per a concentrar aquests elements.

Processos supergènics o de meteorització

Un altre mecanisme de concentració d'elements rars són els processos de meteorització, que es donen quan una roca determinada és exposada als agents geològics externs, controlats pel règim pluviomètric, la temperatura i altres factors climàtics. Els processos químics principals durant la meteorització són dissolució, oxidació, hidròlisi i hidròlisi àcida (Leeder, 1999; Robb, 2005). Alguns dels elements constituents dels minerals primaris de la roca es poden incorporar a la solució aquosa en forma d'ions o complexos aquosos, que poden ser transportats a altres parts, o fins i tot eliminats, del perfil de meteorització. Aquestes solucions aquoses originen els minerals secundaris, com ara les argiles, òxids, hidròxids i carbonats. Les bauxites es produeixen per meteorització de roques riques en Al, de manera que els minerals que es formen durant la meteorització són minerals del grup de les argiles (com la caolinita), oxihidròxids d'alumini (böhmita i gibbsita), i oxihidròxids de Fe (hematites i goethita). En menor proporció, es poden trobar òxids de Ti. S'originen principalment en ambients tropicals amb grans precipitacions i una estació de seque-

ra (Robb, 2005). Les bauxites representen la primera font mundial d'Al i aporten informació molt valuosa en les reconstruccions paleoambientals (Freyssinet *et al.*, 2005). Els dipòsits de bauxites s'agrupen en dues grans categories (Bárdossy, 1982; Freyssinet *et al.*, 2005): a) bauxites laterítiques, desenvolupades sobre roques aluminosilicatades; b) bauxites càrstiques, on la concentració d'Al ve donada per la dissolució de carbonats i la meteorització dels silicats alumínics associats, o per acumulació de material bauxític provinent de zones veïnes.

Molts dels dipòsits de bauxites càrstiques estan relativament enriquits amb REE (Mordberg, 1993) i, en alguns casos, com als dipòsits de bauxites de la Xina (Wang *et al.*, 2010) i de la República Dominicana (Torró *et al.*, 2017), els continguts de REE arriben a ser de grau econòmic. Segons dades obtingudes per geòlegs xinesos, un perfil de meteorització amb un contingut de REE de 500 ppm (500 g/t) pot ser viable econòmicament (Bao i Zhao, 2007; Klyucharev *et al.*, 2013), però els continguts de REE en mostres de bauxites càrstiques poden arribar a ser superiors a 5000 ppm (Proenza *et al.*, 2017).

Les principals fases portadores de REE són fosfats (principalment, churchita, florencita, xenotima, monazita, crandal·lita i rabdòfana), carbonats hidratats o fluorocarbonats (especialment, sinquisita, bastnäsita, hidroxilbastnäsita, parisita), òxids (cerianita), i silicats, com alguns minerals del grup de les argiles, amb les REE adsorbides a la superfície dels cristalls (Mongelli, 1997; Mordberg, 1999, 2000; Horbe i Costa, 1999; Lanskou i Andreou, 2003; Marneli *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013; Villanova-de-Benavent *et al.*, 2017).

Tradicionalment s'ha considerat que, durant els processos de meteorització, les REE són molt poc solubles i poc mòbils i, per tant, que són resistents als processos de fraccionament en ambients corticals (Wildeman i Condie, 1973; Taylor i Hallberg, 1977; Karadağ *et al.*, 2009). Però moltes evidències indiquen que es poden produir processos de fraccionament de les REE durant l'alteració superficial de les roques (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Mongelli, 1997; Zamanian *et al.*, 2016). De fet, s'ha documentat el fraccionament entre les terres rares lleugeres o LREE (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) i les terres rares pesades o HREE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) en dipòsits de bauxites càrstiques (Torró *et al.*, 2017, Proenza *et al.*, 2017; Reinhardt *et al.*, 2018 i en d'altres referències citades en aquests articles).

La distribució i el fraccionament de les REE als dipòsits de bauxites càrstiques estan controlats pels minerals secundaris (oxihidròxids de Fe-Mn, fosfats, carbonats i minerals del grup de les argiles; Laveuf i Cornu, 2009; Ahmadnejad *et al.*, 2017; Torró *et al.*, 2017, Reinhardt *et al.*, 2018). A les bauxites càrstiques, els elements mòbils es troben concentrats, principalment, cap a la part inferior del perfil bauxític, a prop del contacte amb

els carbonats, on les solucions meteòriques estan en equilibri amb la calcita i tenen un pH neutre o lleugerament alcalí (Maksimović i Pantó, 1996). Aquesta barrera de pH és la responsable de la precipitació de minerals de REE a partir de les solucions meteòriques durant la bauxitització.

De fet, el pH és un factor clau en la mobilització i el fraccionament de les REE durant la meteorització. Quan el pH és baix, les REE es lixivien del perfil de meteorització, mentre que si les condicions són neutres o alcalines, les REE queden retingudes en minerals secundaris (Nesbitt, 1979). Durant la meteorització, les HREE es mobilitzen més fàcilment que les LREE perquè els seus complexos aquosos són més estables (Mao *et al.*, 2002). Quan el pH és neutre o alcalí, dominen els complexos aquosos carbonatats (Johannesson *et al.*, 1995, 1996) i com que l'estabilitat d'aquests augmenta amb l'increment del nombre atòmic de l'element, s'afavoreix la formació preferencial de complexos carbonatats de HREE, els quals es mantenen en solució. En canvi, les LREE tendeixen a adsorbir-se en minerals originant un enriquiment respecte a les HREE (Sholkovith, 1995; Pourret *et al.*, 2010).

Els fosfats primaris (monazita, apatita) típicament contenen milers de ppm de REE, segons l'origen i formació del fosfat. En general, exhibeixen un patró de distribució de REE enriquit en LREE, mentre que els patrons enriquits en terres rares intermèdies o MREE (Eu, Gd, Tb, Dy) són menys freqüents (Laveuf i Cornu, 2009). Per tant, la meteorització de fosfats primaris portarà a alliberar quantitats importants de REE amb una distribució concreta, que caracteritzaran tant la distribució com la quantitat de REE als sòls, fins i tot en concentracions baixes. Les REE alliberades durant la meteorització dels fosfats primaris poden quedar atrapats durant la formació de fosfats secundaris (florencita, rabdòfana, xenotima) que precipiten de la solució dels porus del sòl. Però els fosfats secundaris tendeixen a desaparèixer en materials altament meteoritzats, indicant que el control que exerceixen els fosfats en la distribució de REE es limita a estadis primerencs de la meteorització de materials precursors amb quantitats elevades de fosfats, com per exemple roques d'origen sedimentari (Laveuf i Cornu, 2009 i referències incloses).

Alguns exemples de jaciments d'elements rars a Catalunya

En el següent apartat es descriuen diversos dipòsits que es troben a Catalunya, on hi ha quantitats significatives d'elements rars, formats pels diversos processos descrits prèviament.

Fraccionament magmàtic

Les pegmatites granítiques són roques de composició granítica, però de mida de gra molt grossa;

les del Cap de Creus, a l'Alt Empordà, contenen un dels dipòsits més coneguts internacionalment d'elements rars a Catalunya. L'extensió del camp pegmatític és de 18 km² i s'hi troben centenars de dics de dimensions variables de pegmatites (Corbella i Melgarejo, 1990; Melgarejo *et al.*, 1991). Les pegmatites encaixen en una seqüència de roques metamòrfiques (principalment esquistos i amfibolites) afectada per dos episodis de deformació d'edat Varisca entre els quals tingué lloc un episodi de metamorfisme de baixa pressió i alta temperatura (l'orogènia Varisca va ser un període de deformació i metamorfisme que va tenir lloc entre 380 Ma i 280 Ma) (Carreras *et al.*, 1975). Les pegmatites i altres roques ígnies de composició principalment de quarsdiorítica a leucogranítica són contemporànies al metamorfisme (Carreras *et al.* 1975). Aquest camp pegmatític presenta una zonació lligada al grau de metamorfisme que va afectar la zona. Les pegmatites d'elements rars (amb Nb, Ta, W, U i Be, majoritàriament) apareixen a les zones afectades per metamorfisme de grau mitjà, on apareixen esquistos amb cordierita i andalusita (Corbella i Melgarejo, 1990).

S'hi diferencia quatre tipus diferents de pegmatites, segons Alfonso i Melgarejo (2008): (1) les pegmatites de tipus I, o microclíniques, són les més abundants, amb aproximadament 200 dics i no tenen quasi elements rars; (2) prop de 100 dics de pegmatites de tipus II, o berilo-columbítiques; tenen una composició semblant a les pegmatites de tipus I, però contenen varietat de minerals d'elements rars, com ara beril (amb Be), òxids de tipus columbita rica en Nb i uraninita, entre d'altres; (3) les pegmatites de tipus III, o berilo-columbítico-fosfàtiques, de les quals n'afloren uns 20 dics i tenen vetes millor desenvolupades i una major alteració. Els minerals contenidors d'elements rars d'aquestes pegmatites són els fosfats de Li i Be, beril, òxids de Nb i Ta, entre d'altres (fig. 5A,B); (4) les pegmatites de tipus IV, o de tipus albític, que són les menys abundants (una desena de dics), on podem trobar un gran nombre de minerals formats per elements rars com ara fosfats de Li, al-lanita rica en LREE, òxids de Ta-Nb molt enriquits en Ta i feldspats i miques molt enriquits en Rb i Cs. Aquesta distribució, en què la quantitat d'elements rars-incompatibles en el magma, tant LILE com HFSE- incrementa de tipus I a tipus IV ha estat interpretada com a un exemple de fraccionament magmàtic, derivant de granitoides parentals. Les pegmatites que es troben a les zones de grau metamòrfic més alt i properes a intrusius granítics són les de tipus I –formades a partir de magmes menys fraccionats– i les que es troben a la part de grau metamòrfic més baix són del tipus IV, que són les que contenen més elements rars (Alfonso i Melgarejo, 2008). Per la mateixa raó, un altre fet destacable del camp pegmatític de Cap de Creus i característic a tots els camps pegmatítics és que, com queda reflectit al nombre de cossos de cada tipus de pegmatita, com més

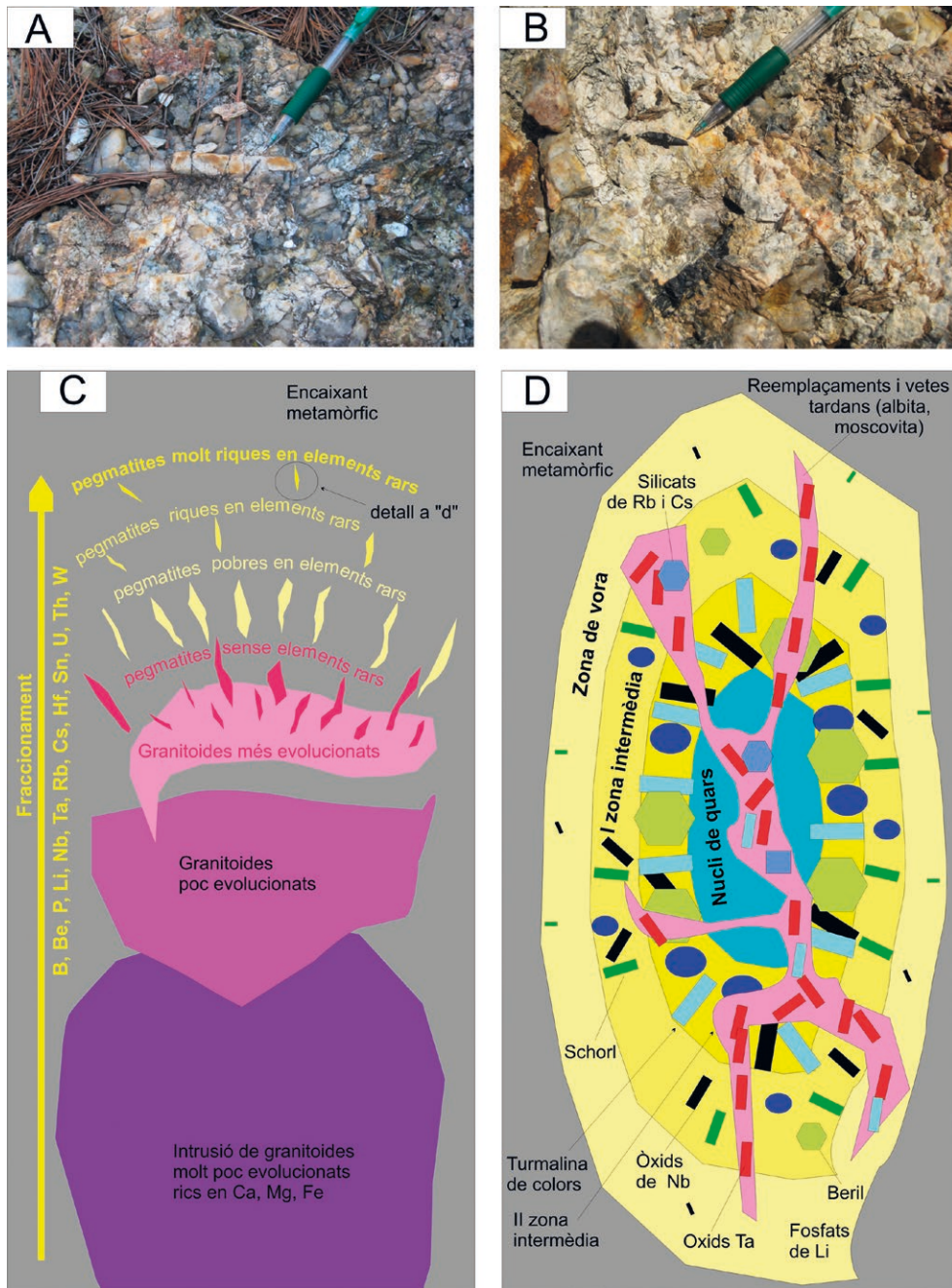


Figura 5. Enriquiment d'elements rars en pegmatites granítiques. A, zona intermèdia de gra gros en pegmatita del Cap de Creus, composta de quars i feldspat potàssic alterat a albita (blanc), amb beril (cristall blanc) i columbita (cristallet negre, punta del llapis). B, segona zona intermèdia, de gra molt gros, en pegmatita del Cap de Creus, composta de quars i feldspat potàssic albititzat (blanc) i columbita (cristalls negres). C, enriquiment per fraccionament magmàtic en un camp pegmatític d'elements rars. D, estructura interna d'una pegmatita molt fraccionada i enriquida en elements rars. Noteu la zonació concèntrica, l'augment de la mida de gra dels cristalls de minerals d'elements rars a les zones intermèdies i el progressiu enriquiment en elements rars cap a les unitats de cristal·lització més tardana (vetes i reemplaçaments).

fraccionat és el magma n'hi ha menys quantitat. Per tant, el nombre i la mida de les pegmatites cristal·litzades a partir de magmes més fraccionats és progressivament més reduïda (fig. 5C).

Fins i tot, el fraccionament es produeix dins de cada cos pegmatític. Les pegmatites tenen

una estructura interna concèntrica que reflecteix l'ordre de cristal·lització: en primer lloc, una zona de vora de gra fi, segueix una primera zona intermèdia de gra gros, una segona zona intermèdia (més interna dins el cos) de gra molt gros (fins i tot mètric) i un nucli de quars. En

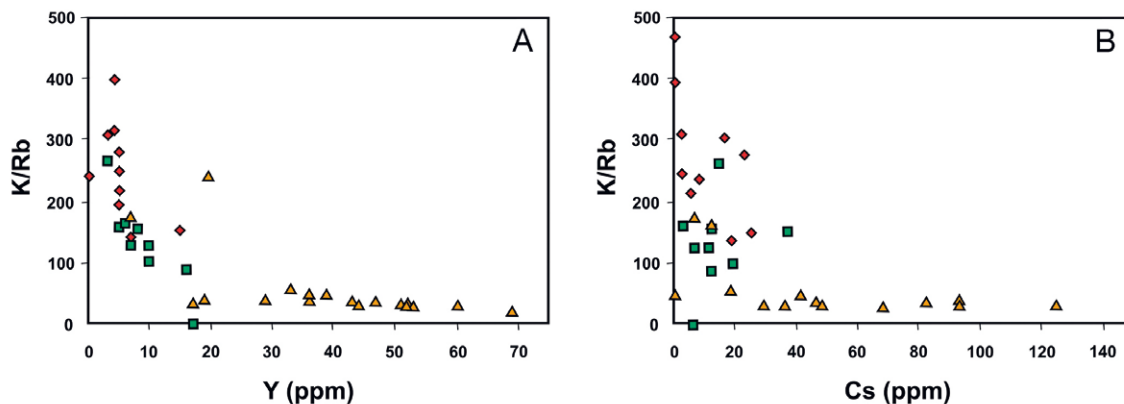


Figura 6. Evolució de la composició del feldspat potàssic des de les pegmatites tipus I (rombs) a les II (quadrats) a les III (triangles). A, ràtio K/Rb versus Y. B, ràtio K/Rb versus Cs (adaptat de Melgarejo i Alfonso, 2003). Noteu l'enriquiment en Rb, Cs i Y.

les pegmatites de tipus II, III i IV el conjunt és tallat per vetes d'albita i de quars-moscovita, que s'interpreta com a produïdes per circulació de fluids hidrotermals exsoltos del magma residual; en la proximitat de les vetes, els minerals primaris es veuen molt alterats. Com més evolucionada és la pegmatita, més importants són aquests fenòmens d'alteració. S'aprecia que les unitats que cristal·litzen més tard, especialment a la segona unitat intermèdia i a les unitats hidrotermals, hi ha més concentració de minerals d'elements rars (fig. 5D). A més, la proporció de Ta també s'incrementa en els òxids de Nb-Ta. Com a conclusió, podem dir que, tot i que els models experimentals més acceptats pel transport de Nb i Ta estableixen que els minerals d'elements rars (com ara Nb i Ta) es formen exclusivament per precipitació en els estadis magmàtics (Linnen i Keppler, 1997), hi ha evidències texturals observades al Cap de Creus que suggereixen que els fluids hidrotermals tenen un paper molt important en la distribució d'elements rars en les pegmatites, especialment pel que fa al Nb i sobretot al Ta (Alfonso i Melgarejo, 2008).

Per altra banda, molts altres elements es concentren en aquestes roques gràcies als mateixos processos. Com recordarem, l'estructura del feldspat potàssic admet cations grans, com ara Rb o Cs, en substitució del K, si el medi de cristal·lització està enriquit amb aquests elements. Per tant, com que els magmes de les pegmatites estan més fraccionats que els dels seus granits parents, s'enriqueixen més en Rb i Cs. Però aquest enriquiment, a més, augmenta des dels tipus I i II cap als tipus III (els IV no tenen feldspat potàssic) perquè aquests estan més fraccionats (fig. 6; Alfonso i Melgarejo, 2003). Per altra banda, dins una pegmatita de qualsevol tipus, els continguts d'aquests elements al feldspat potàssic (i a les miques) incrementa des dels cristalls formats a les unitats primerenques (externes) cap a les més tardanes en cristal·litzar (les més internes).

Processos hidrotermals

Descriurem dos exemples catalans de dipòsits filonians associats a processos hidrotermals on es troben elements rars a Catalunya: el de la mina Atrevida, a les Muntanyes de Prades, i el de la mina de Cierco als Pirineus Centrals.

La mina Atrevida se situa a les Muntanyes de Prades, al S de Poblet. Es tracta d'un important filó de direcció aproximada N-S, situat sobre una falla normal (Fig. 7A). Aquesta falla posa en contacte els materials del Paleozoic (pissarres negres amb sulfurs disseminats i gresos, tots plegats i metamorfitzats per la intrusió de granits tardihercinians) amb roques sedimentàries del Mesozoic (gresos vermells del Buntsandstein i calcàries i evaporites del Muschelkalk). El filó té una amplada de fins a 6 m (fig. 7B), un desenvolupament vertical conegut de 250 m i una llargada d'uns 3 km. Presenta una zonació vertical, amb quars i fluorita cap a les parts més fondes i barita a les parts més somes; en nivells intermedis està enriquit en sulfurs de Pb-Zn-Cu-Ag i en arsenurs de Ni-Co (Melgarejo i Ayora, 1985a,b). Aquests arsenurs de Ni i Co estan enriquits en elements del grup del platí (Parvianen *et al.*, 2008). També hi ha minerals de Bi, Se i Sb.

S'ha demostrat que el filó de barita de la mina Atrevida es va formar per la barreja de fluids descendents més freds, que aporten anió sulfat procedent de les sèries evaporítiques del Mesozoic, amb fluids de circulació profunda que extreuen Ba, F i Pb dels materials del Paleozoic (Canals *et al.*, 1992; fig. 7C). De fet, el Ba i el Pb es troben en petites quantitats substituint el K en l'estructura dels feldspats potàssics o de les miques, i el F pot procedir també de l'alteració de les miques. Filons similars n'hi ha en molts altres jaciments de barita i fluorita dels Catalànides (Cardellach *et al.*, 1990, 2002). Ara bé, el que és una particularitat d'aquest filó és l'enorme quantitat d'arsenurs de Ni i Co que hi ha, amb vetes de fins a 1 m de gruix, i que estan enriquits en metalls del grup del platí. L'explicació pot ser que el fluid, a més de rentar

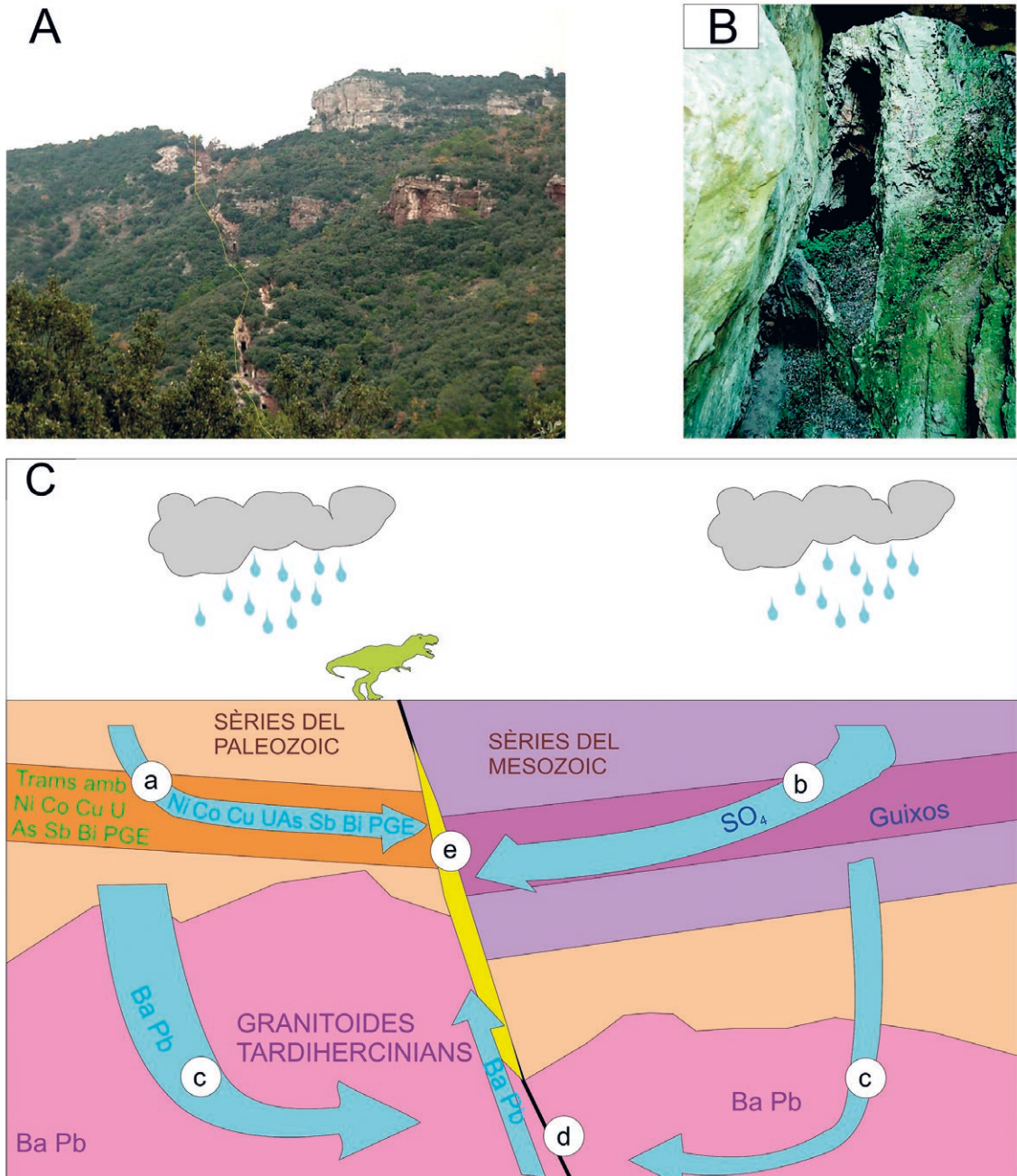


Figura 7. A, vista general del filó Atrevida a Vimbodí, Conca de Barberà. Noteu el pas de filó de barita sobre falla normal (traçat aproximat en groc) sobre el qual es veuen algunes galeries. A la dreta de la imatge, el Triàsic: gresos del Buntsandstein i calcàries del Muschelkalk, sobre granits i cornianes del Paleozoic. A l'esquerra, materials del Paleozoic. B, detall del filó de barita. C, model de formació del filó per barreja de fluids d'origen meteòric: uns renten sulfat del Triàsic i altres, infiltrats en circuit profund i recalentats, extreuen Pb i Ba dels feldspats dels granits i metalls rars de l'encaixant metamòrfic.

granits i gresos, en aquesta zona va circular per pissarres negres riques en elements rars, de manera que el filó en aquest cas va quedar contaminat per aquest tipus de mineralització.

El dipòsit del Cierco es troba a prop de Pont de Suert i consisteix en dos filons subverticals E-W (anomenats Obaga i Solana), tallats per un altre N-S (Rei), que tallen materials carbonatats meta-

morfitzats del Devonian (Mey, 1967, 1968) i en una intrusió porfírica herciniana. El rebliment filonià és zonat verticalment, amb esfalerita, galena i calcita a la part més profunda i galena i baritina a la més alta (Liesa i Ayora, 1984). La zona es troba afectada per dos cicles orogènics: l'Hercinià i l'Alpí. En el cicle hercinian Mey (1967, 1968) i Zwart (1979) distingeixen quatre fases de deformació. La prin-

cipal és causada per una compressió N-S, i és responsable de l'esquistositat de pla axial WNW-ESE. La tercera fase plega l'estructura amb eixos NNE i produeix fractures. El cicle alpí va produir encavalcaments amb desplaçaments cap el S, tals com els de Bono i Estet (Mey, 1967, 1968; Zwart, 1979). Aquests encavalcaments aprofiten plans d'esquistositat preexistents i són clarament posteriors a la mineralització, la qual és tallada pels mateixos. A partir d'anàlisis isotòpiques, Johnson *et al.* (1995) determinen que la mineralització filoniana es va formar durant el Mesozoic per un procés de barreja de fluids similar a l'explicat a la mina Atrevida.

L'esfalerita del Cierco conté en la seva estructura, en substitució del Zn, Fe i elements rars (com ara Ge, Ga, Cd i In). Tot i ser-hi en baixa concentració, poden tenir interès econòmic; en el cas de la galena, hi entra Ag (Liesa i Ayora, 1984). El repartiment d'aquests elements en tot el conjunt del dipòsit és homogeni (Liesa i Ayora, 1984).

Processos redox

Respecte els dipòsits formats per processos redox a Catalunya, tenim l'exemple de la mina Eureka, localitzada a la part Central dels Pirineus entre Castell-Estaó i la Plana de Mont-Ros.

A grans trets, a la zona s'hi reconeixen dues unitats: una Pre-Herciniana i una Post-Herciniana. Aquesta és representada principalment pel Triàsic (Buntsandstein), amb nivells sorrencs vermells d'origen continental (red beds), amb una potència que varia de desenes de metres a centenars. Localment s'hi intercalen nivells de pocs metres de gruix, rics en matèria orgànica, que tenen una coloració verdosa i on s'hi reconeixen sovint capes de carbó (fig. 8A, B; Castillo-Oliver *et al.*, 2020). Aquests nivells s'estenen d'E a W al llarg de tots els Pirineus.

La mineralització és molt rica en minerals i conté molts elements rars, i està restringida als nivells verds. En aquests nivells verds les miques de tipus moscovita han estat reemplaçades per miques molt rares, anomenades roscoelita, on l'alumini de la moscovita està substituït per vanadi. El ciment de la roca es veu reemplaçat per una complexa associació de sulfurs amb Cu i Fe (dominants), amb arsenurs, sulfurs i selenurs de Pb, Zn, Ni, Co, Zn, Ag, Bi i Sb, on també s'hi troben fosfats de REE. A més, hi ha notables quantitats d'uraninita (Castillo-Oliver *et al.*, 2020). Com es van poder concentrar tots aquests elements en una zona tan petita?

La resposta és senzilla: una trampa reductora (fig. 8C). Com hem dit, la major part de les sèries del Buntsandstein són vermelles, per tant, amb ciment d'hematites, òxid de Fe vermell, amb tot el seu Fe en forma de Fe(+III), format per tant en condicions molt oxidants, típicament amb fluids d'origen meteòric rics en oxigen atmosfèric. En canvi, les capes de car-

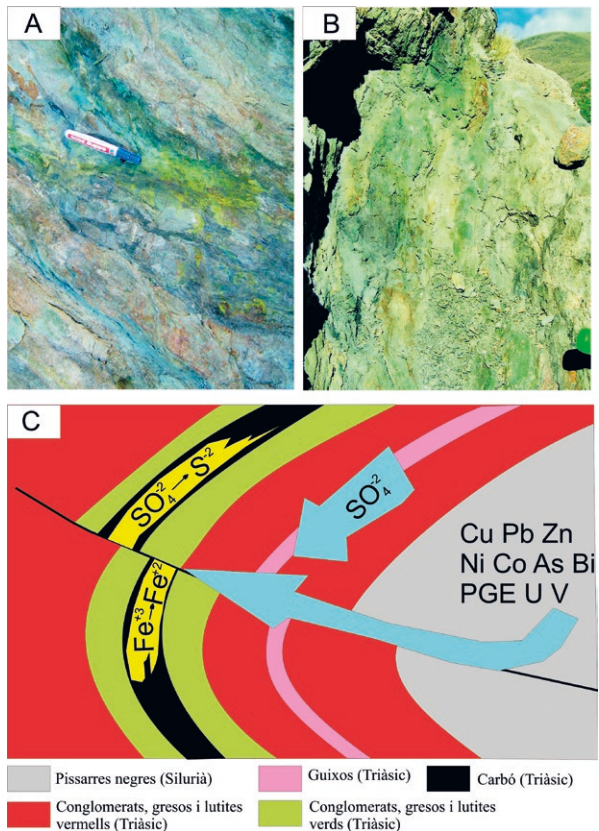


Figura 8. A, aflorament a la mina Eureka amb capes de carbó (negre) amb uraninita, associades a nivells verdosos rics en miques de vanadi; per alteració d'aquests minerals es formen sobre la roca crostes de minerals secundaris de color groc (vanadats d'uranil). B, crostes de color verd sobre les capes de carbó uraníferes, constituïdes per minerals rars de vanadi, urani i coure. C, esquema de formació del dipòsit Eureka: lixiviació de metalls en les sèries paleozoiques, lixiviació de sulfats en les sèries mesozoiques i arribada dels fluids a la zona reductora, on el sulfat es redueix a anió sulfur i els metalls, reduïts, es combinen amb el sofre per a formar sulfurs. L'uranil és reduït a U^{4+} i precipita en forma d'uraninita. El vanadi es redueix a V^{3+} , que pot entrar en les miques. Les REE precipiten en forma de fosfats.

bó eren riques en matèria orgànica, un enèrgic agent reductor. Per tant, en aquestes zones el Fe no es troba en forma oxidada, sinó reduïda, com a Fe(+II). Per tant, no hi ha hematites i, en conseqüència, el sediment no està pigmentat de vermell. De la mateixa manera que el carbó actua com a trampa reductora per al ferro, ho fa també per a la majoria d'elements que puguin estar dissolts en aigua en una forma oxidada i que arribin a aquest front reductor. D'aquesta manera, el sulfat dissolt en aigua (procedent del rentat de guixos que hi ha a la zona) es redueix a anió sulfur, que acaba combinant-se amb la major part de metalls transportats pel fluid, excepte el V (que s'incorpora a les miques), l'U (que forma uraninita), i les REE (que precipiten com a fosfats). El P pot provenir de la degradació de la matèria orgànica.

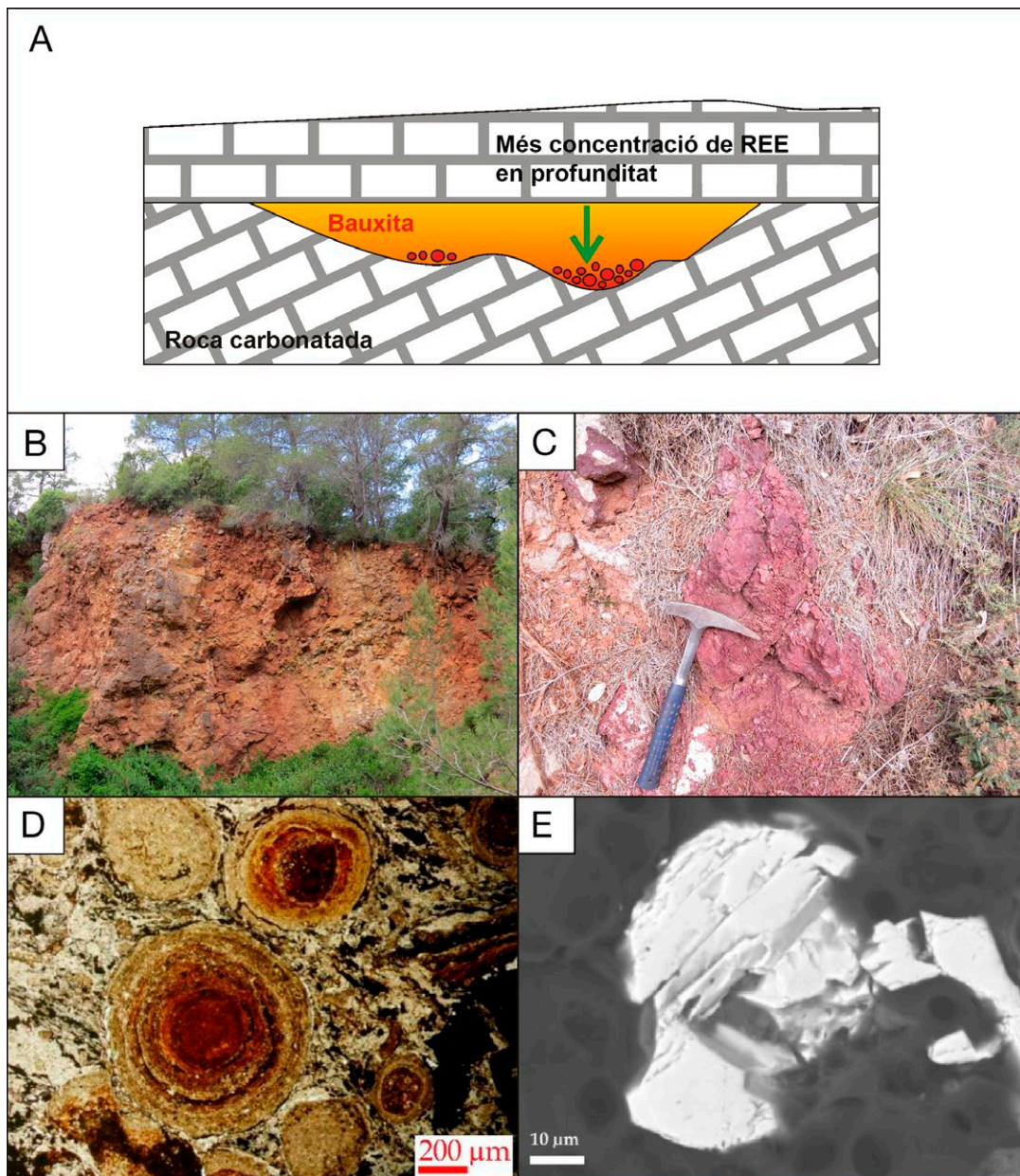


Figura 9. A, perfil esquemàtic d'una bauxita càrstica (modificat de Deady *et al.*, 2014, Bárdossy, 1982, i Retallack, 2010). B, aflorament de bauxita d'El Miracle (la paret fa uns 4 metres d'alçada). C, vista de prop de la bauxita. D, imatge de microscopi òptic amb llum transmesa que mostra la típica textura oolítica. E, imatge de microscopi electrònic de rastreig (electrons retrodispersats) de monazita-Ce de la Mina Adelaida (modificat de Reinhardt, 2017).

La procedència dels metalls es pot buscar en els materials del Paleozoic, on hi ha a més sèries volcàniques que podrien aportar U. La complexitat d'elements que precipiten en aquest espai reduït determina la formació de moltes espècies minerals. Posteriorment, quan l'erosió va exposar aquests materials als agents meteòrics, l'oxigen, l'aigua, el CO₂ de l'aire, etc., la majoria d'aquests minerals es van oxidar, de manera que els components dissolts en l'aigua van precipitar novament, tot formant crostes de minerals molt rars i de coloracions molt espectaculars sobre la superfície de l'aflorament.

Processos supergènics o de meteorització

Els dipòsits de bauxites a Catalunya més destacables es localitzen a la Serralada Costanera Catalana i al Sistema Pirenaic, dues regions que pertanyen a l'anomenat "Cinturó de bauxites del Mediterrani" ("Mediterranean bauxite belt"), que s'estén al llarg de tota la costa nord del Mar Mediterrani des d'Espanya fins a Turquia (Reinhardt *et al.*, 2018).

Els dipòsits de bauxites càrstiques a Catalunya ("tipus Mediterrani"; Ordóñez, 1992) es troben: i) al Pirineu, especialment a les Serres Marginalis

(edat Cretaci Mitjà-Superior), i ii) als Catalànides (desenvolupats sobre dolomies cavernoses del Triàsic superior). Els dipòsits més importants dels Catalànides es troben a la zona de La Llacuna-Santa Maria de Miralles i Aiguamúrcia (Ordóñez, 1992).

Les bauxites càrstiques del Cretaci inferior de La Llacuna-Mediona són principalment dipòsits al·loctons, formats per erosió, retreballament i redeposició d'horitzons bauxítics, tal com indiquen les textures bretxoides que dominen, i els abundants fragments mil·limètrics i centimètrics de bauxites inclosos en una matriu caolinítica. La geoquímica i la mineralogia de les REE ha estat estudiada en els dipòsits Adelaida i El Miracle (fig. 9A-D; Reinhardt, 2017; Reinhardt *et al.*, 2018).

La mina El Miracle està situada en una vall formada per margues i calcàries margoses del Triàsic superior. La sèrie estratigràfica comença amb calcàries micrítiques i dolomies del Triàsic mig-superior, seguida per calcàries i dolomies del Muschelkalk superior. A la part superior, els sediments triàsics estan coberts per argiles vermelles i gresos continentals del Paleocè. La part més alta de la sèrie està formada per calcàries i dolomies de l'Eocè, cobertes per una alternança d'argiles, margues i calcàries (ICGC, 2017).

La mina Adelaida es localitza al límit nord de la Plana de Casals, una plana formada per margues, calcàries i dolomies triàsiques, cobertes per sediments de l'Eocè. La sèrie estratigràfica comença amb margues grises intercalades amb calcàries margoses i petites quantitats d'argiles i guix blanc, del Triàsic superior. Cap a la part superior, hi ha una transició a calcàries i dolomies ocre. Els carbonats triàsics estan coberts per calcàries de l'Eocè inferior. La sèrie comença amb un conglomerat carbonatat de fins a 2 m de potència, seguit de calcàries margoses ocre que passen a calcàries pures roses o de color marró clar cap a la part superior. La part més alta de la successió estratigràfica està formada per una capa gruixuda de margues vermelles, també de l'Eocè inferior (IGME, 1974). La mena de les bauxites està principalment composta per caolinita, hematites, oxi-hidroxids d'Al (böhmita i diàspor), rútil i anatasa (Reinhardt, 2017; Reinhardt *et al.*, 2018).

Les bauxites estudiades de l'àrea de La Llacuna-Mediona tenen uns continguts d'entre 286 i 820 ppm (o sigui, g/t) de REE+Sc+Y, i una mitjana de 481 ppm (Reinhardt, 2017; Reinhardt *et al.*, 2018). Aquests continguts de REE són coherents amb els continguts totals de REE d'altres bauxites càrstiques de l'àrea mediterrània (per exemple, $\Sigma\text{REE} > 450$ ppm; Mameli *et al.*, 2007).

Una caracterització mineralògica detallada mostra dos grups de fosfats anhidres (figura 9e; Reinhardt, 2017; Reinhardt *et al.*, 2018): a) rics en LREE, i b) rics en HREE. Els fosfats identificats són la monazita-Ce (amb Ce>La>Nd) i la xenotima-Y (amb Y> Dy>Yb>Er>Gd; Reinhardt, 2017; Reinhardt *et al.*, 2018). Aquestes observa-

cions són coherents amb altres estudis que mostren que la monazita sol estar enriquida en LREE, mentre que la xenotima sol estar-ho en HREE (Gupta i Krishnamurthy, 2005; Chakhmouradian i Wall, 2012; Wall, 2014).

Discusió

Distribució dels recursos d'elements rars a Catalunya

Tenint en compte, per una banda, la geologia de Catalunya i, per l'altra, els diferents processos de concentració d'elements rars, i encara més, la diversitat de dipòsits minerals (Viladevall, 1979) els recursos potencials d'aquests elements a Catalunya es poden esperar trobar potencialment en diferents punts de la seva geografia (fig. 10). De fet, a Catalunya es coneixen milers d'indícis mineralògics (Mata-Perelló, 1990) i sols pocs entre ells han estat estudiats en detall.

Les pegmatites granítiques, a més del Cap de Creus (Corbella i Melgarejo, 2003; Alfonso *et al.*, 1995, es coneixen en altres punts on es donen contextos geològics amb característiques similars (dominis d'alt grau de metamorfisme regional, situats al voltant d'intrusius leucogranítics evolucionats), com ara al massís de l'Albera, a Andorra, a les Guillerries, a la zona de Matadepera i a la Vall d'Aran. En aquesta zona s'han localitzat pegmatites enriquides en tàntal, però desconeixem el potencial dels altres sectors.

Els dipòsits filonians són els recursos minerals metàl·lics tradicionalment més explotats, amb una llarga història minera, de manera que els recursos explotats han anat variant amb els segles a mida que l'interès per cada un dels seus minerals anava canviant, en part condicionat pels avenços de la tècnica. Avui en dia pot ser difícil explotar els recursos tradicionals, com ara Pb, Zn, Cu, Ag en aquest tipus de dipòsits, però està per veure si no hi ha recursos en alguns metalls poc explorats, com ara EGP. Aquests poden ser potencialment interessants en filons molt complexos del tipus Atrevida (Melgarejo i Ayora, 1985a,b), com ara els que es troben a les muntanyes de Prades i Priorat.

Per altra banda, els recursos d'elements que acostumen a entrar a l'estructura de l'esfalerita en dipòsits filonians, com ara In, Ga i Ge, són desconeguts. S'han descobert recursos importants d'aquest tipus en filons hidrotermals d'alta temperatura, associats a intrusius àcids, com ara als filons polimetàl·lics de Bolívia. Es coneixen mineralitzacions similars en associació amb els granits del SW de Catalunya (filons peri i intrabatolítics de Sn-W-Pb-Zn), com ara a prop d'Alforja, Riudecanyes, Riudecols o Poblet, però són de reduïdes dimensions (Melgarejo i Ayora, 1984; Ayora *et al.*, 1987) i tampoc es coneix el contingut en elements traces de l'esfalerita o la cassiterita. En el cas de les mineralitzacions filonianes catalanes riques en Zn (i plom) més importants, es tracta general-

ment de filons de baixa temperatura (Cardellach *et al.*, 1990; Canals i Cardellach, 1997), com ara a Bellmunt del Priorat (Canals i Cardellach, 1990) o a Argentera (Canals i Ayora, 1988), al Montseny (Canals, 1989) o a la mina Berta, a Sant Cugat del Vallès (Cardellach *et al.*, 2002); a aquesta categoria hi pertany també la mina Atrevida a Vimbodí (Canals *et al.*, 1992). No obstant això, als filons del Cierco, es coneixen enriquiments en aquests elements rars (Liesa i Ayora, 1984). En aquesta zona hi ha diversos filons de gran potència i dimensions (Castroviejo y Moreno, 1983). Per tant, quedaria per veure si no es poden donar en altres mineralitzacions filonianes al Pirineu o als Catalànides, tot i que els resultats preliminars no són gaire engrescadors (Villarino, 2017).

Els dipòsits de tipus estratiforme formats per emissions de fluids hidrotermals en fons sub-marins, anomenats "sedex", són un altre estil de mineralitzacions riques en esfalerita. Són molt comuns en les sèries de l'Ordovicià superior del Pirineu (Cardellach *et al.*, 1996) o les Guillerries, o en les sèries del Carbonífer del Priorat (Ayora *et al.*, 1990; Canet *et al.*, 2003). En canvi, els dipòsits amb Cu-As-Pb-Zn-Ni-Co-REE-PGE-U-V-Cr a les pissarres negres silurianes de les Muntanyes de Prades (Canet *et al.*, 2003a,b), inicialment catalogades com a sedex (Canet *et al.*, 2004), ara s'han interpretat com a estratolligats i són molt similars a dipòsits recentment descoberts a Finlàndia on es troben alguns dels principals recursos en Ni i Co d'Europa (Canals *et al.*, in prep.). De vegades, els dipòsits sedex s'associen a dipòsits estratiformes d'òxids de Mn, com ara a la zona de El Molar, a Falset o a La Selva del Camp (Melgarejo i Ayora,

1988, 1989); aquests dipòsits es van intentar explotat per a Mn sense resultats positius. En el cas de El Molar, s'hi coneix la presència de traces de minerals de Ni, Co, Te, W, però tampoc s'han estudiat sistemàticament les concentracions d'elements traces en dipòsits d'aquest tipus.

Finalment, altres mines de Pb-Zn-(Ba,F) són les associades a reemplaçament de calcàries o dolomies, en el marc de processos diagenètics que tenen lloc en conques sedimentàries. Aquests dipòsits són típics a la Vall del Mississipi a USA (dipòsits tipus MVT), però n'hi ha exemples explotats històricament a Catalunya, com ara a Pontons o Vallirana (Sagristà *et al.*, 1980; Andreu *et al.*, 1987) o a les Guillerries (Gimeno i Viladevall, 1983) o a Rocabrúna (Soler i Ayora, 1987). Tampoc s'hi han estudiat els recursos en elements en traça.

Els dipòsits filonians en zones de cisalla, com ara els associats a grans encavalcaments al Pirineu, han estat explotats des de fa segles com a menes d'or, d'arsènic o de ferro (Vall de Ribes (Ayora *et al.*, 1992; Soler *et al.*, 1996), a l'Alt Empordà (Ayora *et al.*, 1989) o a Os de Civis (Arcos i Soler, 1997). També es troben associacions minerals similars en els jaciments pirinencs, però en aquest cas es desconeix si hi poden haver concentracions d'elements del grup del platí. No obstant això, la presència de cossos de roques ultrabàsiques al Pirineu podria ser una àrea font d'on les zones de cisalla podrien reconcentrar EGP. Possiblement per la mateixa raó, els skarns rics en associacions d'arsenurs de la zona de la Cerdanya també estan enriquits en PGE (Soler *et al.*, 1990; Soler i Delgado, 1991; Cardellach *et al.*,

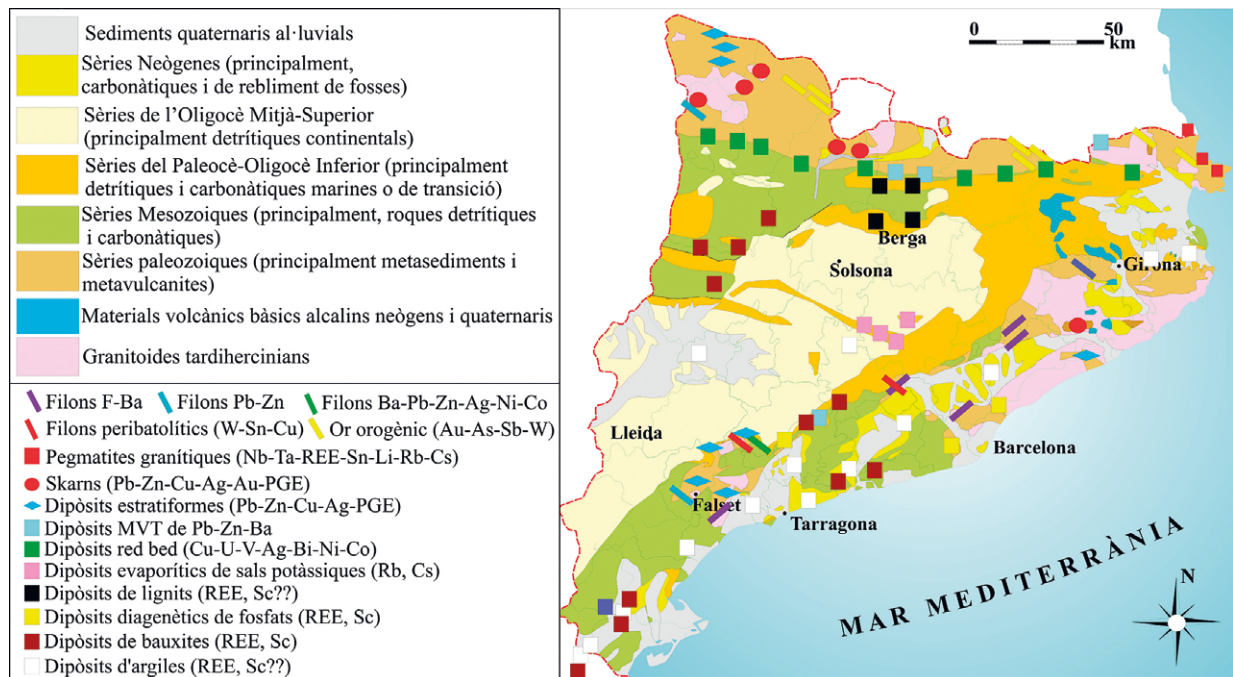


Figura 10. Distribució de les principals tipologies de possible recursos de minerals d'elements rars a Catalunya.

1992) i per això també altres skarns del Pirineu, com ara al batòlit de la Maladeta (Delgado *et al.*, 1996) o de les Serralades Costaneres Catalanes podrien estar enriquits en EGP, però mai s'han estudiat.

Pel que fa als dipòsits formats per processos d'oxidació-reducció a baixa temperatura, poden haver-hi diferents possibilitats. Dipòsits de tipus red-bed, idèntics als de l'Eureka, es troben escampats en una franja d'edat triàsica que s'extén pel Pirineu, tot i que la seva importància és desconeguda pel que fa als elements rars. En la dècada del 1950 aquests indicis es van explorar per a localitzar recursos d'urani en un moment en què el règim franquista buscava obtenir la seva bomba atòmica. Atès que els recursos en minerals radioactius eren baixos, les prospeccions es van abandonar i mai més es va fer cap més recerca, tampoc per a altres elements. Altres petits indicis de coure en sèries del Triàsic als Catalànides (Mata-Perelló, 1996) i del Paleogen a la Depressió de l'Ebre, com ara al Solsonès (Mata-Perelló, 1991), a les Guillerries o Osona, així mateix també investigats en el seu moment per urani, tampoc han tingut mai més cap estudi. Per altra banda, molts dipòsits de carbó poden tenir anomalies radioactives, com ara els dipòsits de Calaf, explorats per a elements radioactius. Sigui com sigui, totes aquestes exploracions d'elements radioactius van generar en el seu dia molt rebuig (vegeu, per exemple, Casassas *et al.*, 1980). Tinguin o no interès per a elements radioactius, es desconeix si el poden tenir per a altres elements sensibles a redox, però la seva explotació tindria el mateix impacte que la d'U.

Pel que fa als recursos en dipòsits d'origen supergènic, ja hem vist el potencial en REE que tenen algun dels dipòsits de bauxites del Pirineu. Es troben dipòsits similars en diverses àrees de les Serralades Costaneres Catalanes (Closas, 1954), però en aquest cas els recursos són menys coneguts.

Una altra possible font d'elements rars són les reconcentracions laterítiques de fosfats. Les mines neolítiques de variscita de Gavà es troben entre les més conegudes d'aquesta tipologia (Camprubí *et al.*, 1994; 2003), però darrerament s'ha comprovat que la variscita i altres fosfats formats durant aquests processos s'enriqueixen en REE, Sc i altres elements rars (Díaz-Acha *et al.*, 2020). Per tant, és possible que en algunes mines on es donin reconcentracions a major escala en associació amb òxids de ferro, com ara en les mines de ferro descrites a Catalunya, com Rocabruna (Gavà; Costa *et al.*, 1993), a Celrà (Ferrer, 1991) o a les mines de can Palomeres (Malgrat de Mar; Carmona i Viladevall, 1985), s'hagin pogut produir acumulacions importants.

De manera similar, actualment bona part de les reserves de REE mundials es troben concentrades en argiles d'origen laterític o sedimentari, com ara a Xina. En el cas de Catalunya es desconeix el

potencial que poden tenir aquests recursos. Les argiles han estat explotades des de sempre per a la preparació de materials ceràmics o de construcció, però no s'ha avaluat la possibilitat que puguin tenir altre tipus de recursos.

Darrerament es parla d'explotar dipòsits de nombrosos elements, com ara Co, Ni, REE, Sc, EGP, en formacions sedimentàries de Fe i Mn dipositades en fons submarins actuals. Ara bé, la pregunta que cal fer-se és si els exemples fòssils, un cop exhumats per la tectònica i l'erosió, no podrien tenir aquests mateixos recursos. Cal tenir present que els exemples de mineralitzacions de Fe-Mn d'aquest tipus són molt comuns en les sèries sedimentàries del Mesozoic de Catalunya, especialment al SW de les Serralades Costaneres Catalanes (Melgarejo i Ayora, 1992) i, de fet, moltes d'elles han sigut explotades en diversos períodes històrics a petita escala. Es desconeix completament el potencial d'elements rars d'aquests dipòsits a casa nostra així com la possibilitat que alguns d'aquests elements s'hagin pogut concentrar en mineralitzacions càrstiques de Fe o Mn, com ara les descrites per Mata-Perelló (1980).

Quant als dipòsits evaporítics sedimentaris de sulfats i sals potàssiques, cal tenir en compte que poden existir recursos d'elements rars, associats al mateix procés evaporític. Les parts més altes de les sèries evaporítiques salines de la Depressió de l'Ebre contenen potents paquets de carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), que podria contenir cations grans, com ara Rb o Cs en substitució de K; alguns d'aquests elements podrien haver migrat cap a les argiles intercalades en les sals.

Una altra mineria és possible a Catalunya al segle XXI?

En els darrers anys, arreu del món ha anat creixent una llegenda negra sobre la mineria, de fet en molts casos alimentada per males praxis que s'han donat històricament en aquesta activitat. Tanmateix, les mateixes males praxis s'han produït en totes les dimensions de l'activitat humana, des de l'agricultura, la indústria, el transport, la ciència, la justícia..., aleshores, per què centrar-se en la mineria?.

En el cas de Catalunya, un argument repetit manta vegades és que la mineria no és una activitat tradicional a casa nostra. Tanmateix, això es deu a una pèrdua de memòria col·lectiva, que tot just ara es comença a recuperar. De fet, algunes de les mines més antigues d'Europa (Neolític), són les mines de variscita de Gavà, al Baix Llobregat (Rosell *et al.*, 1993; Costa *et al.*, 1994; Camprubí *et al.*, 2003; Díaz-Acha *et al.*, 2019a). En època protohistòrica, a la primera edat del Ferro, es coneixen abundants explotacions de coure, plom i plata a les Serralades Costaneres Catalanes al Priorat, com ara a Ulldemolins, Cornudella, El Molar, Bellmunt del Priorat o Falset (Genera, 1982; Armada *et al.*, 2005; Rafel *et al.*, 2003, 2008,

2014), o a Vimbodí, a la Conca de Barberà (Carerras, 2002). També a la Depressió de l'Ebre (per exemple, a Riner, al Solsonès, Lagarda, 1986). Ja en època ibèrica i romana hi ha arreu mines de ferro, com ara a Gavà (Díaz-Acha *et al.*, 2019b); al Vendrell (Asensio *et al.*, 1996), etc., a la vegada que s'amplien les explotacions de Pb, Cu i Ag arreu del país (Bellmunt del Priorat, Argentera, Vimbodí, Selva del Camp, Vallclara, etc.); a la vegada, s'explota arreu or al·luvial o de mina. En època medieval, tant a la zona sarraïna com a les comtals es mantenen les mines antigues i se n'obren centenars de noves, especialment a la zona SW de les Serralades Costaneres Catalanes (Flores, 2003; Gort, 2003), tot establint-se una legislació minera que va ser immediatament copiada pels països de l'entorn, incloent Castella (Romero Tallafigo, 1979; Martínez Elcacho, 2006). Entre altres normes, n'hi havia que regulaven l'impacte sobre el territori al segle XIV (Martínez Elcacho, 2004), tot i que l'impacte de l'activitat minera ja va produir aleshores litigis entre pagesos i minaires (Martínez Elcacho, 2009). Sí que hi va haver períodes fluixos, com els segles XVI-XVIII i bona part del XIX, però a la segona part del s. XIX es van reactivar moltes de les antigues mines, moltes de les quals es van mantenir estables fins a finals del segle XX, tot i que en molts casos canviant el plom per barita o fluorita, a la vegada que n'apareixien de noves, com ara les de potassa, bauxites o manganès. El total d'explotacions mineres a Catalunya és possiblement de desenes de milers, i com es veu, l'impacte que han generat la seva immensa majoria és nul, perquè la gent ja ni ho recorda. Per tant, hi ha una diferència molt gran entre la mineria artesanal i la industrial, però també entre la ben regulada i la que no ho està.

Catalunya és un país amb una densitat de població molt elevada amb un pes molt important del sector terciari en l'economia. Per altra banda, bona part dels possibles recursos miners suara esmentats es troben en àrees de gran valor mediambiental o fort impacte social. Per tant, la mineria industrial a gran escala no seria segurament viable en aquestes condicions, i caldria apostar per una mineria de menys impacte, probablement subterrània. En qualsevol cas, des de l'època comtal, els recursos miners són un bé públic, que no cal menystenir. Però, en tant que bé públic, en cas d'explotació s'ha de preveure un retorn adequat a la comunitat, a Catalunya en general i a la zona afectada en particular. Per tant, per garantir que es compta amb el màxim de retorn l'administració i les comunitats afectades han de tenir, de manera transparent, la informació necessària per a poder valorar de forma adequada els pros i contres de les explotacions.

Conclusions

A Catalunya ja es coneixen diversos tipus d'afloraments de mineralitzacions d'elements

rars, alguns d'ells amb perspectives de trobar-se en altres indrets de característiques geològiques similars, encara no explorats. A la vegada, la geodiversitat que aflora a Catalunya, amb materials d'edats des del Precambrià al recent, afectats per diverses orogènies i amb diferents graus de metamorfisme, afavoreix que hi hagi potencial en nombrosos tipus de recursos d'elements rars, no explorats fins ara. Els recursos miners són un bé públic. Per tant, és important que abans d'atorgar concessions mineres de recursos de Catalunya, es compti amb informació pública sobre el seu potencial complet, incloent elements rars, per tal de poder exigir que no es malmetin aquests recursos. Els recursos miners no estan ni molt menys exhaurits, però la densitat de població i els altres usos del territori són condicionants que poden limitar-ne l'explotació, que sols es podria fer sota controls molt estrictes pel que fa al seu impacte, seguretat i restauració, i sempre subjecta al consens en el territori afectat, que hauria de tenir compensacions adequades.

Referències

- Ahmadnejad, F., Zamanian, H., Taghipour, B., Zarasvandi, A., Buccione, R., Salamb Ellahi, S. 2017. Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity. *Ore Geology Reviews*, 86: 755-783. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.006>
- Alfonso, P., Corbella, M., Melgarejo, J.C. 1995. Nb-Ta-minerals from the Cap de Creus pegmatite field, eastern Pyrenees: distribution and geochemical trends. *Mineralogy and Petrology*, 55(1-3): 53-69. <https://doi.org/10.1007/BF01162579>
- Andreu, A., Calvet, F., Font Cisteró, X., Viladevall, M. 1987. Las mineralizaciones de Pb-Zn-Ba en el Muschelkalk inferior de los Catalánides. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 11: 779-795.
- Arcos, D., Soler, A. 1997. Reconcentración Metamórfica de oro en zonas de cizalla de las Bordas de Conflent (Pirineos Centrales). *Boletín Geológico y Minero*, 108(4): 403-414.
- Armada, X.L., Garcia i Rubert, D., Montero, I., Moreno, I., Rafel, N., Rovira, M.C. 2005. Minería y metalurgia durante la I Edad del Hierro. Procesos de cambio en el sur de Cataluña. *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 15: 133-150.
- Asensio, D., Ferrer, C., Morer, J., Pou, J., Sabaté, G. 1996. El poblament ibèric al Vendrell: estat de la qüestió. *Miscel·lània Penedesenca*, 56-69.
- Ayora, C., Guilhamou, M., Touray, M., Melgarejo, J.C. 1987. Scheelite bearing quartz veins from Poblet (Catalonian Coastal Ranges). Characterization of fluid inclusions and genetic model. *Bulletin de Minéralogie*, 110(6): 603-611. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1987.8003>
- Ayora, C., Liesa, M., Soler, A. 1989. El filón de cuarzo con As-Bi de Sant Pere, La Jonquera, Pirineo Oriental: parámetros físico-químicos de formación. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 12: 351-362.
- Ayora, C., Soler, A., Melgarejo, J.C. 1990. The Hercynian ore deposits from the Catalonian Coastal Ranges. *Acta Geologica Hispanica*, 25: 65-73.
- Ayora, C., Ribera, F., Cardellach, E. 1992. The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes

- District, eastern Pyrenees, Spain. *Economic Geology*, 87(7): 1877-1896.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.7.1877>
- Bárdossy, G. 1982. *Karst bauxites. Bauxite deposits on carbonate rocks*. Developments in Economic Geology 14. Elsevier, 441 pp.
- Bethke, P.M., Barton, P.B. 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Economic Geology*, 66: 140-163.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.1.140>
- Blackburn, W.H., Schwenbman, J.F. 1977. Trace element substitution in galena. *The Canadian Mineralogist*, 15: 365-373.
- Brillas, E., Bastida, R.M., Centellas, F., Domènech, X. 1992. *Fonaments de termodinàmica, electroquímica i cinètica*, pp. 311-340. Publ. Univ. Barcelona. Editorial Barcanova.
- Camprubí, A., Costa, F., Melgarejo, J.C. 1994a. Mineralizaciones de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Catalunya). tipología. *Boletín Geológico y Minero*, 105: 444-453
- Camprubí, A., Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Costa, F., Bosch, J., Estrada, A., Borrell, F., Yushkin, N.P., Andreichev, V.L. 2003. Mining and geological knowledge during the Neolithic: a geological study on the variscite mines at Gavà, Catalonia. *Episodes*, 26(4): 295-301.
<https://doi.org/10.18814/epiuiugs/2003/v26i4/005>
- Canals, A. 1989. Físico-química de los fluidos del filón Rigrós (Girona) datos de inclusiones fluidas y tierras raras. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 12: 283-293.
- Canals, A., Ayora, C. 1988. Las mineralizaciones filonianas del sector de l'Argentera (Cadenas Costeras Catalanas) contexto geológico, estructura, tipología y condiciones de formación. *Acta Geologica Hispanica*, 23(3): 155-170.
- Canals, A., Cardellach, E. 1990. The Eugenia mine (Pb-Zn-Ag), Bellmunt del Priorat, (Tarragona, Spain) Fluid geochemistry and mechanisms of formation. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 13: 195-208.
- Canals, A., Cardellach, E. 1991. Geoquímica isotópica del S y del Sr en las mineralizaciones filonianas de Ba-F de los Catalánides. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 14(1): 76-77.
- Canals, A., Cardellach, E. 1993. Strontium and sulfur isotope geochemistry of low-temperature barite-fluorite veins of the Catalanian Coastal Ranges (NE Spain) a fluid mixing model and age constraints. *Chemical Geology*, 104(1-4): 269-280.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90156-D](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90156-D)
- Canals, A., Cardellach, E. 1994. Composición isotópica del plomo y del azufre en galenas de los filones de baja temperatura de las Cadenas Costeras Catalanas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 17(1): 200-201.
- Canals, A., Cardellach, E. 1995. Lead and sulphur isotopes in galenas from the low-temperature veins of the Catalanian Coastal Ranges, Spain. metalogenetical implications. A: Pašava, J., Klibek, B., Žak, K. (eds.), *Mineral deposits: from their origin to their environmental impacts*, pp. 35-38. Balkema, Rotterdam.
- Canals, A., Cardellach, E. 1997. Ore lead and sulfur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalanian Coastal Ranges (NE Spain). *Mineralium Deposita*, 32(3): 243-249.
<https://doi.org/10.1007/s001260050089>
- Canals, A., Cardellach, E., Rye, D.M., Ayora, C. 1992. Origin of the Atrevida Vein (Catalonian Coastal Ranges, Spain), mineralogic, fluid inclusion, and stable isotope study. *Economic Geology*, 87: 142-153.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.1.142>
- Canet, C., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., Fallick, A.E. 2003. Origin of the mineralizing fluids from the Carboniferous sedex deposits of L'Alforja (SW Catalanian Coastal Ranges, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 78: 513-517.
[https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00042-6)
- Canet, C., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., Belyatsky, B.V. 2004. Geochemical evidences of sedimentary-exhalative origin of the shale-hosted PGE-Ag-Au-Zn-Cu ore occurrences of the Prades Mountains (Catalonia, Spain) trace-element abundances and Sm-Nd isotopes. *Journal of Geochemical Exploration*, 82: 17-33.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2004.01.002>
- Canet, C., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., Jorge, S. 2003a. PGE-bearing minerals in Silurian sedex deposits in the Problel area, southwestern Catalonia, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 41(3): 581-595.
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.3.581>
- Canet, C., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., Jorge, S. 2003b. V-rich minerals in contact-metamorphosed Silurian sedex deposits in the Poblet area, southwestern Catalonia, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 41: 561-579.
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.3.561>
- Cardellach, E., Canals, A., Trilla, J. 1990. Late and post-hercynian low temperature veins in the Catalanian Coastal Ranges. *Acta Geologica Hispanica*, 25(1/2): 75-82.
- Cardellach E., Canals, A., Grandia, F. 2002. Recurrent hydrothermal activity induced by successive extensional episodes: the case of the Berta F-(Pb-Zn) vein system (NE Spain). *Ore Geology Reviews*, 22: 133-141.
[https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(02\)00112-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(02)00112-9)
- Cardellach, E., Ayora, C., Soler, A., Delgado, J. 1992. The origin of fluids involved in the formation of gold-bearing skarns of the Andorra granite (Central Pyrenees, Spain). Sulphur isotope data. *Mineralogy and Petrology*, 45: 181-193.
<https://doi.org/10.1007/BF01163111>
- Cardellach, E., Canals, A., Grandia, F. 2002. Recurrent hydrothermal activity by successive extensional episodes: the case of the Berta F-(Pb-Zn) vein system, NE Spain. *Ore Geology Reviews*, 22: 133-141.
[https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(02\)00112-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(02)00112-9)
- Carmona, J.M., Viladevall, M. 1985. Morfología y mineralogénesis de las concentraciones de hierro del macizo paleozoico del Montnegre. Malgrat-Calella (provincia de Barcelona). *Revista de Investigaciones Geológicas*, 40: 65-86.
- Casassas, E., de Bolós, O., Folch, R., Riba, O., Ribas Pierra, M. 1980. Dictamens de l'Institut d'Estudis Catalans sobre les reserves uraníferes de Catalunya. *Ciència*, 1: 11-20.
- Carreras, A. 2002. *Història de l'Espluga de Francolí. Antics pobladors*. Volum II, L'Espluga de Francolí.
- Castroviejo, R., Moreno, F. 1983. Estructura y metalogenia del campo filoniano de Cierco (Pb-Zn-Ag) en el Pirineo de Lérida. *Boletín Geológico y Minero*, 94: 291-320.
- Chakhmouradian, A.R., Wall, F., 2012. Rare Earth Elements. *Elements* 8(5): 333-340.
<https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>
- Closas, J. 1954. Las bauxitas del NE de España. XIX Congr. Geol. Intern. Alger, sect. 12, fasc. 12: 199-223.
- Combes, P.J. 1967. Contribution à l'étude de la genèse des bauxites: Paléogéographie du Crétacé inférieur et bauxites dans le Maestrazgo nord-oriental (Espagne). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D*, 264: 703-706.
- Corbella, M., Melgarejo, J.C. 1990. Rare-element pegmatites of the Cap de Creus Peninsula, Northeast Spain: A new field of the Beryl-Phosphate Subtype. A: *Proc. 8th IAGOD Symp. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung*, pp. 295-302. Stuttgart.
- Costa, F., Camprubí, A., Salvany, M.C., Sáez, G., Arcas, A.,

- Melgarejo, J.C. 1993. The phosphate mineralizations from Gava, Catalonia, Spain. A: P. Fenoll Hach-Alí, Torres-Ruiz i F. Gervilla (eds.), *Current research in geology applied to ore deposits*, pp. 715-718.
- Costa, F., Camprubí, A., Melgarejo, J.C. 1994. Aproximación geológica a las minas neolíticas de fosfatos férrico-alumínicos de Gavà (Catalunya). *Boletín Geológico y Minero*, 105: 436-443.
- Deady, E., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B., Wall, F. 2014. Rare earth elements in karst bauxites: A novel untapped European resource? A: *ERES2014: European Rare Earth Resources Conference*.
- Delgado, J., Soler, A., Arcos, D. 1996. El metamorfismo de contacto e hidrotermalismo asociados al batolito de la Maladeta: geoquímica isotópica de C y O en carbonatos. *Geogaceta*, 20(7): 1578-1581.
- Drever, J.I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Díaz-Acha, Y., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Campeny, M., Torró, L., Villanova-de-Benavent, C., Castillo-Oliver, M., Lehib, S., Camprubí, A., Proenza, J.A. 2019a. The Neolithic variscite mines of Gavà, Catalonia: criteria for mineral exploration and exploitation in the Prehistory. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 71(2): 295-319. <https://doi.org/10.18268/BSGM2019v71n2a5>
- Díaz-Acha, Y., Campeny, M., Melgarejo, J.C., Bosch, J., Lehib, S., Torró, L., Proenza, J.A., Castillo-Oliver, M., Camprubí, A., Villanova-de-Benavent, C., Andreazini, A., Pastor, M., Pujol-Solà, N., Amores, S., Xu, J., Farré, J. 2019b. Geological context and origin of the mineralization of the historic and prehistoric iron mines in the Gavà area, Catalonia, NE Iberian Peninsula. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 71(2): 321-342. <https://doi.org/10.18268/BSGM2019v71n2a6>
- Díaz-Acha, Y., Campeny M., Tauler, E., Bosch, J., Melgarejo, J.C., Camprubí, A., Villanova-de-Benavent, C., Jorge-Villar, S.E., Díaz-Ontiveros, I., Fernández-Lluch, D., Proenza, J.A., Viladkar, S.G., Ripp, G.S., Burtseva, M.V. 2020. Critical elements in supergene phosphates: The example of the weathering profile at the Gavà Neolithic mines, Catalonia, Spain. *Minerals*, 10(1): 3-21. <https://doi.org/10.3390/min10010003>
- Dickerson, R. E., Gray, H. B., Darenbourg, M. Y., Darenbourg, D.J. 1992a. *Principios de Química*, 1 & 2, Reverté, Barcelona, pp. 218-249, 671-716, 528 pp.
- Doroshkevich, A.G., Viladkar, S.G., Ripp, G.S., Burtseva, M.V. 2009. Hydrothermal REE mineralization in the Amba Dongar carbonatite complex, Gujarat, India. *The Canadian Mineralogist*, 47(5): 1105-1116. <https://doi.org/10.3749/canmin.47.5.1105>
- Duddy, I.R. 1980. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, 30, 363-381. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90102-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90102-3)
- Ferrer, A.E. 1991. Procesos hidrotermales asociados a la mineralización ferrífera de Celrà (Cordilleras Costeras Catalanas). *Cadernos do Laboratorio Xeològico de Laxe*, 16: 75-83.
- Flores, M. 2003. Les mines de Bellmunt al segle XIV. *Cros Ric*, 1: 11-19.
- Freyssinet, Ph., Butt C.R.M., Morris, R.C. 2005. Ore-forming processes related to lateritic weathering. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, pp. 681-722. <https://doi.org/10.5382/AV100.21>
- Geldron, A. 1983. Le germanium: un element valorisant des gisements hydrothermaux a Zn-Cu-(Pb). *Chron. Rech. Min.*, 470: 25-32.
- Genera, M. 1982. El Puig Roig del Roget (El Masroig). Les excavacions arqueològiques a Catalunya en els darrers anys. *Excavacions Arqueològiques a Catalunya*, 1: 215-217.
- Gimeno, D., Viladevall, M. 1983. Las mineralizaciones estratiformes en Fe-Zn-Pb-F-Cu(W) y en Pb del Cambro-Ordovícico del macizo de Les Guilleries (Girona). *Revista de Investigaciones Geológicas*, 36: 121-133.
- Göb, S., Gürhing, J.E., Bau, M. and Markl, G. 2013. Remobilization of U and REE and the formation of secondary minerals in oxidized U deposits. *American Mineralogist*, 98: 530-548. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4275>
- Goldschmidt, V. 1954. *Geochemistry*. Oxford University Press. Great Britain. <https://doi.org/10.1097/00010694-195408000-00019>
- Haxel, G.B., Hedrick, J.B., Orris, G.J. 2002. Rare Earth Elements-Critical Resources for High Technology. *Accedit* 01/2020. <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
- Gort, E. 2003. *Història de Falset*. Rafael Dalmau editor, Barcelona.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, Boca Raton.
- Hall, W.E., Rose, H.J. Jr., Simon, F. 1971. Fractionation of minor elements between galena and sphalerite, Darwin lead-silver-zinc mine, Inyo county, California, and its significance in geothermometry. *Economic Geology*, 66: 602-606. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.4.602>
- Horbe, A., Costa, M. 1999. Geochemical evolution of a lateritic Sn-Zr-Th-Nb-Y-REE bearing ore body derived from apogranite: the case of Pitinga, Amazonas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 66: 339-351. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(99)00002-3)
- ICGC. 2017. Mapa geològic de Catalunya 1:50 000, Vissir v3.26, ICGC, Barcelona (consultat el 18-09-2017). <http://www.icc.cat/vissir3/>
- IGME. 1974. Estudio previo para la investigación de bauxita en el subsector I, Cataluña, Area 3, La Llacuna (Barcelona y Tarragona). Colección Informe, 41 pp.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Stetzenbach, K.J., Byrne, R.H. 1995. The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO₄³⁻ and CO₃²⁻ in limiting dissolved rare earth concentrations: A Review of Recent Information. *Aquatic Geochemistry*, 1: 157-173. <https://doi.org/10.1007/BF00702889>
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., Lyons, W.B. 1996. Rare earth element complexation behaviour in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth and Planetary Science Letters*, 139: 305-319. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00016-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00016-7)
- Johnson, C.A., Cardellach E., Tritlla, J., Hanan, B.B. 1996. Cierco Pb-Zn-Ag Vein Deposits: Isotopic and Fluid Inclusion Evidence for Formation during the Mesozoic Extension in the Pyrenees of Spain. *Economic Geology*, 91: 497-506. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.3.497>
- Karadag, M.M., Küpeli, S.A., Fetullah, A., Ayhan, A., Zedef, V., Döyen, A. 2009. Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya - Southern Turkey). *Geochemistry*, 69: 143-159. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2008.04.005>
- Klyucharev, D.S., Volkova, N.M., Comyn, M.F. 2013. The problems associated with using non-conventional rare-earth minerals. *Journal of Geochemical Exploration*, 133: 138-148. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.03.006>
- Kumar, S. 2014. Magmatic Processes: Review of Some Concepts and Models. Modelling of Magmatic and Allied Processes. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06471-0>
- Lagarda, F. 1986. La mineria prehistòrica a Catalunya.

- Ciència*, 51(5): 39-43.
- Laskou, M., Andreou, G. 2003. Rare earth elements distribution and REE-minerals from the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece. A: Eliopoulos, D., et al. (eds.), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, 7th Biennial SGA Meeting, Athens. Mill Press, Rotterdam, pp. 89-92.
- Laveuf, C., Cornu, S. 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154: 1-12.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>
- Leeder, M. 1999. *Sedimentology and Sedimentary Basins from Turbulence to Tectonics*. Blackwell Science, 592 pp.
- Li, Zaihui, Din, Jun, Xu, Jinsha, Liao, Chaogui, Yin, Fu-guang L., Tao, Cheng, Li, Li, Junmin 2013. Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits Chongqing, China: Insights on conditions of formation and processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 133: 88-102.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.016>
- Liesa, M., Ayora, C. 1984. Elements traca en esferalites i galenes del diposit de Cierco (Pb-Zn), Alta Ribagorça, Pirineu Central. *Acta Geologica Hispanica*, 19(3): 199-206.
- Maksimovic, Z., Pantó, G. 1996. Authigenic rare earth minerals in karst-bauxites and karstic nickel deposits, in: Jones, A.P., Wall, F., Williams, C.T. (eds.) *Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits*, pp. 257-279, Chapman & Hall, London.
- Mao, J., Lehmann, B., Du, A., Zhang, G., Ma, D., Wang, Y., Zeng, M., Kerrich, R. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance. *Economic Geology*, 97: 1051-1061.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.97.5.1051>
- Martínez Elcacho, A. 2004. La explotación de la plata en el condado de las montañas de Prades (Tarragona) durante la Baja Edad Media. A: O. Pucho i M. Ayarzagüena (eds.), *Minería y metalurgia históricas en el Sudoeste europeo*, SEDPGYM-SEHA, Madrid, 357-363.
- Martínez Elcacho, A. 2006. Las ordenanzas promulgadas en 1352 para explotar la plata en el Condado de las Montañas de Prades y Baronía de Entenza. *Historia, Instituciones, Documentos*, 33: 423-433.
- Martínez Elcacho, A. 2009. Una sentència sobre l'aigua del mas de Bas promulgada el 1591: el rentat de minerals a la zona minera del Molar (el Priorat). A: J. Bolòs i E. Vicedo (eds.), *Poblament, territori i història rural (VI Congrés sobre Sistemes Agraris, Organització Social i Poder Local)*, Institut d'Estudis Ilerdencs, Lleida, pp. 83-100.
- Mata Perelló, J.M. 1980. Breus apunts sobre les mineralitzacions de reompliment de bossades càrstiques característiques situades a Catalunya. *Acta Institució Catalana d'Història Natural, Grup Autònom de Manresa*, pp. 31-37.
- Mata Perelló, J.M., Melgarejo Draper, J.C., Soler Gil, A. 1987. Inventari mineralògic de la Comarca d'Osona. *Xaragall*, 15: 1-44.
- Mata-Perelló, J.M. 1990. *Els minerals de Catalunya*. IEC. Arxiu de la Secció de Ciències 93, Institut d'Estudis Catalans, 441 pp.
- Mata Perelló, J.M. 1991. Introducción al estudio de los indicios cupríferos de Riner y de Clariana (Depresión Geológica del Ebro, Solsonés, Cataluña). *Geogaceta*, 9: 90-91.
- Mata-Perelló, J.M. 1996. Introducción al estudio de las mineralizaciones cupríferas asociadas a "red beds" de Olesa y Esparraguera (Baix Llobregat, Serralada Prelitoral, Cadena Costanera Catalana)". *Geogaceta*, 19: 70-71.
- McLimens, R.K., Barnes, J.L., Ohmoto, H. 1980) Sphalerite stratigraphy of the Upper Mississippi Valley Zn-Pb district, Southwest Wisconsin. *Economic Geology*, 75: 351-361.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.75.3.351>
- Melgarejo, J.C., Ayora, C. 1984. Mineralización filoniana de tungsteno en rocas graníticas del sector sur de las Cordilleras Costeras Catalanas. *Boletín Geológico y Minero*, 95(3): 235-245.
- Melgarejo, J.C., Ayora, C. 1985a. Mineralogía, paragénesis y condiciones de formación de la mina "Atrevida", Cadenas Costeras Catalanas. *Revista de Investigaciones Geológicas*, 41: 47-65.
- Melgarejo, J.C., Ayora, C. 1985b. La mina Atrevida (Ba, F, Pb, Zn, As, Ni, Co, Ag), Cadenas Costeras Catalanas: un ejemplo de filón triásico de zócalo-cobertera. *Revista de Investigaciones Geológicas*, 40: 87-102.
- Melgarejo, J.C., Ayora, C. 1988. Mineralizaciones SEDEX de Mn en tramos basales de la serie carbonífera del Priorat-Serra de Miramar (Cataluña). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 11(2): 157-158.
- Melgarejo, J.C., Ayora, C. 1989. Mineralizaciones sedex de manganeso en tramos basales de la serie carbonífera del Priorato-Sierra de Miramar (Cataluña). *Boletín Geológico y Minero*, 103(3): 544-550.
- Melgarejo, J.C., Pontacq, J., Targarona, J. 1990. Primeros datos sobre la mineralización Sn-Nb-Ta-Be en el área pegmatítica del Cap de Creus. *Boletín Geológico y Minero*, 101(5): 761-765.
- Mercer, W. 1976. Minor elements in mineral deposits in sedimentary rocks - A review of the recent literature. A: K.H. Wolf. (ed.), *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*, 2, pp. 1-27. Amsterdam. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-41402-1.50004-7>
- Mey, P.H.W. 1967. The geology of the Upper Ribagorzana and Baliera Valleys, Central Pyrenees, Spain. *Leidse Geologische Mededelingen*, 41: 153-220.
- Mey, P.H.W. 1968. The geology of the Upper Ribagorzana and Tor Valleys, Central Pyrenees, Spain. *Leidse Geologische Mededelingen*, 41: 229-292.
- Mongelli, G. 1997. Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy). *Chemical Geology*, 140: 69-79.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00042-9)
- Mordberg, L.E. 1993. Patterns of distribution and behaviour of trace elements in bauxites. *Geochemical and Isotopic Record of Continental Weathering*, 107: 241-244.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90183-J](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90183-J)
- Mordberg, L.E. 1999. Geochemical evolution of a Devonian diaspore-crandallite-svanbergite-bearing weathering profile in the Middle Timan, Russia. *Journal of Geochemical Exploration*, 66: 353-361.
[https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(99\)00021-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(99)00021-7)
- Mordberg, L.E., Stanley, C.J., Germann, K. 2000. Rare earth element anomalies in crandallite group minerals from the Schugorsk bauxite deposit, Timan, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 12: 1229-1243.
<https://doi.org/10.1127/ejm/12/6/1229>
- Nesbitt, H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279: 206-210.
<https://doi.org/10.1038/279206a0>
- Oberti, R., Boiocchi, M., Hawthorne, F., Ciriotti, M.E. 2018. Magnesio-hornblende from Lüderitz, Namibia: mineral description and crystal chemistry. *Mineralogical Magazine*, 82(6): 1253-1259.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.093>
- Ordóñez, S., Bustillo, M., Fort, R., Menduiña, J. 1989a. Estudio geoquímico de las bauxitas del noreste de España. A: *III Congreso de Geoquímica de España*, 1: 61-71.

- Ordóñez, S., Bustillo, M., Fort, R., Mendiña, J. 1989b. Trace element geochemistry of karstic bauxites from Northeast Spain. *28th In. Geol. Congr. Washington*, 3: 495.
- Ordóñez, S., Fort, R., Bustillo, M. 1990. Estudio de las tierras raras en las bauxitas kársticas del Noroeste de la Península Ibérica. *Estudios Geológicos*, 46: 373-384. <https://doi.org/10.3989/egool.90465-6468>
- Ordóñez, S. 1992a. Bauxitas. A: García Guinea, J., Martínez Frías, J. (eds.), *Recursos Minerales de España*, pp. 197-219. Textos Universitarios 15, C.S.I.C.
- Ordóñez, S. 1992b. Bauxitas de España. A: García Guinea, J., Martínez Frías, J. (eds.), *Recursos Minerales de España*, pp. 221-238. Textos Universitarios 15. C.S.I.C.
- Ovejero, G. 1992. Mineralizaciones Zn-Pb ordovícicas del anticlinorio de Bossost. Yacimientos de Liat y Victória. Valle de Aran, Pirineo. A: J. García-Guinea y J. Martínez-Frías (eds.), *Recursos minerales de España*. pp. 999-1026. Textos Universitarios 15. CSIC. Madrid.
- Parviainen, A., Gervilla, F., Melgarejo, J.C. 2008. Low-temperature, platinum-group elements-bearing Ni arsenide assemblage from the Atrévada mine (Catalonian Coastal Ranges, NE Spain). *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 185(1): 33-49. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2008/0113>
- Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Davranche, M., Molénat, J. 2010. Colloidal Control on the Distribution of Rare Earth Elements in Shallow Groundwaters. *Aquatic Geochemistry*, 16: 31-59. <https://doi.org/10.1007/s10498-009-9069-0>
- Proenza, J.A., Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., Rodríguez-García, D., Rodríguez, J. 2017. Discovery of REE minerals hosted in karst bauxite ores from the Sierra de Bahoruco, Pedernales, Dominican Republic. *Proceedings of the 14th SGA Biennial Meeting*, Quebec City, QC, Canada.
- Püttman, W., Hagemann, H.W., Merz, C., Speczik, S. 1988. Influence of organic material on mineralization processes in the Permian Kupferschiefer Formation, Poland. A: *Organic Geochemistry In Petroleum Exploration*, pp. 357-363. Proc. 13th Int. Meeting Org. Geochem., Venice 21-25 September, Italy. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-037236-5.50042-7>
- Rafel, N., Abella, J., Martínez Elcacho, A. 2003. La zona minera del Molar-Bellmunt-Falset: les explotacions de coure, plom i plata i els interessos comercials fenicis al Baix Ebre. *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 13: 155-166.
- Rafel, N., Armada, X.L., Belarte, C., Fairen, S., Gasull, P., Graells, R., Morell, N., Pérez, A., Villalba, P. 2008. El área minerometalúrgica del Baix Priorat (Tarragona) en la protohistoria. Explotación y redes de intercambio. A: N. Rafel, I. Montero i P. Castanyer (coords.), *Plata prerromana en Catalunya. Explotación y circulación del plomo y la plata en el primer milenio a.n.e.* *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 18: 243-328.
- Rafel, N., Montero, I., Soriano, I., Hunt, M.A., Armada, X.L. 2014. Nuevos datos sobre la minería pre i protohistórica en Cataluña. *Cuadernos de Prehistoria i Arqueología de la Universidad de Granada*, 24: 147-166.
- Rai, K.L. 1978. Micromineralogy and geochemistry of sphalerite from Sulitjelma mining district, Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 58: 17-31.
- Reinhardt, N. 2017. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in bauxite ores of the Llacuna-Mediona area, Catalonia, Spain*. Master thesis, Aachen University.
- Reinhardt, N., Proenza, J., Villanova, C., Aiglsperger, T., Bover, T., Torró, L., Salas, R., Dziggel, A. 2018. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (REE) in Bauxitic Ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain. *Minerals*, 8: 562. <https://doi.org/10.3390/min8120562>
- Reed, M., Candela, P., Piccoli, P. 2000. The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800°C and 200Mpa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140: 251-262. <https://doi.org/10.1007/s004100000182>
- Retallack, G.J. 2010. Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, 105(3): 655-667. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.655>
- Rickard, D. 2006. Metal sulfide complexes and clusters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61: 421-504. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.8>
- Robb, L. 2005. *Introduction to ore-forming processes*. Blackwell Publishing. Great Britain.
- Rollinson, H. 1995. Using geochemical data: evolution, presentation, interpretation. Longman Scientific and Technical Press, 26.
- Romero Tallafigo, M. 1979. Ordenanzas para la explotación de la plata en el Condado de Prades y Baronía de Entenza (años 1343-1352). *Historia, Instituciones, Documentos*, 6: 327-329.
- Roonwal, G.S., Friedrich, G.H. 1974. Trace elements in fluorites from Osor, Province of Gerona, Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatsh.* 3-4: 162-173.
- Rosell, J., Bosch, J., Estrada, A. 1993. Les mines prehistòriques de Gavà. *Mineralogistes de Catalunya*, 5(8): 220-239.
- Sagristà, R., Viladevall, M., Font, X., Peris, A., Palacios, J. 1980. Aperçu sur les minéralisations plumbo-zincifères du Trias carbonaté de Barcelona (Espagne). A: L. Humbert (ed.), *Crystallisation, déformation, dissolution des carbonates*, pp. 413-420. Bordeaux.
- Sholkovitz, E.R. 1995. The Aquatic Chemistry of Rare Earth Elements in Rivers and Estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1: 1-34. <https://doi.org/10.1007/BF01025229>
- Soler, A., Ayora, C. 1987. La mineralització kàrstica (Ba,Cu,Pb,Zn,Sb) de Rocabrúna i de Can Pubill, Pirineo Oriental: geologia, morfologia i gènesi. *Acta Geologica Hispanica*, 20(2): 107-122
- Soler, A., Ayora, C., Cardellach, E., Delgado, J. 1990. Gold-bearing hedenbergite skarns from the SW contact of the Andorra granite (Central Pyrenees, Spain). *Mineralium Deposita*, 25S: S59-S68. <https://doi.org/10.1007/BF00205251>
- Soler, A., Delgado, J. 1991. Los skarns mineralizados en Sn-(Au) de l'Alt Urgell (Pirineos Centrales). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 14: 303-318.
- Soler, A., Cadellach, E., Arcos, D., Delgado, J. 1996. Las mineralizaciones auríferas de los Pirineos y su significado en la evolución del orógeno Hercínico. *Geogaceta*, 20(7): 1554-1557.
- Taylor, S.R., Hallberg, J.A. 1977. Rare-earth elements in the Marda calc-alkaline suite: an Archaean geochemical analogue of Andean-type volcanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 1125-1129. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90107-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90107-7)
- Torró, L., Proenza, J.A., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Villanova-de-Benavent, C., Rodríguez-García, D., Ramírez, A., Rodríguez, J., Mosquea, L.A., Salas, R. 2017. Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, 89: 114-131. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.017>
- Viladevall, M. 1979. Estudio preliminar sobre las posibilidades metalogenéticas del ámbito catalán. *Acta Geologica Hispanica*, 14: 113-116.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Torró, L., Aiglsperger, T., García-Casco, A., Altamirano-Morán, D.R., Ramírez, A., Rodríguez, J. 2017. Secondary REE-minerals in the karst bauxites of the Bahoruco Peninsula

- (Dominican Republic). *Macla*, 22: 125-126
- Villarino, C. 2017. *Presencia de indio y germanio en esfalerita de depósitos minerales de Cataluña*. Tesi de màster inèdita. UPC, Manresa.
- Wall, F. 2014. Rare earth elements. A: Gunn, G. (ed.), *Critical Metals Handbook*, pp. 313-339, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken.
<https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch13>
- Wang, Q.F., Deng, J., Liu, X.F., Zhang, Q.Z., Sun, S., Jiang, C.Z., Zhou, F. 2010. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39: 701-712.
<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2010.05.005>
- Wildeman, T.R., Condie, K.C. 1973. Rare earths in Archean graywackes from Wyoming and from the Fig Tree Group, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 439-453.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90210-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90210-X)
- Wood, S.A. 2002. *Behavior of Rare Earth Elements in geothermal systems, a new exploration/exploitation tool*. University of Idaho (US).
<https://doi.org/10.2172/792697>
- Wood, S.A., Samson, I.M. 1998. Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solutions. A: *Reviews in Economic Geology*, pp. 33-80. Society of Economic Geologists.
<https://doi.org/10.5382/Rev.10.02>
- Yongliang, X., Yusheng, Z. 1991. The mobility of rare-earth elements during hydrothermal activity: A review. *Chinese Journal of Geochemistry*, 10(4): 295-306.
<https://doi.org/10.1007/BF02841090>
- Zamanian, H., Ahmadnejad, F., Zarasvandi, A. 2016. Mineralogical and geochemical investigations of the Mombi bauxite deposit, Zagros Mountains, Iran. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 76: 13-37.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2015.10.001>
- Zwart, H.J. 1979. The geology of the Central Pyrenees. *Leidse Geologische Mededelingen*, 50: 1-74.