

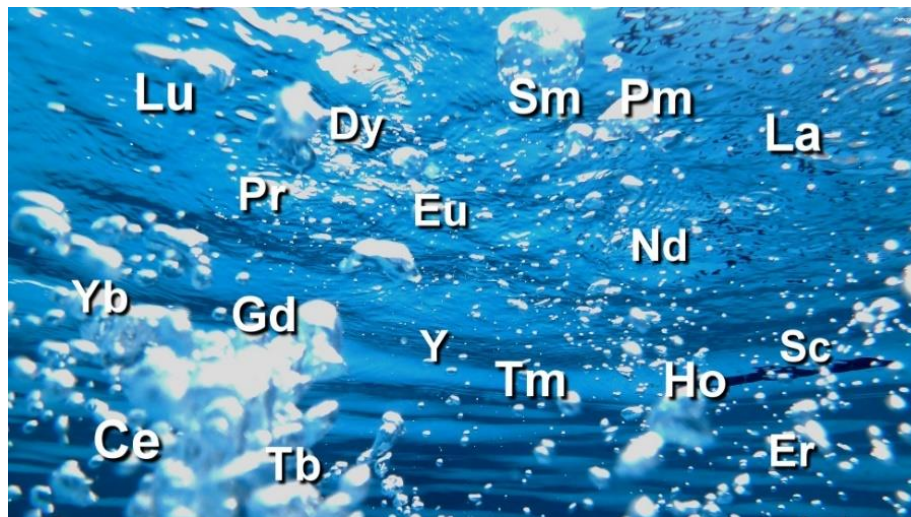


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Εργ. Τεχνικής Γεωλογίας & Υδρογεωλογίας



ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΚΑΙ Η ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΑ ΝΕΡΑ

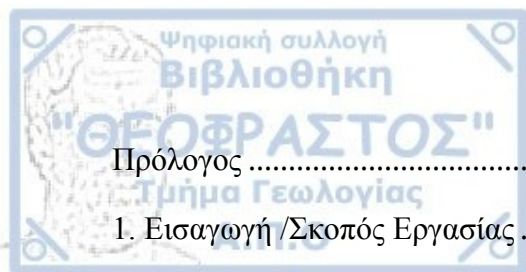


**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΟΡΔΕΛΙΔΟΥ ΕΛΕΝΗ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017





Πρόλογος	5
1. Εισαγωγή /Σκοπός Εργασίας	7
2. Περιγραφή των σπάνιων γαιών.....	7
2.1 Λανθάνιο	9
2.2 Δημήτριο ή σέριο	10
2.3 Πρασεοδύμιο η πρασινοδύμιο	11
2.4 Νεοδύμιο	12
2.5 Προμήθειο.....	13
2.6 Σαμάριο.....	13
2.7 Ευρώπιο	14
2.8 Γαδολίνιο	14
2.9 Τέρβιο	15
2.10 Δυσπρόσιο.....	16
2.11 Όλμιο	16
2.12 Έρβιο.....	17
2.13 Θούλιο.....	17
2.14 Υττέρβιο.....	18
2.15 Λουτέτσιο ή λουτήτιο	18
2.16 Ύτριο.....	19
2.17 Σκάνδιο	20
3. Σπάνιες γαίες σε κοιτάσματα στον ελληνικό και διεθνή χώρο.....	21
3.1 Στον Ελλαδικό Χώρο.....	21
3.2 Στον Διεθνή χώρο	24
3.2.1 Κίνα, κοιτάσμα Bayan Obo	25
3.2.2 Η.Π.Α, ανθρακικό κοιτάσμα Mountain Pass	26
3.2.3 Αυστραλία, Mount Weld	27
3.2.4 Αυστραλία, κοιτάσματα απόθεσης	27

3.2.5 Καναδάς	28
4. Εμφάνιση των σπάνιων γαιών σε νερά	29
4.1 Θαλάσσια Ύδατα	29
4.2 Ποτάμια Ύδατα.....	30
4.3 Υπόγεια νερά	31
4.3.1 Αλπικοί υδροφορείς στην Ελβετία	31
4.3.2 Υδροφορείς σε ρωγματομένους βασάλτες και ιζηματογενή πετρώματα, Αυστραλία ...	33
4.3.3 Καρστικοί υδροφορείς στην Κρήτη, Ελλάδα	33
4.4 Υπόγεια νερά σε διάφορες λεκάνες	35
4.4.1 Ρηχή λεκάνη απορροής, Γαλλία	35
4.4.2 Σε βαθιά λεκάνη στο Τέξας, Αμερική	36
4.4.3 Σε ρηχό υδροφορέα, σε λεκάνη στην Νεβάδα, Αμερική	37
5. Χρησιμότητα των σπάνιων γαιών στην βιομηχανία και στην οικονομία.....	39
6. Επιπτώσεις της χρήσης των σπάνιων γαιών στο περιβάλλον και την υγεία.....	47
6.1 Οικοτοξικολογικές επιδράσεις.....	48
6.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	49
7. Συμπεράσματα	51
8. Βιβλιογραφία	52



Πρόλογος

Η διπλωματική αυτή εργασία αποτελεί την κορύφωση των προπτυχιακών μου σπουδών στο Τμήμα Γεωλογίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου της Θεσσαλονίκης. Αποτελεί μια βιβλιογραφική εργασία που βασίζεται πάνω σε επιστημονικά άρθρα και έρευνες σχετικά με τις σπάνιες γαίες και την εμφάνιση τους σε διάφορους τύπους υδάτων.

Είναι η πρώτη επαφή που είχα με μια εργασία τέτοιου βεληνεκούς, και η έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο θέμα μπορώ να πω με σιγουριά ότι δεν ήταν καθόλου εύκολη διαδικασία. Η περάτωση αυτής της εργασίας ήταν μια επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία μέσα από την οποία πήρα σημαντικές, χρήσιμες και ενδιαφέρουσες γνώσεις.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Βουδούρη, για την ανάθεση του θέματος και τις χρήσιμες συμβουλές του. Ο λόγος που επέλεξα αυτή την εργασία στον τομέα γεωλογίας, στο εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας & Υδρογεωλογίας, είναι το γεγονός πως από την αρχή των σπουδών μου, ήμουν ενθουσιασμένη με τον συγκεκριμένο τομέα, και έδειξα ενδιαφέρον για τα μαθήματα που υπάγονται σε αυτόν, καθώς αποτελεί πραγματικά έναν από τους σημαντικότερους κλάδους της επιστήμης της γεωλογίας. Έτσι ήθελα να διευρύνω τις γνώσεις μου, πάνω σε ένα θέμα το οποίο συνδυάζει γεωχημικά, υδρογεωχημικά και υδρογεωλογικά στοιχεία. Φυσικά η συγκεκριμένη εργασία δεν θα μπορούσε να υλοποιηθεί χωρίς την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξη του διδάκτορα κ. Χρήστου Μάττα, ο οποίος με βοήθησε καθ' όλη την διάρκεια ασχολίας μου πάνω στην εργασία, και έδειξε αμείωτο ενδιαφέρον. Επίσης και τις θερμές μου ευχαριστίες στον Επίκουρο Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, κ. Βασίλειο Μέλφο, για το ενδιαφέρον και την βοήθεια του.

Έτσι μέσα από τη διεκπεραίωση αυτής της διπλωματικής εργασίας, κατάφερα να αποκτήσω εμπειρία στην μελέτη και έρευνα πάνω σε ένα θέμα, και να κατανοήσω πόσο σημαντικό είναι ένα τέτοιο βήμα στις σπουδές μου. Η αλήθεια είναι πως μου έδωσε κίνητρο για την περαιτέρω διεύρυνση των σπουδών μου στον εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας και Υδρογεωλογίας, σε πιθανές μεταπτυχιακές σπουδές.



1. Εισαγωγή /Σκοπός Εργασίας

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται έντονη αύξηση της εκμετάλλευσης και της εξόρυξης των σπάνιων γαιών, καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς στην βιομηχανία αλλά και στην ιατρική. Η εμφάνιση τους σε πετρώματα μέσα σε διάφορους τύπους υδάτων, ενισχύει την μελέτη τους ώστε να γίνει ταυτοποίηση της χημείας των νερών, να αναγνωρισθεί αν είναι βλαβερά για τον άνθρωπο και να ερευνηθεί το πώς επηρεάζουν τους υδρόβιους οργανισμούς.

Έτσι, σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι :

- Η ανάλυση των σπάνιων γαιών.
- Η μελέτη της προέλευσης των μετάλλων των σπάνιων γαιών και η παρουσία τους στον Ελληνικό και Διεθνή χώρο.
- Η ομαδοποίηση των υδάτων, βάση της εμφάνισης των στοιχείων των σπάνιων γαιών σε αυτά.
- Η διερεύνηση της χρησιμότητας των σπάνιων γαιών στην βιομηχανία, και στην οικονομική ανάπτυξη
- Οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει η χρήση τους στο περιβάλλον και στον άνθρωπο

2. Περιγραφή των σπάνιων γαιών

— Τι είναι οι σπάνιες γαίες ;

Σπάνιες γαίες (rare earth elements) ονομάζονται τα χημικά στοιχεία, ή και μέταλλα, του περιοδικού πίνακα, που παρουσιάζουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, και των οποίων τα οξείδια έχουν γαιώδη μορφή. Η ονομασία τους οφείλεται στο γεγονός ότι είναι εξαιρετικά σπάνια στην φύση, για την ακρίβεια βρίσκονται σε αρκετά μέρη αλλά όχι σε μεγάλες ποσότητες. Η χημική ομάδα αυτών των μετάλλων πήρε το όνομά της από το πρώτο στοιχείο στην κατηγορία αυτή που είναι το λανθάνιο, και έτσι ονομάστηκαν λανθανίδες (Εικ.

1)

Υπόμνημα																	
■ Αλκαλικά Μέταλλα	■ Αλκαλικές Γαίες	■ Στ. Μεταπτώσεως	■ Άλλα Μέταλλα	■ Λανθανίδες	■ Μεταλλοειδή	■ Αμέταλλα	■ Αλογόνα	■ Ευγενή Αέρια	■ Ακτινίδες								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																He
2	Li	Be															Ne
3	Na	Mg															Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus
8	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
9	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Εικ. 1. Περιοδικός Πίνακας. Οι σπάνιες γαίες απεικονίζονται στο μπλε πλαίσιο.

Έχουν ανακαλυφθεί 17 στοιχεία σπάνιων γαιών, όπως είναι γνωστά και ως REE (rare earth elements). Τα 15 από αυτά εντάσσονται στην χημική ομάδα των λανθανίδων, ενώ το ύτριο και το σκάνδιο αν και ανήκουν στα στοιχεία μεταπτώσεως υπάγονται και αυτά στις REE (Humphries 2012). Οι λανθανίδες αποτελούνται από τα ακόλουθα: λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο, νεοδυμίου, προμήθειο, σαμάριο, ευρώπιο, γαδολίνιο, τέρβιο, δυσπρόσιο, όλμιο, ευρώπιο, θούλιο, υτέρβριο και λουτέτσιο.

Έχει αποδειχθεί πως είναι δύσκολο να ξεχωρίσουμε τις σπάνιες γαίες από καθαρά μέταλλα, εξαιτίας της αντιδραστικότητάς τους. Επί πλέον, οι REE έχουν μεγάλη χημική ομοιότητα κάτι που καθιστούσε δύσκολο τον διαχωρισμό τους μέχρι και τον 20^ο αιώνα (Castor and Hedrick 2006). Μέχρι το 1945 το προμήθειο, ως και το πιο σπάνιο, δεν είχε αναγνωρισθεί, αλλά και το λουτέτσιο δεν είχε εξευγενιστεί μέχρι το 1953 (Emsley 2001).

Οι περισσότερες REE δεν είναι τόσο σπάνιες όσο υποδεικνύει το όνομα τους, απλώς δεν βρίσκονται σε τόσο μεγάλες ποσότητες ώστε να είναι εύκολα οικονομικά εκμεταλλεύσιμες (Humphries 2012). Είναι σχετικά άφθονες στον φλοιό της γης, όπως το δημήτριο, το οποίο ως το πιο άφθονο στοιχείο, καταλαμβάνει μεγαλύτερο μέρος του φλοιού της γης σε σχέση με τον χαλκό και τον μόλυβδο. Εκτός από το προμήθειο, αρκετά στοιχεία των σπάνιων γαιών εμφανίζονται πιο συχνά ακόμη και από τον χρυσό και την πλατίνα (Taylor and McClellan 1985). Το προμήθειο απαντάται στην φύση σε μηδαμινές ποσότητες διότι δεν έχει σταθερά και μεγάλης ζωής ισότοπα, και αποτελεί ένα τεχνητό στοιχείο. Τα στοιχεία των λανθανίδων με

χαμηλό ατομικό αριθμό (Y, La, Ce, Nd) είναι πιο άφθονα στον φλοιό της Γης, απ'ότι εκείνα με υψηλούς ατομικούς αριθμούς. Και τα στοιχεία με ζυγό ατομικό αριθμό (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yt) είναι δυο με επτά φορές πιο άφθονα σε σχέση με τα στοιχεία με μονό ατομικό αριθμό (Pr, Eu, Tb, Ho, Th, Lu) (Taylor and McClellan 1985).

Οι σπάνιες γαίες έχουν αρκετές εφαρμογές στην τεχνολογία, όπως σε υβριδικά οχήματα, αεροσκάφη, ανεμογεννήτριες, ηλεκτρονικές συσκευές, μαγνητικούς τομογράφους αλλά χρησιμοποιούνται και στην γεωργικά προϊόντα, όπως λιπάσματα. Η τοξικότητα των σπάνιων γαιών είναι γενικά χαμηλή (Haley 1979) όμως όπως θα αναλυθεί και στην συνέχεια τα στοιχεία θόριο και ουράνιο που εμφανίζονται μαζί με τις REE απαιτούν μεγάλη προσοχή και μελέτη.

Οι Ηνωμένες Πολιτείες ήταν κάποτε αυτοδύναμες στις εγχώριες REEs, αλλά τα τελευταία 15 χρόνια έχουν εξαρτηθεί 100% από τις εισαγωγές κυρίως από την Κίνα, λόγω του χαμηλότερου κόστους εργασίας (Humphries 2012).

Οι λανθανίδες χωρίζονται σε δύο ομάδες (Humphries 2012):

- Ελαφρά στοιχεία σπάνιων γαιών, LREE (light rare earth elements), λανθάνιο μέχρι ευρώπιο (ατομικοί αριθμοί 57-63)
- Βαριά στοιχεία σπάνιων γαιών, HREE, (heavy rare earth elements), γαδολίνιο μέχρι λουτέτιο (ατομικοί αριθμοί 64-71).
-

2.1 Λανθάνιο

- Ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Carl Gustav Mosander και το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη 'λανθάνειν'
- Ατομικός αριθμός 57 και ατομικό βάρος 138,9055.
- Θερμοκρασία τήξης 920 C°, 1688°F, 1193 K και η θερμοκρασία βρασμού 3464°C, 6267°F, 3737 K.
- Χημικό σύμβολο : La
- Αργυρόλευκο, αρκετά μαλακό και όλκιμο.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται: μοναζίτης, αλλανίτης και μπαστναζίτης. Την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λανθάνιο έχουν ο μοναζίτης (μέχρι 25%) και ο μπαστναζίτης (μέχρι και 38%).

Στον περιοδικό πίνακα είναι το πρώτο στοιχείο της σειράς των λανθανιδών.

Στη φύση ανευρίσκονται δύο ισότοπα του μη ραδιενεργά, το ^{138}La και το ^{139}La . Έχει επίσης την ιδιότητα να απορροφά μεγάλο όγκο υδρογόνου (μέχρι και 400 φορές μεγαλύτερο από το δικό του όγκο) όταν βρίσκεται υπό σπογγώδη μορφή (Emsley 2011).

Είναι το δραστικότερο μέταλλο της ομάδας των λανθανιδών. Στον αέρα οξειδώνεται γρήγορα σε θερμοκρασία δωματίου προς το λευκό κρυσταλλικό οξείδιό του La_2O_3 . Αντιδρά επίσης εύκολα με αλογόνα, άνθρακα, βόριο, άζωτο, φωσφόρο, σελήνιο και θείο (Emsley 2011).

Χρήσεις

Αν και το λανθάνιο δεν έχει καμία εμπορική χρήση, τα κράματά του έχουν ποικίλες χρήσεις. Ένα κράμα νικελίου - λανθανίου χρησιμοποιείται για την αποθήκευση αερίου υδρογόνου για χρήση σε οχήματα με υδρογόνο. Επίσης βρίσκεται στις νικελιούχες μεταλλικές μπαταρίες υβριδίου που χρησιμοποιούνται σε υβριδικά αυτοκίνητα.

Αποτελεί σημαντικό συστατικό του κράματος μιξομέταλλο (Mischmetal) περίπου 20%. Η πιο γνωστή χρήση για αυτό το κράμα είναι ως πέτρα των αναπτήρων (Καραγιαννίδης 2009, Emsley 2011).

Οι ενώσεις σπανίων γαιών που περιέχουν λανθάνιο χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε λάμπες φθορισμού, όπως για τον φωτισμό σε στούντιο και προβολή σε κινηματογράφο. Αυξάνουν τη φωτεινότητα και δίνουν ένα φάσμα εκπομπών παρόμοιο με το ηλιακό φως.

Το οξείδιο του λανθανίου (III) χρησιμοποιείται για την κατασκευή ειδικών γυαλιών που προστατεύουν από την υπεριώδη ακτινοβολία καθώς το γυαλί αυτό αποκτά υψηλό δείκτη διάθλασης και έτσι η διάχυση των ακτίνων είναι μικρή (Καραγιαννίδης 2009). Τα άλατα του λανθανίου χρησιμοποιούνται σε καταλύτες για διύλιση πετρελαίου. Το ιόν La^{3+} λειτουργεί ως βιολογικός ιχνηθέτης για το Ca^{2+} , και το ραδιενεργό λανθάνιο χρησιμοποιείται στη θεραπεία του καρκίνου. (Emsley 2011)

2.2 Δημήτριο ή σέριο

- Ανακαλύφθηκε το 1803 από τους Jöns Jacob Berzelius και Wilhelm Hisinger και το όνομά του προέρχεται από τον αστεροειδή Δήμητρα, ο οποίος ονομάστηκε έτσι από την θεά Δήμητρα.



- Ατομικός αριθμός 58 και ατομικό βάρος 140,116.
- Θερμοκρασία τήξης 799°C, 1470°F, 1072 K και η θερμοκρασία βρασμού 3443°C, 6229°F, 3716 K.
- Χημικό σύμβολο: Ce
- Γκρι μέταλλο, αντιδρά με το νερό και καίγεται όταν θερμαίνεται.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : αλλανίτης, αγαρδίτης, μοναζίτης, μαστναζίτης, ραβδοφανής και ο συγχυσίτης. Περιέχεται, επίσης και στο ζirkόνιο.

Το δημήτριο είναι το πιο άφθονο στοιχείο των λανθανιδών. Είναι πιο άφθονο από κασσίτερο ή μόλυβδο και σχεδόν εξίσου άφθονο με τον ψευδάργυρο. Το οξείδιο του δημητρίου παράγεται με θέρμανση του μεταλλεύματος βαστναζίτη και επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ.

Χρήσεις

Το δημήτριο είναι το κύριο συστατικό του κράματος Mischmetal (λίγο κάτω από το 50%). Σημαντικό για τηλεοράσεις επίπεδης οθόνης, λαμπτήρες χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και προβολείς.

Το οξείδιο του δημητρίου (III) βρίσκει χρήση ως καταλύτης στα εσωτερικά τοιχώματα των αυτοκαθαριζόμενων κλιβάνων για να αποφευχθεί η συσσώρευση υπολειμμάτων μαγειρέματος. Τα νανοσωματίδια οξειδίου του δημητρίου (III) μελετώνται ως πρόσθετο για το πετρέλαιο ντίζελ για να βοηθήσουν να κάψει περισσότερο και να μειώσει τις εκπομπές καυσαερίων. Το σουλφίδιο του δημητρίου είναι μια μη τοξική ένωση που είναι πλούσιο σε κόκκινο χρώμα και χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία (Emsley 2011).

2.3 Πρασεοδύμιο η πρασινοδύμιο

- Ανακαλύφθηκε το 1885 από τον Carl Auer von Welsbach και το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη πράσιος δίδυμος.
- Ατομικός αριθμός 59 και ατομικό βάρος 140,908.
- Θερμοκρασία τήξης 931°C, 1708°F, 1204 K και η θερμοκρασία βρασμού 3520°C, 6368°F, 3793 K.
- Χημικό σύμβολο: Pr
- Μαλακό, ασημόχρωμο μέταλλο με χαμηλή τοξικότητα.

- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Το πρασεοδύμιο χρησιμοποιείται σε διάφορα κράματα. Το κράμα υψηλής αντοχής που σχηματίζεται με μαγνήσιο χρησιμοποιείται σε κινητήρες αεροσκαφών. Συναντάται σε ποσοστό 5% στο mischmetal. Τα άλατα πρασεοδυμίου είναι κατάλληλα για το χρωματισμό των γυαλικών και των βερνικιών με έντονο και ασυνήθιστα καθαρό κίτρινο χρώμα. Αυτό το χρωματισμένο γυαλί χρησιμοποιείται σε προστατευτικά γυαλιά για συγκόλληση επειδή φιλτράρει το κίτρινο φως και την υπέρυθη ακτινοβολία (Καραγιαννίδης 2009, Emsley 2011).

2.4 Νεοδύμιο

- Ανακαλύφθηκε το 1885 από τον Carl Auer von Welsbach και το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη νέος δίδυμος.
- Ατομικός αριθμός 60 και ατομικό βάρος 144,242.
- Θερμοκρασία τήξης 1016°C, 1861°F, 1289 K και η θερμοκρασία βρασμού 3074°C, 5565°F, 3347 K.
- Χημικό σύμβολο: Nd
- Ασημένιο λευκό μέταλλο, που αμαυρώνει στον αέρα.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Χρήσεις

Η πιο σημαντική χρήση του νεοδυμίου είναι ένα κράμα με σίδηρο και βόριο για να κατασκευαστούν πολύ ισχυροί μόνιμοι μαγνήτες. Αυτή η ανακάλυψη, το 1983, κατέστησε δυνατή τη μικρογράφιση πολλών ηλεκτρονικών συσκευών, όπως κινητά τηλέφωνα, μικρόφωνα, μεγάφωνα και ηλεκτρονικά μουσικά όργανα (Emsley 2011). Αυτοί οι μαγνήτες χρησιμοποιούνται επίσης σε υαλοκαθαριστήρες αυτοκινήτων και σε ανεμογεννήτριες. Το νεοδύμιο χρησιμοποιείται επίσης στο γυαλί για θαλάμους μαυρίσματος, καθώς μεταδίδει τις ακτίνες UV μαυρίσματος αλλά όχι τις υπέρυθρες ακτίνες θέρμανσης. Το γυαλί νεοδυμίου χρησιμοποιείται για την κατασκευή λείζερ, τα οποία χρησιμοποιούνται σε χειρουργικές επεμβάσεις ματιών, αισθητική χειρουργική και για τη θεραπεία δερματικών καρκίνων (Emsley 2011).

2.5 Προμήθειο

- Ανακαλύφθηκε το 1945 από τους Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin, και Charles D. Coryell και το όνομά του προέρχεται από τον Προμηθέα.
- Ατομικός αριθμός 61 και ατομικό βάρος (145).
- Θερμοκρασία τήξη 1042°C, 1908°F, 1315 K και η θερμοκρασία βρασμού 3000°C, 5432°F, 3273 K.
- Χημικό σύμβολο: Pm
- Είναι ραδιενεργό μέταλλο

Το ισότοπο μακράς διάρκειας του προμηθείου έχει χρόνο ημιζωής μόνο 18 έτη. Για το λόγο αυτό δεν βρίσκεται με φυσικό τρόπο στη Γη. Έχει βρεθεί ότι ένα αστέρι στον γαλαξία Ανδρομέδα παράγει προμήθειο, αλλά δεν είναι γνωστό το πώς (Emsley 2011).

Το προμήθειο μπορεί να παραχθεί με ακτινοβόληση νεοδυμίου και πρασεοδυμίου με νετρόνια, δευτερόνια και α-σωματίδια.

Χρήσεις

Γενικά το προμήθειο χρησιμοποιείται μόνο στην έρευνα. Ένα μικρό ποσοστό του χρησιμοποιείται σε μπαταρίες για βηματοδότες, ρολόγια, καθοδηγούμενους πυραύλους και ραδιόφωνα. Η ραδιενεργός διάσπαση του προμηθείου χρησιμοποιείται για να κάνει ένα φώσφορο να εκπέμπει φως και στην συνέχεια να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό. Το προμήθειο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στις ακτίνες X και στα όργανα μέτρησης της ραδιενέργειας (Καραγιαννίδης 2009, Emsley 2011).

2.6 Σαμάριο

- Ανακαλύφθηκε το 1879 από τους Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran και το όνομα του προέρχεται από τον σαμαρκίτη, το όνομα του ορυκτού από το οποίο απομονώθηκε για πρώτη φορά
- Ατομικός αριθμός 62 και ατομικό βάρος 150,36.
- Θερμοκρασία τήξη 1072°C, 1962°F, 1345 K και η θερμοκρασία βρασμού 1794°C, 3261°F, 2067 K.
- Χημικό σύμβολο: Sm
- Ασημόλευκο

- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Οι μαγνήτες σαμαρίου και κοβαλτίου είναι πολύ πιο ισχυροί από τους μαγνήτες σιδήρου. Παραμένουν μαγνητισμένοι σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μικροκυμάτων. Είναι συχνότερη η χρήση μαγνητών νεοδυμίου.

Τα οξειδία του σαμαρίου βρίσκουν χρήση σε γυαλί απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας και ως μέσω απορρόφησης νετρονίων σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. (Καραγιαννίδης 2009, Emsley 2011).

2.7 Ευρώπιο

- Ανακαλύφθηκε το 1901 από τον Eugène-Anatole Demarçay και το όνομα του προέρχεται από την Ευρώπη.
- Ατομικός αριθμός 63 και ατομικό βάρος 151.964.
- Θερμοκρασία τήξης 822°C, 1512°F, 1095 K και η θερμοκρασία βρασμού 1529°C, 2784°F, 1802 K.
- Χημικό σύμβολο: Eu
- Μαλακό, αργυρόχρωμο μέταλλο που αμαυρώνει γρήγορα και αντιδρά με το νερό.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Χρήσεις

Το ευρώπιο χρησιμοποιείται στην εκτύπωση χαρτονομισμάτων ευρώ. Ανάβει με κόκκινο χρώμα κάτω από το υπεριώδες φως και τα πλαστά χρήματα μπορούν να ανιχνευθούν από την έλλειψη αυτής της κόκκινης λάμψης. Οι λαμπτήρες χαμηλής ενέργειας περιέχουν λίγο ευρώπιο για να δώσουν πιο φυσικό φως, εξισορροπώντας το μπλε (κρύο) φως με λίγο κόκκινο (θερμό) φως. Το ευρώπιο είναι εξαιρετικό στην απορρόφηση νετρονίων, καθιστώντας το πολύτιμο σε ράβδους ελέγχου για πυρηνικούς αντιδραστήρες (Emsley 2011).

2.8 Γαδολίνιο

- Ανακαλύφθηκε το 1880 από τον Jean Charles Galissard de Marignac και το όνομα του είναι προς τιμή του Johan Gadolin.
- Ατομικός αριθμός 64 και ατομικό βάρος 157.25.



- Θερμοκρασία τήξης 1313°C , 2395°F , 1586 K και η θερμοκρασία βρασμού 3273°C , 5923°F , 3546 K .
- Χημικό σύμβολο: Gd
- Μαλακό, ασημόχρωμο μέταλλο το οποίο αντιδρά με το οξυγόνο και το νερό.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Χρήσεις

Το γαδολίνιο έχει χρήσιμες ιδιότητες στα κράματα. Μόλις 1% γαδολίνιο μπορεί να βελτιώσει τη δυνατότητα επεξεργασίας σιδήρου και κραμάτων χρωμίου και την αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες και οξείδωση. Χρήσιμο στην κατασκευή μαγνητών, ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και δίσκων αποθήκευσης δεδομένων. Το γαδολίνιο είναι εξαιρετικό στην απορρόφηση νετρονίων και έτσι χρησιμοποιείται στον πυρήνα των πυρηνικών αντιδραστήρων (Emsley 2011). Οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως σκιαγραφική ουσία, η οποία χορηγείται ενδοφλέβια στις εξετάσεις μαγνητικής τομογραφίας (MRI), και η χρήση τους είναι σχεδόν απαραίτητη καθώς ενισχύει την αντίθεση συγκεκριμένων μορίων καθιστώντας έτσι την διάγνωση πιο ασφαλή και επιτυχημένη, συμβάλλοντας έτσι στην έγκυρη διάγνωση καρκινικών όγκων.

2.9 Τέρβιο

- Ανακαλύφθηκε το 1843 από τον Carl Gustav Mosander και το όνομα του προέρεται από ένα χωριό στην Σουηδία
- Ατομικός αριθμός 65 και ατομικό βάρος 158.925.
- Θερμοκρασία τήξης 1359°C , 2478°F , 1632 K και η θερμοκρασία βρασμού 3230°C , 5846°F , 3503 K .
- Χημικό σύμβολο: Tb
- Μαλακό ασημένιο μέταλλο.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Χρήσεις

Χρησιμοποιείται σε λαμπτήρες χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και λαμπτήρες υδραργύρου. Είναι σημαντικό για τη βελτίωση της ασφάλειας των ιατρικών ακτίνων X, επιτρέποντας την παραγωγή της ίδιας ποιότητας εικόνας με πολύ μικρότερο χρόνο έκθεσης

(Emsley 2011). Τα άλατα του τερβίου χρησιμοποιούνται σε συσκευές λέιζερ (Καραγιαννίδης 2009)

2.10 Δυσπρόσιο

- Ανακαλύφθηκε το 1886 από τον Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran και το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη δυσπρόσιτος.
- Ατομικός αριθμός 66 και ατομικό βάρος 162.500.
- Θερμοκρασία τήξης του είναι 1412°C, 2574°F, 1685 K και η θερμοκρασία βρασμού 2567°C, 4653°F, 2840 K.
- Χημικό σύμβολο: Dy
- Λαμπερό, ασημένιο μεταλλικό στοιχείο.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται: μοναζίτης και μαστναζίτης. Βρίσκεται επίσης σε μικρότερες ποσότητες στον ξενότιμο και φεργκιουσονίτη.

Χρήσεις

Ως καθαρό μέταλλο χρησιμοποιείται ελάχιστα, διότι αντιδρά εύκολα με νερό και αέρα. Η κύρια χρήση του είναι στα κράματα μαγνητών με βάση το νεοδύμιο. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι ανθεκτικό στον απομαγνητισμό σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η ιδιότητα είναι σημαντική για τους μαγνήτες που χρησιμοποιούνται σε μοτέρ ή γεννήτριες. Αυτοί οι μαγνήτες χρησιμοποιούνται σε ανεμογεννήτριες και ηλεκτρικά οχήματα, οπότε η ζήτηση για δυσπρόσιο αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς. Το ιωδιούχο δυσπρόσιο χρησιμοποιείται σε λαμπτήρες εκκένωσης αλογονιδίων (Emsley 2011).

2.11 Όλμιο

- Ανακαλύφθηκε το 1878 από τον Per Teodor Cleve at Uppsala, Sweden και ξεχωριστά από τον Marc Delafontaine και Louis Soret in Geneva, Switzerland, το όνομά του προέρχεται από το λατινικό όνομα της Στοκχόλμης, Holmia.
- Ατομικός αριθμό 67 και ατομικό βάρος 164.930.
- Θερμοκρασία τήξης του είναι 1472°C, 2682°F, 1745 K και η θερμοκρασία βρασμού 2700°C, 4892°F, 2973 K.
- Χημικό σύμβολο: Ho



- Λαμπερό, ασημένιο μέταλλο.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Χρήσεις

Το όλμιο μπορεί να απορροφήσει νετρόνια, έτσι χρησιμοποιείται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες για να διατηρήσει μια αλυσιδωτή αντίδραση υπό έλεγχο ενώ τα κράματα του χρησιμοποιούνται σε μαγνήτες (Emsley 2011).

2.12 Έρβιο

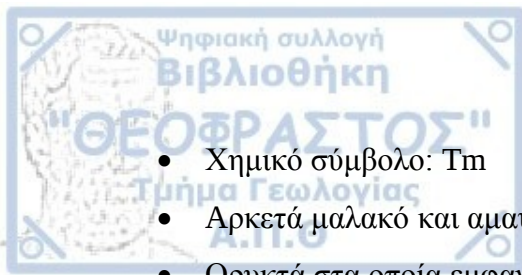
- Ανακαλύφθηκε το 1843 από τον Carl Gustav Mosander και το όνομα του προέρχεται από ένα χωριό της Σουηδίας.
- Ατομικό αριθμό 68 και ατομικό βάρος 167.259.
- Θερμοκρασία τήξης 1529°C, 2784°F, 1802 K και η θερμοκρασία βρασμού 2868°C, 5194°F, 3141 K.
- Χημικό σύμβολο: Er
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Χρήσεις

Το οξείδιο του ερβίου χρησιμοποιείται περιστασιακά σε γυαλί που απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία, όπως σε γυαλιά ασφαλείας για συγκολλητές και εργάτες σε μεταλλεία. Όταν το έρβιο προστίθεται στο γυαλί δίνει στο γυαλί ένα ροζ χρώμα. Χρησιμοποιείται για να δώσει χρώμα σε ορισμένα γυαλιά ηλίου και απομιμήσεις πολύτιμων λίθων. Τα σήματα ευρείας ζώνης, που μεταφέρονται από καλώδια οπτικών ινών, ενισχύονται με την ενσωμάτωση του ερβίου στις ίνες γυαλιού (Καραγιαννίδης 2009, Emsley 2011).

2.13 Θούλιο

- Ανακαλύφθηκε το 1879 από τον Per Teodor Cleve και το όνομα του προέρχεται από την αρχαία ονομασία της Σκανδιναβίας Θούλ.
- Ατομικός αριθμός 69 και ατομικό βάρος 168.934.
- Θερμοκρασία τήξης 1545°C, 2813°F, 1818 K και η θερμοκρασία βρασμού 1950°C, 3542°F, 2223 K.



- Χημικό σύμβολο: Tm
- Αρκετά μαλακό και αμαυρώνεται αργά στον αέρα με φωτεινή ασημένια λάμψη.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης, ξενοτίμης

Χρήσεις

Το ισότοπο του χρησιμοποιείται για να κατασκευάσει ένα ελαφρύ, φορητό μηχάνημα ακτίνων X για ιατρική χρήση ενώ χρησιμοποιείται και σε λέιζερ με χειρουργικές εφαρμογές (Emsley 2011).

2.14 Υττέρβιο

- Ανακαλύφθηκε το 1878 από τον Jean Charles Galissard de Marignac και ονομάστηκε έτσι από την Υττέρβη της Σουηδίας.
- Ατομικός αριθμός 70 και ατομικό βάρος 173.045.
- Η θερμοκρασία τήξης του είναι 824°C, 1515°F, 1097 K και η θερμοκρασία βρασμού 1196°C, 2185°F, 1469 K.
- Χημικό σύμβολο: Yb
- Απαλό, ασημένιο μέταλλο. Οξειδώνεται αργά στον αέρα, σχηματίζοντας ένα προστατευτικό επιφανειακό στρώμα.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης.

Χρήσεις

Το υττέρβιο αρχίζει να βρίσκει μια ποικιλία χρήσεων, όπως σε συσκευές μνήμης και συντονισμένα λέιζερ. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως βιομηχανικός καταλύτης και χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την αντικατάσταση άλλων καταλυτών που θεωρούνται πολύ τοξικοί και ρυπογόνοι (Emsley 2011).

2.15 Λουτέτσιο ή λουτήτιο

- Ανακαλύφθηκε το 1907 από τους Georges Urbain στο Παρίσι, Γαλλία και ανεξάρτητα από τον Charles James στο Νιου Χαμσαϊρ, Η.Π.Α
- Ατομικός αριθμό 71 και ατομικό βάρος 174.967.



- Θερμοκρασία τήξης 1663°C , 3025°F , 1936 K και η θερμοκρασία βρασμού 3402°C , 6156°F , 3675 K .
- Χημικό σύμβολο: Lu
- Ασημόλευκο, σκληρό, πυκνό μέταλλο.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης.

Χρήσεις

Το λουτέτιο λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής του δεν έχει πολλές εφαρμογές. Μια από τις λίγες εμπορικές χρήσεις του είναι ως καταλύτης για την πυρόλυση υδρογονανθράκων σε διυλιστήρια πετρελαίου (Καραγιαννίδης 2009, Emsley 2011).

2.16 ‘Υττριο

- Ανακαλύφθηκε το 1974 από τον Johan Gadolin και το όνομα του προέρχεται από την Υττέρβη στην Σουηδία.
- Ατομικός αριθμός 39 και ατομικό βάρος 88.906
- Θερμοκρασία τήξης 1522°C , 2772°F , 1795 K και η θερμοκρασία βρασμού 3345°C , 6053°F , 3618 K
- Χημικό σύμβολο: Y
- Μαλακό, ασημόχρωμο μέταλλο.
- Ορυκτά στα οποία εμφανίζεται : μοναζίτης και μπαστναζίτης.

Χρήσεις

Το ύττριο χρησιμοποιείται συχνά ως πρόσθετο κραμάτων. Βοηθά στην αύξηση της αντοχής των κραμάτων αργιλίου και μαγνησίου. Χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή φίλτρων μικροκυμάτων για ραντάρ και έχει χρησιμοποιηθεί και ως καταλύτης στον πολυμερισμό αιθενίου. Το κράμα υττρίου-αργιλίου δίνει τους γρανάτες που χρησιμοποιούνται σε λευκές λυχνίες LED και σε λέιζερ τα οποία είναι ικανά να κόψουν μέταλλα.

Το οξείδιο του υττρίου προστίθεται στο γυαλί που χρησιμοποιείται για την κατασκευή φακών φωτογραφικών μηχανών και τους καθιστά ανθεκτικούς στην θερμότητα και στην κρούση. Το ραδιενεργό του ισότοπο ύττριο - 90 έχει ιατρικές χρήσεις, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την θεραπεία ορισμένων τύπων καρκίνου, όπως ο καρκίνος του ήπατος (Emsley 2011).

- Ανακαλύφθηκε το 1879 από τον Lars Frederik Nilson και το όνομα του προέρχεται από την λατινική ονομασία της Σκανδιναβίας.
- Ατομικός αριθμός 21 και ατομικό βάρος 44.956
- Θερμοκρασία τήξης 1541°C , 2806°F , 1814 K και η θερμοκρασία βρασμού 2836°C , 5137°F , 3109 K .
- Χημικό σύμβολο: Sc
- Ασημένιο, μαυρίζει στον αέρα, καίγεται εύκολα και αντιδρά με το νερό.

Το σκάνδιο είναι αρκετά διαδεδομένο και εμφανίζεται σε μικρές ποσότητες σε περισσότερα από 800 είδη ορυκτών (Emsley 2011). Είναι το κύριο συστατικό του πολύ σπάνιου και συλλεκτικού ορυκτού θορβετίτη, που βρίσκεται στην Σκανδιναβία.

Χρήσεις

Χρησιμοποιείται κυρίως για ερευνητικούς σκοπούς. Έχει όμως μεγάλες προοπτικές επειδή έχει σχεδόν την ίδια πυκνότητα με το αλουμίνιο και πολύ υψηλότερο σημείο τήξης (Emsley 2011). Κατάλληλο για την κατασκευή ελαφρών κραμάτων, αργιλίου-σκανδίου πολύ χρήσιμα στην αεροναυπηγική (Καραγιαννίδης 2009).

Το ιωδιούχο σκάνδιο προστίθεται στους λαμπτήρες ατμών υδραργύρου για να παράγει μια εξαιρετικά αποδοτική φωτεινή πηγή που μοιάζει με ηλιακό φως (Καραγιαννίδης 2009, Emsley 2011). Αυτοί οι λαμπτήρες βοηθούν τις τηλεοπτικές κάμερες να αναπαράγουν καλό χρώμα κατά την λειτουργία τους σε εσωτερικούς χώρους ή την νύχτα.

Το ραδιενεργό ισότοπο σκάνδιο – 46 χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης κατά την διύλιση πετρελαίου αλλά και σε υπόγειους σωλήνες για την ανίχνευση διαρροών (Emsley 2011).

3. Σπάνιες γαίες σε κοιτάσματα στον ελληνικό και διεθνή χώρο

3.1 Στον Ελλαδικό Χώρο

Οι σπάνιες γαίες (REE) στην Ελλάδα εμφανίζονται σε διάφορα περιβάλλοντα, και συναντώνται σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα διαφορετικών ηλικιών (Eliopoulos et al. 2014). Οι εμπλουτισμοί σε REE μπορούν να διαχωριστούν σε δύο τύπους:

- Πρωτογενείς: πραγματοποιούνται από φαινόμενα που συμβαίνουν σε πυριγενή η υδροθερμικά πετρώματα (φλέβες, στρώματα μέσα σε ζώνες εμπλουτισμού στα πετρώματα).
- Δευτερογενείς: REE, από πρωτογενή εμπλουτισμό, και μέσω ιζηματογενών διαδικασιών ή λόγω της αποσάθρωσης (αποσαθρωμένοι ορίζοντες, όπως λατερίτες - βωξίτες, αποθέσεις, ιζήματα βαθιάς θαλάσσης) με μεγαλύτερη οικονομική σημασία για την Ελλάδα (Eliopoulos et al. 2014).

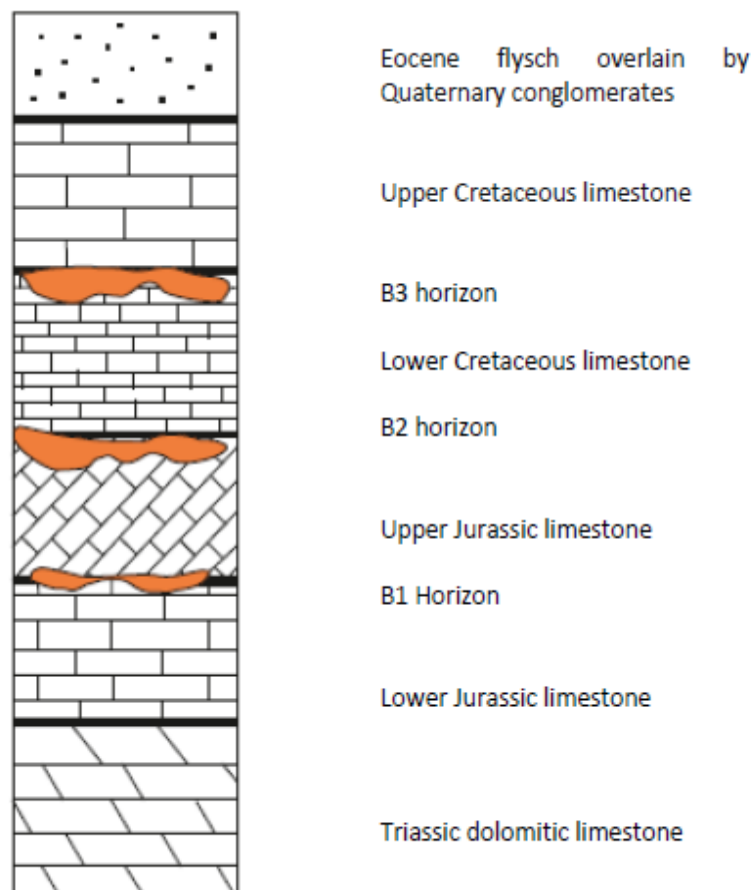
Κεντρική Ελλάδα (Άγιος Ιωάννης, Λοκρίδα, Παρνασσός, Ελικώνας)

Χαρακτηριστικό των κοιτασμάτων στην κεντρική Ελλάδα είναι ο λατεριτικός και βωξιτικός τους χαρακτήρας. Οι ελληνικοί λατερίτες είναι χαμηλού βαθμού αποσάθρωσης λόγω του μεσογειακού κλίματος της Ελλάδας, και συναντώνται στον Άγιο Ιωάννη (Νίσση). Στην Νίσση υπάρχουν νικελιούχοι και βωξιτικοί λατερίτες, και είναι εμπλουτισμένοι σε ελαφριά και σε βαριά στοιχεία των σπάνιων γαιών (Eliopoulos et al. 2014). Ακόμη ένα σημαντικό λατεριτικό κοιτάσμα βρίσκεται στην Λοκρίδα και φιλοξενείται σε ασβεστόλιθους του Άνω Ιουρασικού - Κάτω Κρητιδικού, και οι REE περιέχονται στα ορυκτά μαστιναζίτη και μοναζίτη (Eliopoulos et al. 2014).

Τα καρστικού τύπου βωξιτικά κοιτάσματα της Ελλάδας, είναι ανάμεσα στα πιο σημαντικά και εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα στον κόσμο, κυρίως στα Όρη Παρνασσό, Γκιώνα και Ελικώνα. Η γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας, είναι μέρος της μεσογειακής ζώνης καρστ – βωξιτών (Eliopoulos et al. 2014). Αυτά τα κοιτάσματα φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα με ηλικίες από το Άνω Ιουρασικό μέχρι το Μέσω Κρητιδικό, και διακρίνονται 3 βωξιτικοί ορίζοντες (Εικ. 3).



Εικ 2. Χάρτης κεντρικής Ελλάδας και περιοχές λατεριτικών/βωξιτικών κοιτασμάτων (Melfos et al. 2012).

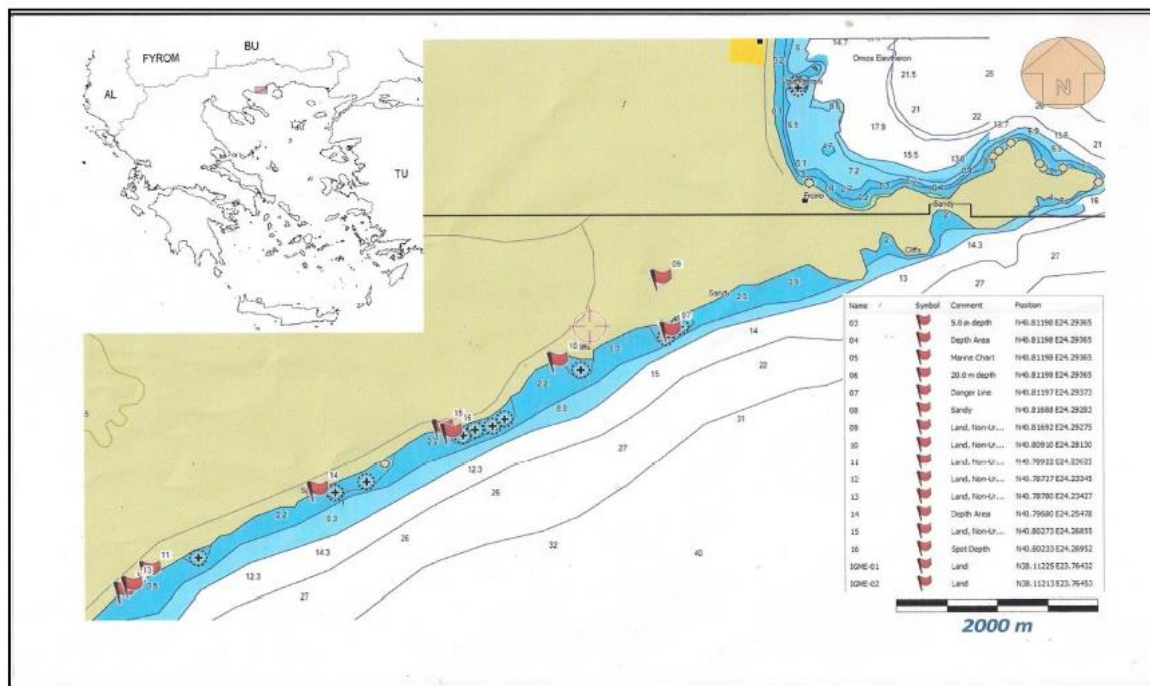


Εικ. 3: Στρωματογραφική στήλη που απεικονίζει τους βωξιτικούς ορίζοντες (Laskou and Economou-Eliopoulos, 2013).

Οι συγκεντρώσεις των σπάνιων γαιών στα δεδομένα που συλλέχθηκαν, έδειξαν ποικιλία σε διάφορα στοιχεία σπάνιων γαιών, στην έκταση των 3 οριζόντων. Κυρίως εμπλουτισμό σε ελαφρά στοιχεία, LREE. Τα μεγάλα ποσοστά REE του μεσαίου ορίζοντα (B2) αποδεικνύουν μια ζώνη εμπλουτισμού που όμως δεν είναι απόλυτη για όλη την έκταση του ορίζοντα (Deady et al. 2014).

Νέα Πέραμος – Στρυμονικός Κόλπος

Η περιοχή αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα (μάρμαρα, σχιστόλιθοι, γνεύσιοι, αμφιβολίτες) και ανήκει στο χαμηλότερο τεκτονικά τμήμα της μάζας της Ροδόπης. Τα μεταμορφωμένα προέρχονται από πλουτωνικά πετρώματα που βρίσκονται διάσπαρτα στην μάζα της Ροδόπης. Ο πλουτωνίτης της Καβάλας, αποτελείται από αμφιβολιτικούς - βιοτιτικούς γρανοδιορίτες με ποσοστά διορίτη, τοναλίτη, μονζογρανίτη και μονζοδιορίτη (Neiva et al. 1996). Εδώ οι REE το πιο πιθανό είναι να προέρχονται από το γειτονικό όρος Παγγαίο (Melfos et al. 2012) και βρίσκονται στα ορυκτά μοναζίτη, αλανίτη, τιτανίτη, ουρανίτη, ζirkόνιο και απατίτη με αναλύσεις που έδειξαν συγκεντρώσεις σε κυρίως ελαφριές γαίες, όπως λανθάνιο La (930 ppm), δημήτριο Ce (992 ppm), νεοδύμιο Nd (318), Y (55) και πρασεοδύμιο Pr (98) (Eliopoulos et al. 2014).



Εικ. 4. Νέα Πέραμος, Καβάλα (Eliopoulos et al. 2014).

Η περιοχή με το μεγάλο ενδιαφέρον βρίσκεται στο νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού που αποτελείται από εξαλλοιωμένα ηφαιστειακά πετρώματα, τραχυτικής και δακτιτικής σύστασης με πορφυριτικό ιστό. Τα ορυκτά που περιέχουν στοιχεία σπάνιων γαιών είναι ο αλλανίτης, ο τιτανίτης και το ζirkόνιο και στην κύρια μάζα του πετρώματος ο αλλανίτης συναντάται σε επιμηκυσμένους κρυστάλλους με μήκος που φτάνει το 1 mm. Οι χημικές αναλύσεις στους κρυστάλλους αλλανίτη έδειξαν αυξημένη περιεκτικότητα σε δημήτριο, λανθάνιο και νεοδύμιο. Οι ποσότητες των σπάνιων γαιών μπορούν να φτάσουν μέχρι και το 20% στον αλλανίτη (Eliopoulos et al. 2014).

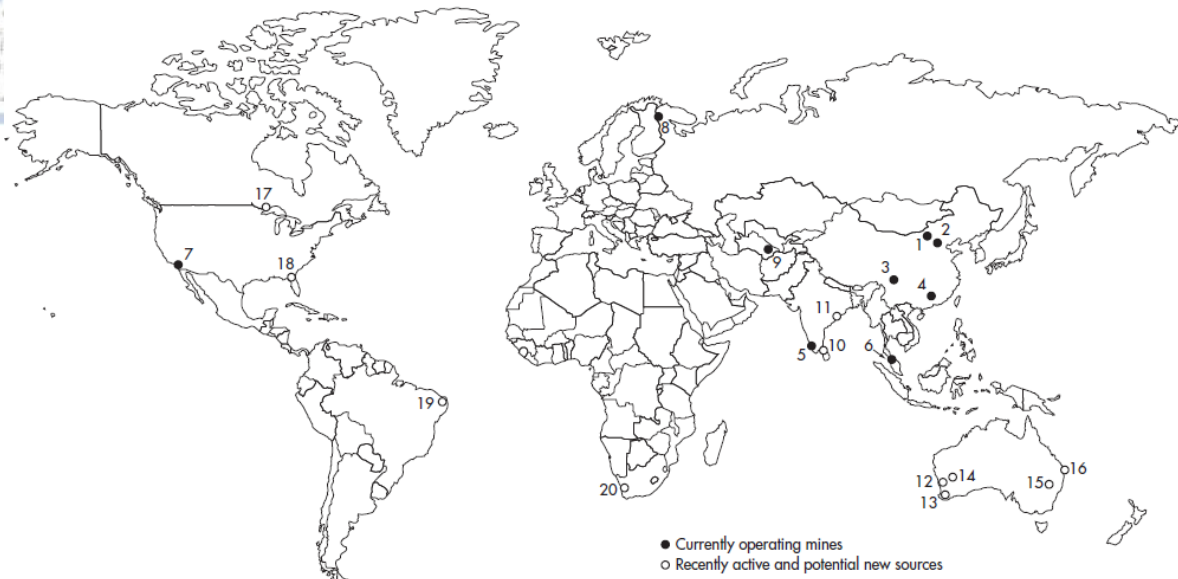
Ανατολική Ροδόπη

Σε πετρώματα παραμορφωμένα και μεταμορφωμένα που ανήκουν στο σύμπλεγμα των οφειολίθων, στην περιοχή Άνω Βυρσίνη, στην Ανατολική Ροδόπη, συναντώνται ορυκτά όπως αλλανίτης, μοναζίτης, ζirkόνιο, ξενοτίμης, τιτανίτης και απατίτης (Eliopoulos et al. 2014). Φιλοξενούνται μέσα σε ζώνες διάτμησης και αποτελούν τους γνωστούς μολονίτες και κατακλαστίτες. Δημιουργήθηκαν κατά την μετακίνηση των οφειολίθων, έχουν πάχος μέχρι 10 m και τα ορυκτά τους παρουσιάζουν συγκεντρώσεις σε στοιχεία σπάνιων γαιών (Eliopoulos et al. 2014). Συγκεκριμένα στους κρυστάλλους ξενοτίμη το ποσοστό των REE (Y, Nd, Sm, Tb, Dy, Y) είναι κοντά στο 59,23% και στον μοναζίτη (La, Ce, Nd, Sm) μέχρι και 56,64%.

Επομένως στην Ελλάδα η εμφάνιση των σπάνιων γαιών σχετίζεται με πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα σε μια μεγάλη ποικιλία περιβαλλόντων. Οι συγκεντρώσεις των REE σε λατεριτικά/βωξιτικά κοιτάσματα και σε κοιτάσματα απόθεσης επηρεάζεται από διάφορες διαδικασίες όπως εμπλουτισμό, καθίζηση, αλλά και αποσάθρωση λόγω του Μεσογειακού κλίματος που επικρατεί στην Ελλάδα.

3.2 Στον Διεθνή χώρο

Οι σπάνιες γαίες σε παγκόσμια κλίμακα, εμφανίζονται σε διάφορους τύπους κοιτασμάτων σε μεγάλες αλλά και μικρές ποσότητες. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 5 υπάρχουν ορυχεία που λειτουργούν και γίνεται εξόρυξη σπάνιων γαιών, αλλά και αρκετά με προοπτικές να χρησιμοποιηθούν ως νέες πηγές, καθώς υπάρχει ποικιλία στα κοιτάσματα.



Location No.	Location Name	Deposit Type	Location No.	Location Name	Deposit Type
1	Bayan Obo, China	Fe-REE-Nb deposit	11	Orissa, India	Monazite by-product, coastal placers
2	Weishan, China	Bastnasite-barite veins	12	Eneabba, Australia	Monazite by-product, coastal placers
3	Maoniuping, China	Bastnasite-barite veins	13	Capel and Yoganup, Australia	Monazite by-product, coastal placers
4	Xunwu and Longnan, China	Lateritic clay	14	Mount Weld, Australia	Lateritized carbonatite
5	Chavara, India	Monazite by-product, coastal placers	15	Dubbo, Australia	Altered alkaline complex
6	Perak, Malaysia	Xenotime by-product, tin placers	16	North Stradbroke Island, Australia	Monazite by-product, coastal placers
7	Mountain Pass, USA	Bastnasite-barite carbonatite	17	Elliot Lake, Canada	Uraniferous conglomerate
8	Lovozero, Russia	Loparite in peralkaline complex	18	Green Cove Springs, USA	Monazite by-product, placer
9	Aktys, Kyrgyzstan	Polymetallic deposit	19	Camaratuba, Brazil	Monazite by-product, coastal placers
10	Northern Sri Lanka	Monazite by-product, coastal placers	20	Steenkampsraal, South Africa	Monazite-apatite vein

Εικ. 5. Στον χάρτη σημειώνονται ορυχεία που βρίσκονται σε λειτουργία με μαύρη βούλα και με λευκή οι πρόσφατες ενεργές και πιθανές μελλοντικές πηγές. Στον πίνακα αναφέρονται το όνομα και ο τύπος του κοιτάσματος (Castor and Hedrick 2006).

3.2.1 Κίνα, κοιτάσμα Bayan Obo

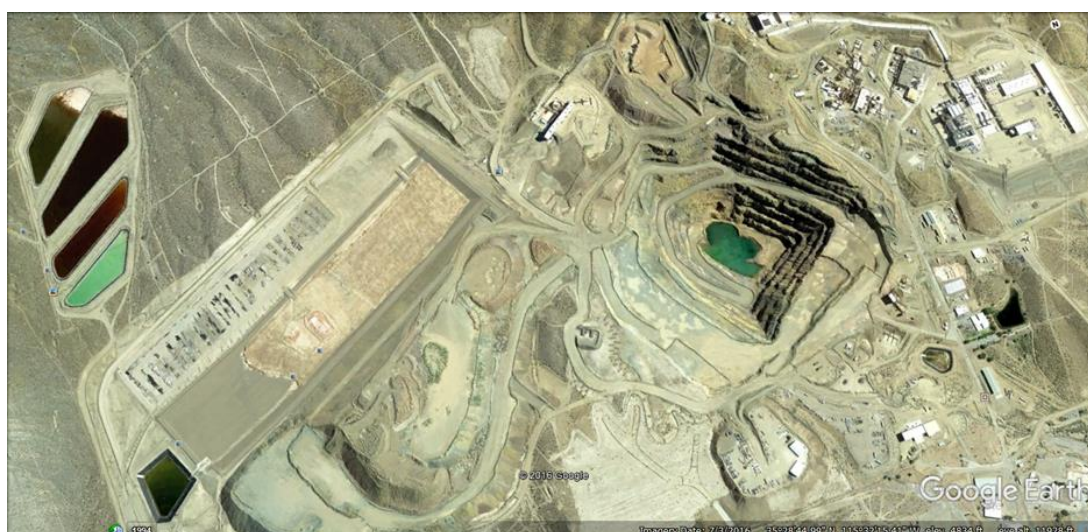
Κάποια κοιτάσματα σιδήρου, περιέχουν REE, και έχουν εκμεταλλευτεί μόνο σε μία περιοχή στο Bayan Obo, στην Κίνα (Εικ. 6). Αποτελεί πλέον την πιο σημαντική και μεγαλύτερη πηγή σπανίων γαιών στον κόσμο (Haxel et al. 2002). Το μέταλλευμα φιλοξενείται μέσα σε δολομίτη και είναι πλούσιο σε ελαφριά στοιχεία των σπανίων γαιών (Yuan et al. 1992). Οι σπάνιες γαίες βρίσκονται κυρίως σε μπααστναζίτη και μοναζίτη αλλά έχουν βρεθεί τουλάχιστον 20 ακόμη ορυκτά που φέρουν REE (Yuan et al. 1992).



Εικ. 6. Κοίτασμα Bayan Obo, Κίνα (Από Google earth).

3.2.2 Η.Π.Α, ανθρακικό κοίτασμα Mountain Pass

Το δεύτερο μεγαλύτερο μετά το Bayan Obo κοίτασμα, είναι το Mountain Pass (Εικ. 7) στο νοτιότερο τμήμα της Καλιφόρνια στα σύνορα με την Νεβάδα (Kanazawa and Kamitani 2006) όπου και υπάρχουν μεταμορφωμένα πετρώματα του προκάμβριου. Είναι μια εισχώρηση σε γρανιτικούς γνεύσιους. Συνδέεται με υπερποτασσικούς αλκαλικούς πλουτωνίτες παρόμοιας ηλικίας, μεγέθους και προσανατολισμού όπως επίσης με ανθρακικές και αλκαλικές φλέβες μέσα σε ζώνη υπερποτασσικών πυριγενών πετρωμάτων τουλάχιστον 130χλμ μήκος. (Castor 1991, Castor and Nason 2004).



Εικ. 7. Κοίτασμα Mountain Pass (από Google earth).

3.2.3 Αυστραλία, Mount Weld

Αποτελεί ένα ανθρακικό κοίτασμα, στο οποίο η επιφάνεια του έχει υποστεί αποσάθρωση (Εικ. 8) και βρίσκεται στο Λάμπερτον, στην δυτική Αυστραλία (Duncan and Willett 1990). Ο σωλήνας διείσδυσης είναι περίπου 3 Km. Δεν εμφανίζονται πολλά ραδιενεργά στοιχεία θορίου και ουρανίου (Kanazawa and Kamitani 2006). Το πλουσιότερο σημείο σε REE είναι το κεντρικό κοίτασμα λανθανίδων, και το κύριο ορυκτό στο οποίο έχουμε την μεγάλη συγκέντρωση σπάνιων γαιών είναι ο μπασναζίτης (Kanazawa and Kamitani 2006).



Εικ.8. Κοίτασμα Mountain Weld (από Google earth).

3.2.4 Αυστραλία, κοιτάσματα απόθεσης

Στις ακτές τις Αυστραλίας συναντώνται κοιτάσματα απόθεσης. Τα κοιτάσματα στην ανατολική ακτή δημιουργήθηκαν τα έντονα κύματα που κυριαρχούν στην περιοχή, τους δυνατούς ανέμους και τον συνδυασμό τους. Αντιθέτως με την δυτική πλευρά, που αποτελείται από παλιό παραλιακές αποθέσεις και τα κύρια κοιτάσματα βρίσκονται 10 με 100 μέτρα πάνω από την στάθμη της θάλασσας. Βασικά ορυκτά είναι ο μοναζίτης και ο ξενοτίμης στα οποία έχουμε και την εμφάνιση των σπάνιων γαιών (Kanazawa and Kamitani 2006, Castor and Hedrick 2006)

3.2.5 Καναδάς

Τα καναδικά αποθέματα, περιέχουν βαριά στοιχεία των σπάνιων γαιών όπως δυσπρόσιο, τέρβιο, και ευρώπιο. Ένα σπάνιο κοιτάσμα αναπτύσσεται στην λίμνη Thor στο βορειοδυτικό μέρος του Καναδά. Η λίμνη αυτή θεωρείται πως περιλαμβάνει ένα από τα μεγαλύτερα αποθέματα σπάνιων γαιών στον κόσμο (Humphries 2012), με μεγάλη προοπτική για παραγωγή βαρέων στοιχείων σπανίων γαιών, HREE.



Εικ. 9. Λίμνη Thor, Καναδάς

4. Εμφάνιση των σπάνιων γαιών σε νερά

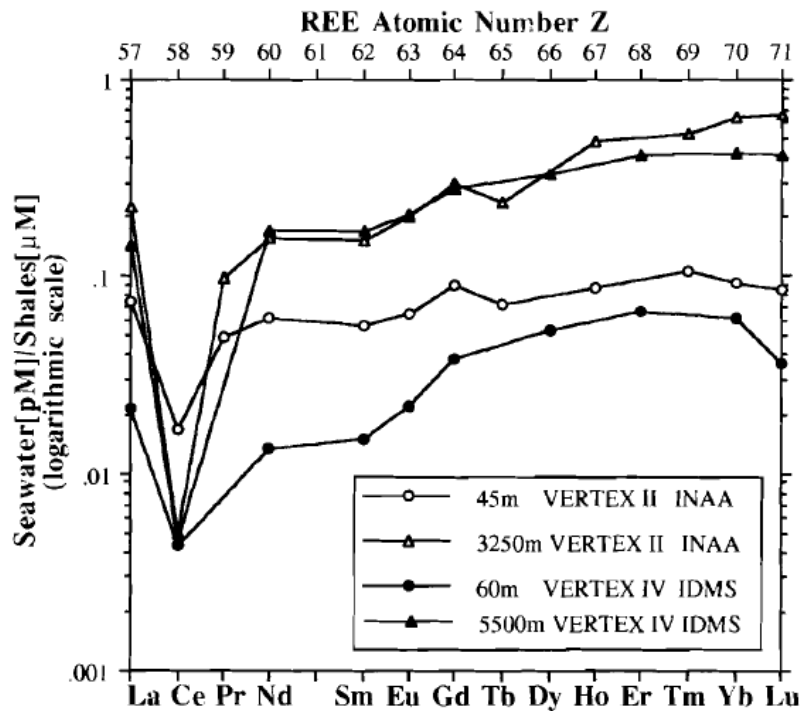
Με βάση ορισμένες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από διάφορους επιστήμονες (Goldstein and Jacobsen 1988, De Baar et al. 1991, Gosselin et al. 1992, Johannesson et al. 1999, Gruau et al. 2004, Tweed et al. 2006, Biddau et al. 2009) σε ποικίλους τύπους επιφανειακών και υπογείων νερών, βγαίνουν συμπεράσματα σχετικά με την εμφάνιση των σπάνιων γαιών στα ύδατα, δηλαδή τα ποσοστά των συγκεντρώσεών τους, και το πώς μεταβάλλονται ανάλογα με τις συνθήκες του κάθε περιβάλλοντος. Μέσω των ερευνών μπορεί να καθιερωθεί ένας υδατικός χαρακτήρας REE ανάλογα με τα αποτελέσματα, τα οποία καθιστούν τις συγκεντρώσεις των REE ικανές να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτες όσον αφορά την γεωχημική σύσταση των υδάτων.

Αναλυτικότερα σε :

4.1 Θαλάσσια Ύδατα

Σε θαλάσσια περιβάλλοντα, παρατηρείται εμπλουτισμός των υδάτων σε στοιχεία των σπάνιων γαιών σε συνάρτηση με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού, La 57 – Lu 71 (De Baar et al. 1991), όπως φαίνεται στο Σχ. 1. Εξαιρέση, αποτελεί το δημήτριο, Ce 58, που εμφανίζει έντονη μείωση, στο θαλασσινό νερό, εξαιτίας της ιδιαίτερης, οξειδωσης που υφίσταται, και μετατρέπεται σε αδιάλυτο οξείδιο του δημητρίου Ce(IV).

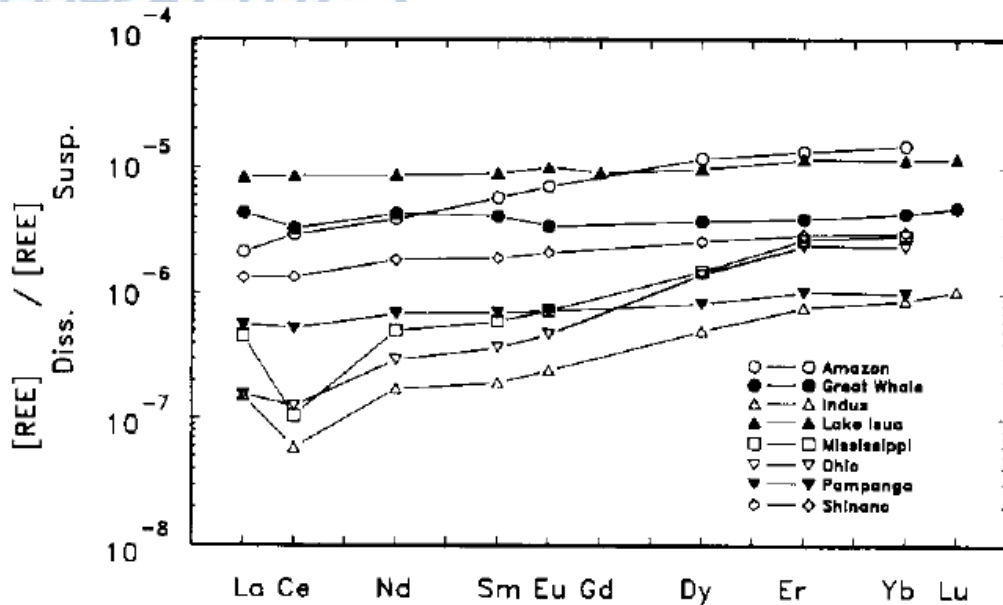
Επίσης, τα στοιχεία λανθάνιο, La, και γαδολίνιο, Gd, φαίνεται πως είναι ελαφρώς αυξημένα και παρεκκλίνουν από την γενική εικόνα αύξησης της συγκέντρωσης με βάση τον ατομικό αριθμό (Σχ. 1). Παρατηρείται μια μικρή μείωση του πρασεοδύμιου αλλά είναι πιθανόν να οφείλεται στην εξομάλυνση των αποτελεσμάτων. Η αντίδραση με βιολογικά σωματίδια, είναι πιθανή όσον αφορά την κατανομή των REE, οι οποίες εμφανίζουν ομοιότητες με θρεπτικές ουσίες και ουσιαστικά ανάμειξη με τον οργανικό γεωχημικό κύκλο (De Baar et al. 1991).



Σχ. 1. Διάγραμμα αφθονίας των στοιχείων των σπάνιων γαιών σε θαλάσσια ύδατα και η εμφανής αύξηση των συγκεντρώσεών τους σε σχέση με τον ατομικό αριθμό (De Baar et al. 1991).

4.2 Ποτάμια Ύδατα

Σύμφωνα με έρευνες σε μεγάλους ποταμούς, Αμαζόνιο, Ινδό, Μισισσιπή, Murray – Darling και Οχάιο έγιναν μετρήσεις για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των σπάνιων γαιών που απορρέουν στους ωκεανούς από τα ποτάμια (Goldstein and Jacobsen 1988). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι κύριοι, μεγάλοι ποταμοί είναι εμπλουτισμένοι με ελαφριά στοιχεία των σπάνιων γαιών (Σχ. 2). Διακρίνεται πως ο Αμαζόνιος, ο Ινδός, ο Μισισσιπής και ο Οχάιο είναι εμπλουτισμένοι σε βαριά στοιχεία, όπως και οι μικρότεροι ποταμοί Παμπάνγκα και Σιμάνο. Όπως διακρίνεται και στο σχήμα 2 είναι χαρακτηριστική η αρνητική ανωμαλία στην συγκέντρωση του δημητρίου, στους Ινδό και Μισισσιπή, δηλαδή σε ποτάμια με υψηλό pH.

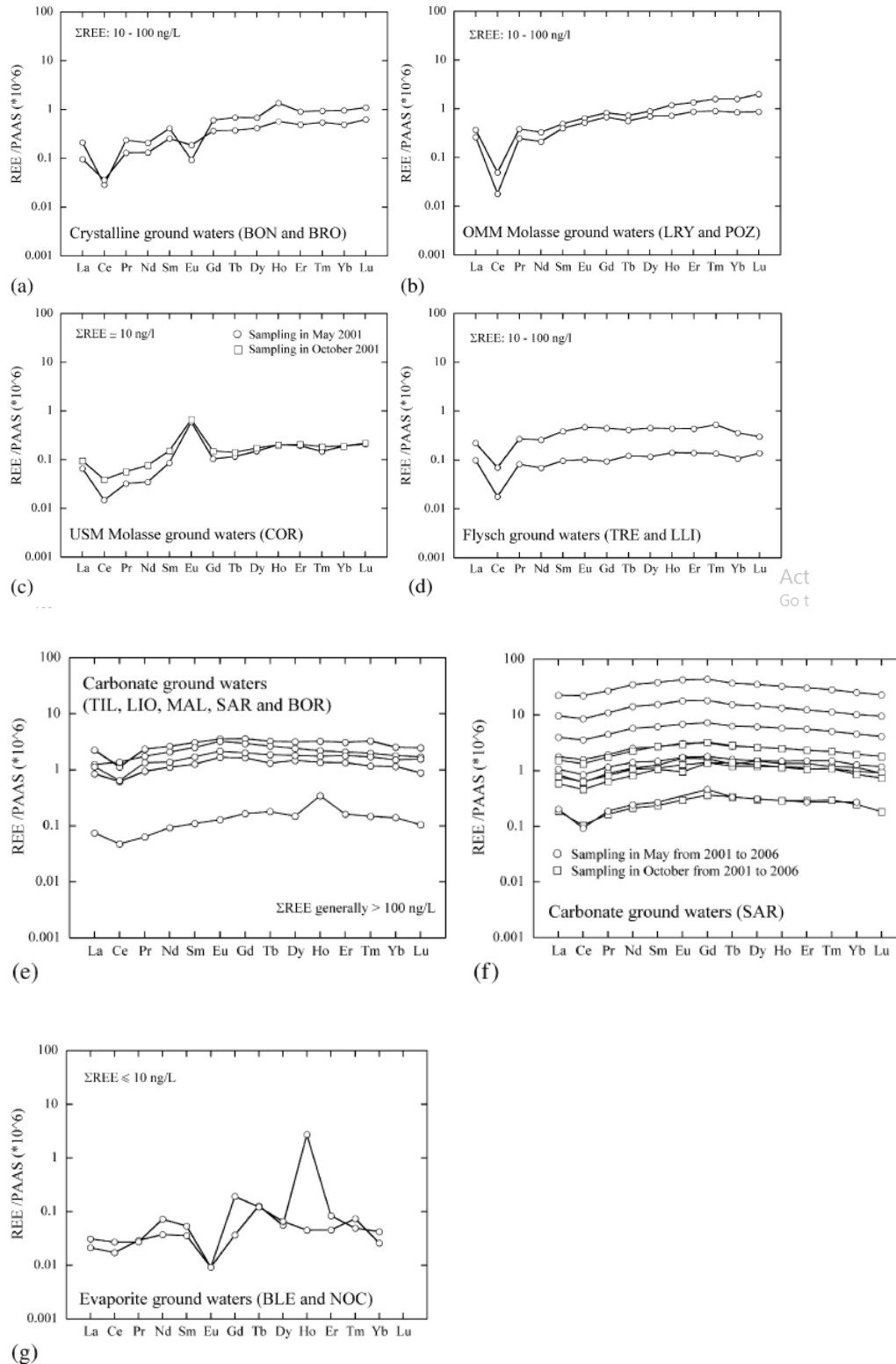


Σχ. 2. Συγκεντρώσεις των REE στους μεγάλους ποταμούς Αμαζόνιο, Ινδό, Μισισσιπή, Οχάιο, στις λίμνες Great Whale και Lake Isua και στους μικρότερους ποταμούς Pampanga και Shimano (Goldstein and Jacobsen 1988).

4.3 Υπόγεια νερά

4.3.1 Αλπικοί υδροφορείς στην Ελβετία

Σε 39 δείγματα υπόγειου νερού, που πάρθηκαν από 14 περιοχές, σε συνθήκες χαμηλής αλλά και έντονης ροής, σε αλπικούς υδροφορείς (Biddau et al. 2009) μέσα σε κρυσταλλικά πετρώματα, μολάσσα, φλύσχη, ανθρακικά και εβαπορίτες στην δυτική Ελβετία, αναγνωρίστηκε μεγάλη ποικιλία σπάνιων γαιών. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις REE παρατηρήθηκαν στα ύδατα που προέρχονται από υδροφορείς σε εβαπορίτες (Σχ. 3g), ενώ οι υψηλότερες σε ανθρακικούς υδροφορείς (Σχ. 3e, f) αν και πρέπει να λάβουμε υπόψη μας πώς τα ύδατα αυτά διαφέρουν όσον αφορά τις υδρογεωλογικές συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκονται. Όσον αφορά τα υπόγεια νερά σε υδροφορείς με μολάσσα (Σχ. 3b, c) και φλύσχη (Σχ. 3d), εκείνα είναι εμπλουτισμένα σε βαριές REE. Χαρακτηριστικές είναι οι αρνητικές ανωμαλίες σε δημήτριο και ευρώπιο στα ύδατα που διαπερνούν κρυσταλλικά πετρώματα (Σχ. 3a), καθώς στους υδροφορείς σε ανθρακικά (Σχ. 3e, f) οι συγκεντρώσεις στα νερά ήταν σχετικά ομαλές και η ένταση της ανωμαλίας του δημητρίου καθορίζεται από τις συγκεντρώσεις σιδήρου (Biddau et al. 2009). Με βάση την έρευνα των Biddau et al. (2009) οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σπάνιων γαιών στα δείγματα υδάτων, μπορούν να προσδιορίσουν τον τύπο των πετρωμάτων του υδροφορέα μέσα από τον οποίον ρέουν.



Σχ. 3. Γραφήματα REE σε μη φιλτραρισμένα υπόγεια ύδατα από τους διάφορους αλπικούς υδροφόρους. Οι συγκεντρώσεις έχουν εξομαλυνθεί στο Post-Archean average Australian Shale (PAAS).

4.3.2 Υδροφορείς σε ρωγματομένους βασάλτες και ιζηματογενή πετρώματα, Αυστραλία

Σε δείγματα από 10 γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Dandenong Ranges, στην Australia, περιοχή που αποτελείται από ιζηματογενείς αποθέσεις του Σιλούριου-Δεβόνιου, καθώς και τριτογενείς ηφαιστειακούς βασάλτες, βρέθηκαν διάφορες ποσότητες REE κατά μήκος των υδροφορέων (Tweed et al. 2006). Σε περιοχές όπου ο εμπλουτισμός του υδροφορέα γίνεται μέσω ιζημάτων παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις REE και το pH παραμένει κάτω από το 6.1. Αντιθέτως, στα σημεία όπου εμπλουτισμός γίνεται μέσα από βασαλτικά πετρώματα, οι συγκεντρώσεις σε στοιχεία σπάνιων γαιών είναι χαμηλές και το pH ποικίλει μεταξύ του 6.1 και 8.6 (Tweed et al. 2006), επομένως οι συγκεντρώσεις των στοιχείων των σπάνιων γαιών στα ύδατα, επηρεάζονται από τα πετρώματα μέσα από τα οποία ρέουν, καθώς και από την τιμή του pH.

4.3.3 Καρστικοί υδροφορείς στην Κρήτη, Ελλάδα

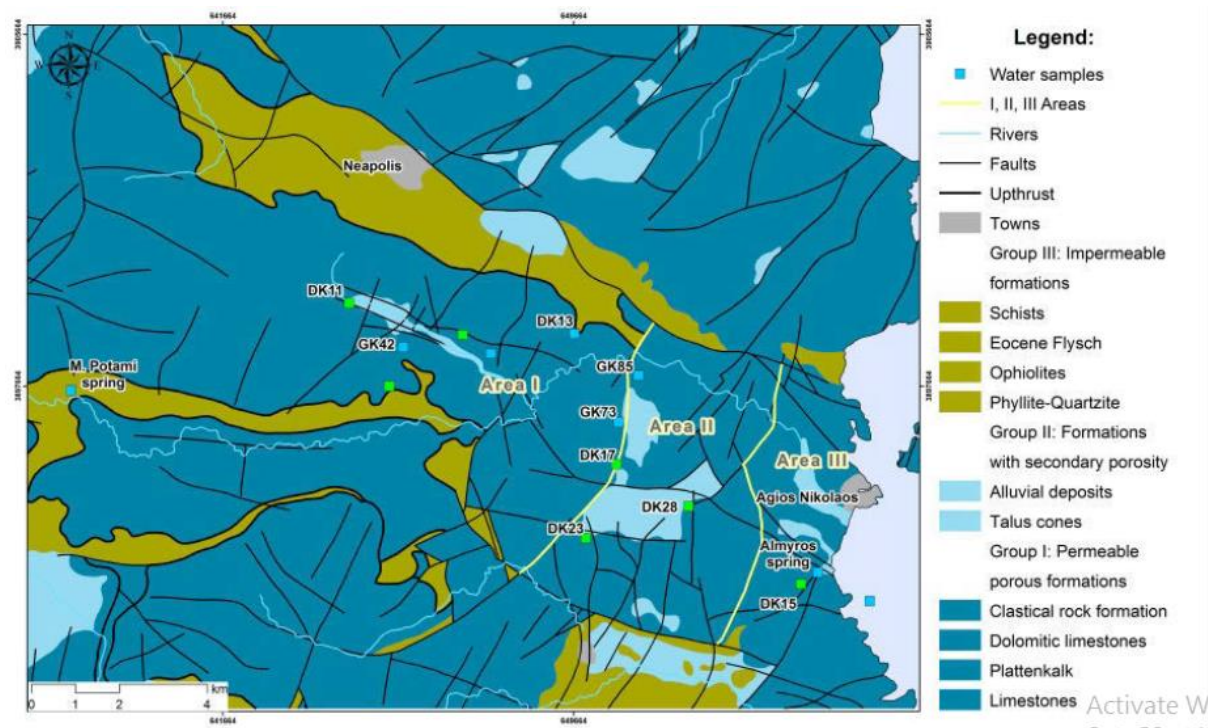
Με βάση την έρευνα των Pitikakis et al. (2011) στην περιοχή Μιράμπελο, Βορειοδυτικά του Λασιθίου στην Κρήτη, βρέθηκαν συγκεντρώσεις σπάνιων γαιών σε καρστικούς υδροφορείς αλλά και στα πετρώματα της περιοχής.

Η περιοχή της έρευνας αποτελείται από 2 διαφορετικές ενότητες πετρωμάτων μεταμορφωμένα και μη. Στα μεταμορφωμένα έχουμε την σειρά των plattenkalk, οι οποίοι κατέχουν το χαμηλότερο γεωτεκτονικό τμήμα και εμφανίζονται ως κρυσταλλωμένα μάρμαρα και ασβεστόλιθοι, και την σειρά φυλλιτών – χαλαζιτών που εμφανίζονται ενδιάμεσα στα plattenkalk και τους ανθρακικούς σχηματισμούς της Τρίπολης, οι οποίοι με την σειρά τους ανήκουν στα μη μεταμορφωμένα. Η ζώνη της Τρίπολης αποτελείται από ασβεστόλιθους, δολομιτικούς ασβεστολίθους και δολομίτες του άνω Τριαδικού που καταλήγουν σε Ηωκαινικό φλύσχη.

Στην εικόνα 10, διακρίνονται οι τρεις περιοχές όπου πραγματοποιήθηκε η μελέτη, και οι τύποι υδάτων με βάση την χημική τους σύσταση :

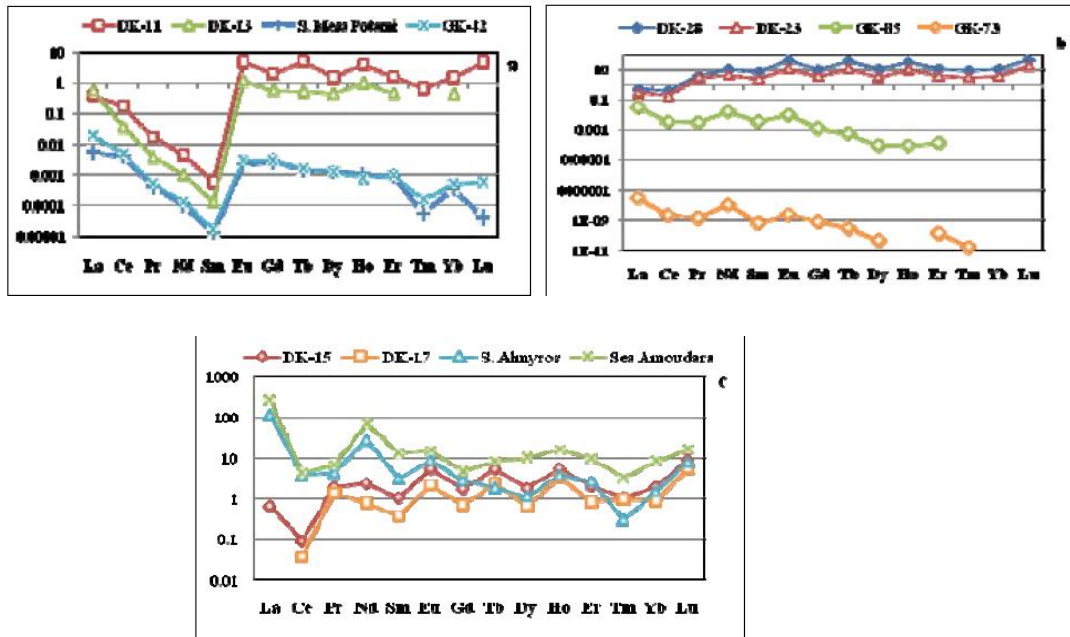
- Περιοχή I : $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3$ και $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ που προέρχονται από την διάλυση των πετρωμάτων του υδροφορέα. Αυτή η περιοχή περιλαμβάνει την περιοχή επαναφόρτισης του υδροφορέα (Λασιθί, Δραση και Σελένα).

- Περιοχή II : $\text{Ca-Na-HCO}_3\text{-Cl-}$ και Na-Ca-Cl-HCO_3 . Ο υδροφορέας σε αυτήν την περιοχή επηρεάζεται από την εισροή του θαλασσινού νερού (Λακωνία).
- Περιοχή III : Na-Cl , τα νερά αντιστοιχούν σε υφάλμυρα νερά, με μεγάλο ποσοστό θαλασσινού νερού (Άγιος Νικόλαος και Αλμυρός) (Pitikakis et al. 2011).



Εικ. 10. Υδρολιθικός χάρτης της περιοχής μελέτης. Pitikakis et al. 2011

Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών στα ύδατα της περιοχής, προέρχονται από την διάλυση της κρυσταλλικής δομής, και των ορυκτών του υδροφορέα μέσα στον οποίο ρέουν. Για την συγκεκριμένη μελέτη με βάση την ανάλυση των στοιχείων των σπάνιων γαιών αποδεικνύεται πως οι REE στα ύδατα ακολουθούν τον ίδιο χαρακτήρα που έχουν και οι REE στα πετρώματα, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα στο σχήμα 4. Χαρακτηριστική είναι η αρνητική ανωμαλία του δημητρίου που διακρίνεται στα διαγράμματα 4b και 4c όπου και αντιπροσωπεύουν τις περιοχές στις οποίες υπάρχει εισροή αλμυρών υδάτων, επομένως υψηλές συνθήκες οξείδωσης του δημητρίου (Pitikakis et al. 2011).



Σχ. 4 συγκεντρώσεις των REE σε εδάφη και ύδατα για τις περιοχές α περιοχή I, b περιοχή II, c περιοχή III

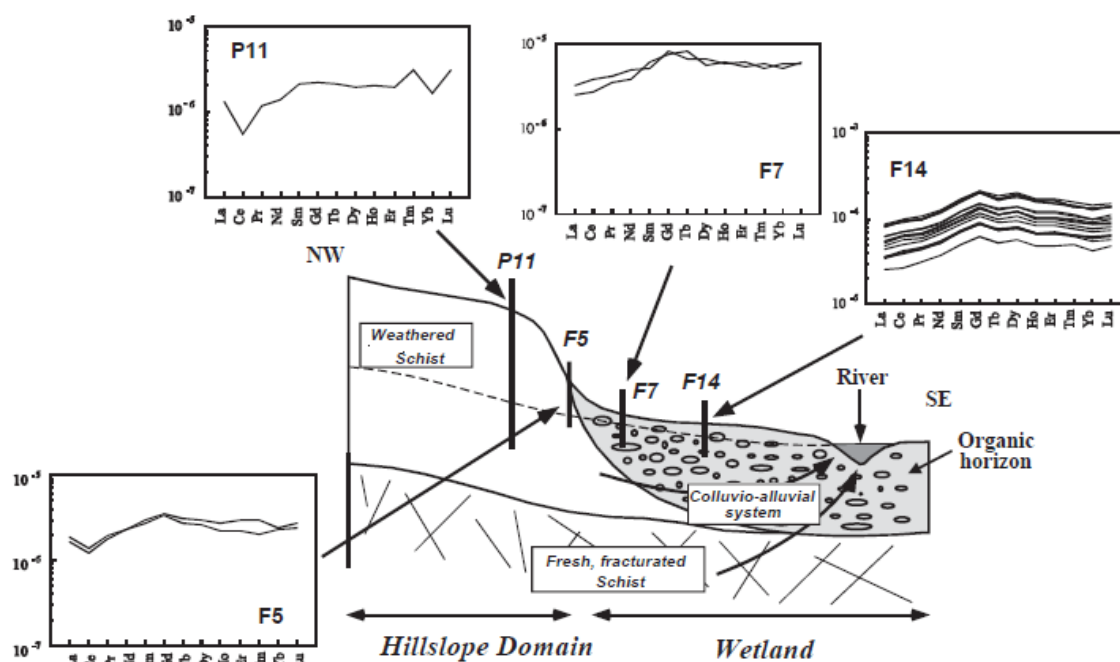
4.4 Υπόγεια νερά σε διάφορες λεκάνες

4.4.1 Ρηχή λεκάνη απορροής, Γαλλία

Στην περιοχή Le Home που ανήκει στην Petit Hermitage Catchment (Gruau et al. 2004) συλλέχθηκαν δείγματα από πηγάδια που βρίσκονταν στη λεκάνη απορροής και έδειξαν τις διαφορές στα νερά με βάση την θέση του υδροφόρου στρώματος, και τις συγκεντρώσεις τους σε στοιχεία των σπάνιων γαιών. Έτσι έχουμε στους υδροφόρους:

- Νερά που ρέουν κάτω από την πλαγιά, είναι φτωχά σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα, και παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις σε REE, καθώς και αρνητικές ανωμαλίες στο δημήτριο (Σχ. 5).
- Υπόγεια νερά κάτω από τον υγρότοπο, κοντά στο δίκτυο του ποταμού, είναι πλούσια σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα, έχουν αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις REE και καθόλου αρνητικές ανωμαλίες στο δημήτριο. Υπάρχει μια έντονη αύξηση των συγκεντρώσεων των σπάνιων γαιών στα ύδατα κατά την διάρκεια της περιόδου χειμώνα – άνοιξη, με μεταβλητές τιμές στον άνθρακα, στο σίδηρο και μαγγάνιο (Σχ. 5).

Βασικό συμπέρασμα είναι πως οι συγκεντρώσεις των υδάτων σε REE οφείλονται κυρίως στην οργανική ύλη, και στην οξειδοαναγωγική κατάσταση του νερού καθώς και στην τοπογραφία της περιοχής και όχι στα πετρώματα τα οποία διαπερνούν (Gruau et al. 2004).



Σχ. 5. Τα προφίλ των δειγμάτων από τα νερά της λεκάνης Le Home (Gruau et al. 2004).

4.4.2 Σε βαθιά λεκάνη στο Τέξας, Αμερική

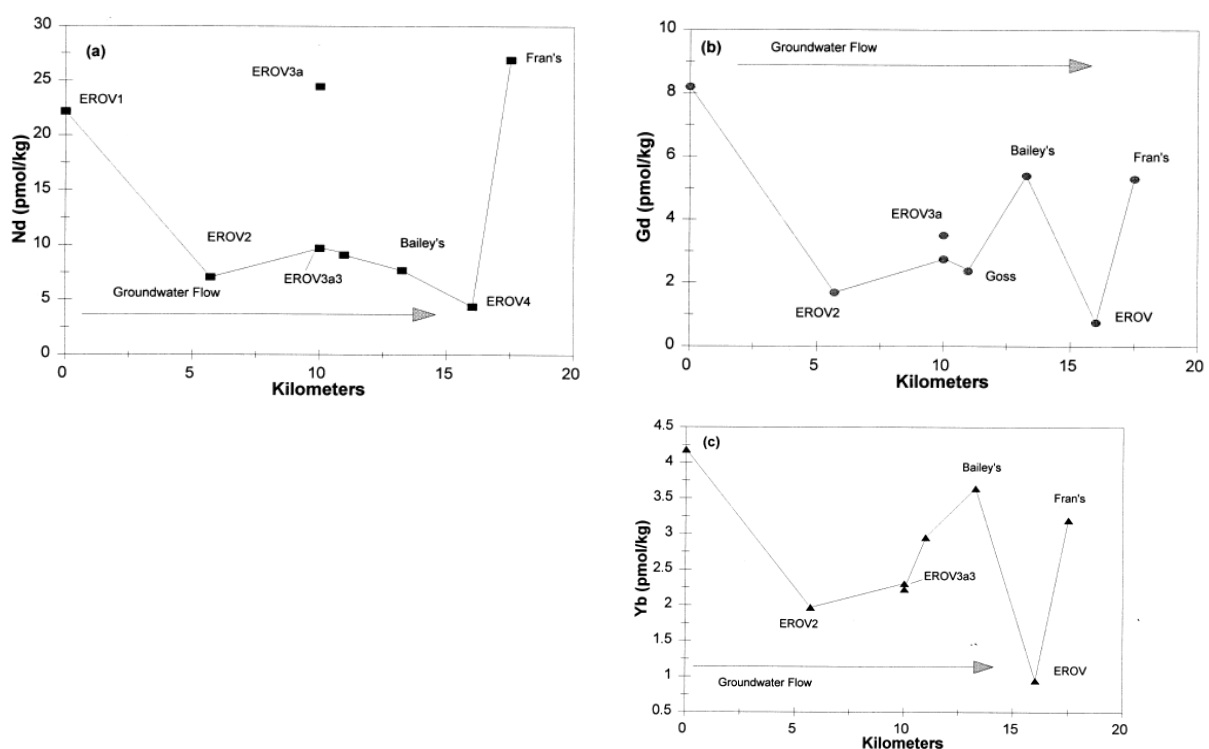
Σε έρευνα που έγινε σε υδροφορέα από μια βαθιά λεκάνη απορροής στο Τέξας (Gosselin et al. 1992) φαίνεται πώς τα ύδατα είναι ήπια εμπλουτισμένα σε στοιχεία των σπάνιων γαιών με πιο υψηλές συγκεντρώσεις σε λουτέτιο και λανθάνιο. Τα δείγματα, που είχαν και τα μεγαλύτερα ποσοστά REE, δείχνουν έντονη αλληλεπίδραση με ανθρακικά πετρώματα. Αυτά κυρίως περιέχουν μεσαία στοιχεία δηλαδή από σαμάριο μέχρι τέρβιο, και είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης με σιδηρομαγνητικά σε ανθρακικά μέταλλα η δευτερεύοντα μέταλλα που βρίσκονται μέσα σε ρωγμές.

Τα επικρατέστερα στοιχεία είναι τα χλωριώδη σύμπλοκα και τα ελεύθερα ιόντα. Ανθρακικά και σουλφίδια είναι σε μικρή ποσότητα, και έχουν μικρή επιρροή στην συμπεριφορά των σπάνιων γαιών.

4.4.3 Σε ρηχό υδροφόρα, σε λεκάνη στην Νεβάδα, Αμερική

Οι συγκεντρώσεις των σπάνιων γαιών μετρήθηκαν σε ένα υπόγειο υδροφόρο σε μια ρηχή λεκάνη, την Oasis Valley, 190 Km βορειοδυτικά από το Τέξας, Νεβάδα (Johannesson et al. 1999). Παρατηρήθηκε πώς τα υπόγεια νερά της Oasis Valley ήταν παρόμοια σε συγκεντρώσεις REE με δείγματα από κοντινούς αλλουβιακούς υδροφόρους (Johannesson et al. 1997a). Χαρακτηριστικό της μελέτης ήταν πως οι συγκεντρώσεις των στοιχείων των σπάνιων γαιών μειώνονται προς την κατεύθυνση ροής του υπογείου νερού (Σχ. 6).

Είναι εμφανές πως τα νερά είναι εμπλουτισμένα σε βαριές REE, παρά σε ελαφριές και οφείλεται στην δημιουργία δυνατών ανθρακικών δεσμών σε συνδυασμό με τον αυξανόμενο ατομικό αριθμό, που οδηγεί στην απορρόφηση των βαριών HREE και αφήνει τις ελαφριές LREE να εμφανιστούν στην επιφάνεια των αλλουβιακών υδροφορέων (Benedict et al. 1997). Οι διαφοροποιήσεις στις τιμές των REE, σε κάποια σημεία της ροής οφείλονται στην προσθήκη υπογείων υδάτων που βρίσκονται σε πιο μεγάλα βάθη, στην επιρροή γεωθερμικών νερών από θερμές πηγές, από σύμπλοκα των στοιχείων, καθώς και από σημεία γεμίματος της λεκάνης.

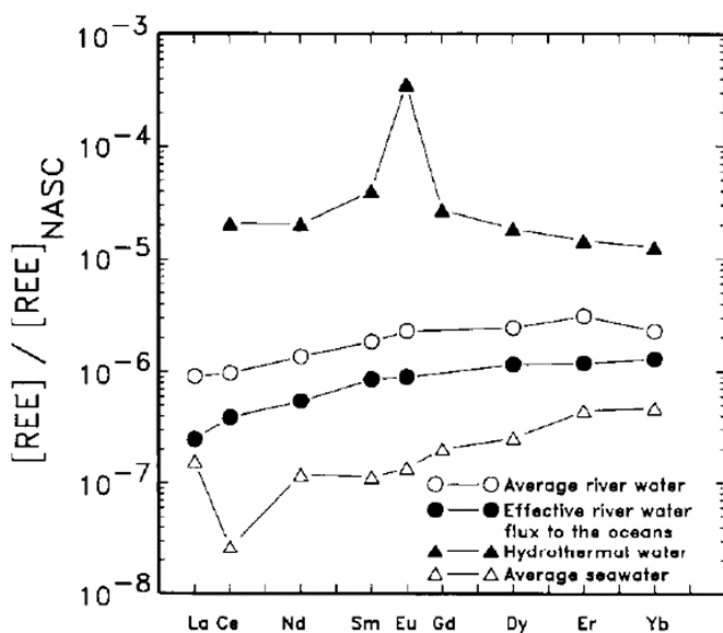


Σχ. 6. Συγκεντρώσεις του νεοδύμιου Nd, γαδολίνιου Gd, υπτέρβιου Yb, μέσα στην υπόγεια ροή σε ρηχούς αλλουβιακούς υδροφορείς στην Oasis Valley, White (1979) και White and Chuma (1987).

Επομένως η μελέτη των συγκεντρώσεων των σπάνιων γαιών σε διάφορους τύπους φυσικών υδάτων, είναι πολύ σημαντική καθώς αναλύει τα ποσοστά των REE στα δείγματα από διάφορους τύπους υδάτων και βοηθάει στην αποκρυπτογράφηση της προέλευσής τους, στον προσδιορισμό του τύπου των πετρωμάτων στα οποία ρέουν, στην δημιουργία ενός γεωχημικού προφίλ για κάθε τύπο ύδατος και προειδοποιεί σε περίπτωση εμφάνισης και μεταφοράς ραδιενεργών στοιχείων στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Η εμφάνιση των σπάνιων γαιών σε ύδατα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως

- το πόσο όξινα είναι τα νερά,
- αν συμβαίνει ανάμειξη με υδροθερμικά ρευστά,
- τι είδους πετρώματα είναι εκείνα μέσα από τα οποία ρέουν τα νερά

Οι παράγοντες αυτοί μεταβάλλονται σε κάθε περιοχή και είναι επόμενο να παρατηρούνται διαφορετικές συγκεντρώσεις σπάνιων γαιών, ανάλογα με το είδος των περιβαλλόντων στα οποία βρίσκονται τα ύδατα, δηλαδή σε λεκάνες, σε υπόγειους υδροφορείς, σε ποτάμια, λίμνες αλλά και σε ωκεανούς (Σχ. 7).



Σχ. 7. Περιεκτικότητα των REE σε ποτάμια ύδατα, σε νερά απορροής στους ωκεανούς, σε υδροθερμικά ύδατα και στο μέσο θαλασσινό νερό. Παρατηρείται η αρνητική ανωμαλία του δημητρίου στις θάλασσες και η θετική ανωμαλία του ευρώπιου στα υδροθερμικά ύδατα, ενώ είναι εμφανής ο εμπλουτισμός των ποταμών σε βαριά στοιχεία σπάνιων γαιών (Goldstein and Jacobsen 1988).

5. Χρησιμότητα των σπάνιων γαιών στην βιομηχανία και στην οικονομία

Όπως αναφέρθηκε και στο 2ο Κεφάλαιο αναλυτικά για κάθε στοιχείο, οι σπάνιες γαίες αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές ομάδες χημικών στοιχείων, όσον αφορά την χρησιμότητά τους σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών (Εικ. 11). Συνοπτικά οι κύριες εφαρμογές τους φαίνονται στον Πίνακα 1. Έχουν μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον σε σχέση με την χρήση τους σε διάφορους τομείς (Castor and Hedrick 2006).

Light Rare Earths (more abundant)	Major End Use	Heavy Rare Earth (less abundant)	Major End Use
Lanthanum	hybrid engines, metal alloys	Terbium	phosphors, permanent magnets
Cerium	auto catalyst, petroleum refining, metal alloys	Dysprosium	permanent magnets, hybrid engines
Praseodymium	magnets	Erbium	phosphors
Neodymium	auto catalyst, petroleum refining, hard drives in laptops, headphones, hybrid engines	Yttrium	red color, fluorescent lamps, ceramics, metal alloy agent
Samarium	magnets	Holmium	glass coloring, lasers
Europium	red color for television and computer screens	Thulium	medical x-ray units
		Lutetium	catalysts in petroleum refining
		Ytterbium	lasers, steel alloys
		Gadolinium	magnets

Πίνακας 1: Κύριες χρήσεις των λανθανιδών. από Humphries 2012 **Source:** DOI, U.S. Geological Survey, Circular 930-N.

Rare Earth – Key Applications



Εικ. 11. Διάφορες χρήσεις των σπάνιων γαιών.

Οι χρήσεις σε γυαλιστικά και κεραμικά είδη αποτελούν την μεγαλύτερη αγορά εμπορευμάτων όπως φαίνεται στο σχήμα 8. Το δημήτριο κάνει την διαφορά ως ένα από τα πολύ σημαντικά στοιχεία εκμετάλλευσης των σπάνιων γαιών, καθώς σημαντικές ποσότητες του χρησιμοποιούνται σε γυάλισμα γυαλιού, σε βιομηχανίες καταλυτών αυτοκινήτων, όπου η κατανάλωση σπάνιων γαιών είναι αρκετά μεγάλη (Εικ.12). Εξαιτίας της αυξανόμενης χρήσης του δημητρίου Ce, σε καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων, αυξήθηκε η παραγωγή των σπάνιων γαιών κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1980 (Ο'Driscoll 1988).

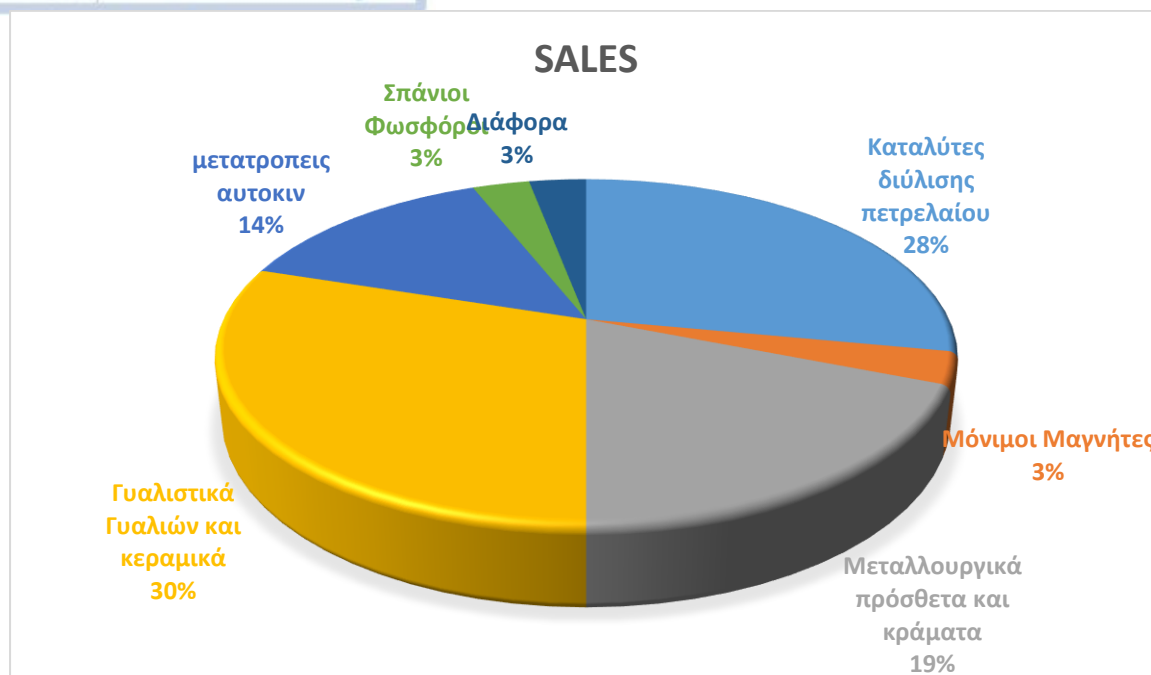


Εικ. 12. Χρήσεις των σπάνιων γαιών σε αυτοκίνητα.

Η χρήση, των πλούσιων σε λανθάνιο μικτών στοιχείων των σπάνιων γαιών σε ρευστούς καταλύτες (FCCs) για την διύλιση πετρελαίου παραμένει επίσης μια σημαντική επένδυση στην αγορά. Αν και αυτή η εφαρμογή αρχικά απορρίφθηκε, στα μέσα της δεκαετίας του 1980, όταν η νομοθεσία υπέβαλε τη χρήση αμόλυβδων καυσίμων, η απόδοση βενζίνης και άλλων ελαφρών προϊόντων μειώθηκε τόσο πολύ, και έτσι η κατανάλωση σπάνιων γαιών που περιείχαν FCC αποκαταστάθηκε (Castor and Hedrick 2006).

Αν και περιλαμβάνει μόνο το 3% της παραγωγής σπάνιων γαιών κατά βάρος (Σχ. 8), η αγορά φωσφόρου είναι ίσως η πιο σημαντική από πλευράς αξίας δολαρίου. Αρχικά τη δεκαετία του 1960, οι κατασκευαστικές εταιρείες έγχρωμων τηλεοράσεων ώθησαν την ζήτηση σε φωσφορικά άλατα των σπανίων γαιών, οι οποίοι είναι υψηλής αξίας με βάση το ύτριο και το ευρώπιο και στην συνέχεια, προστέθηκαν και ενώσεις γαδολινίου και τερβίου. Τελευταία, η

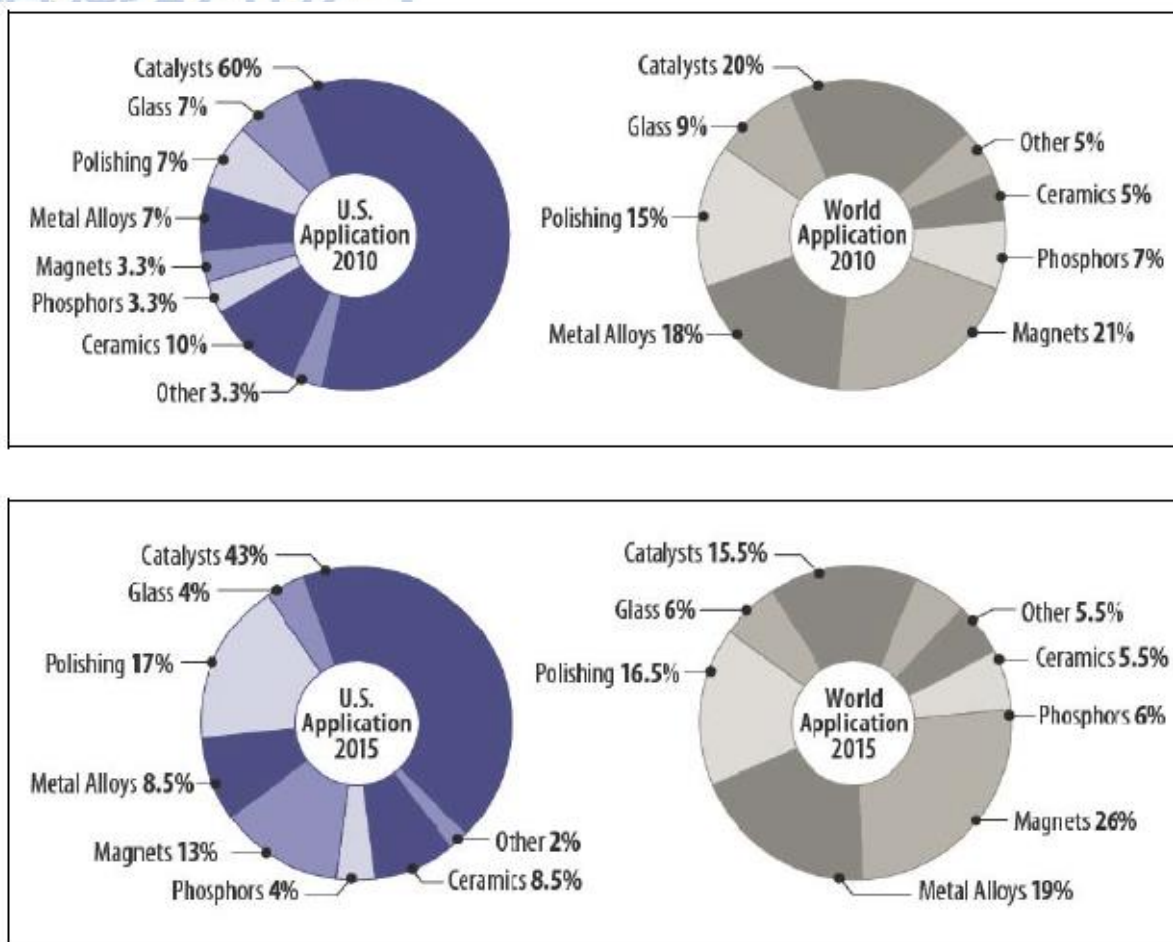
χρήση τους σε τριχρωματικούς φωσφόρους σε φώτα φθορισμού, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση στην παραγωγή τους (Castor and Hedrick 2006).



Σχ. 8. Γενική εικόνα της αγοράς REE κατά βάρος το 2003 (Castor and Hedrick 2006).

Οι προτεινόμενοι νέοι τρόποι αξιοποίησης των σπάνιων γαιών, έχουν αυξήσει την γνώση σχετικά με τα πιθανά κέρδη που θα υπάρξουν σε πρώτες ύλες REE (Castor and Hedrick 2006). Η παγκόσμια ζήτηση για REE υπολογίζεται σε 136,100 τόνους το 2010 με παραγωγή 133,600 τόνους κάθε χρόνο (U.S. Geological Survey, USGS, Mineral Commodity Summaries, January 2011)

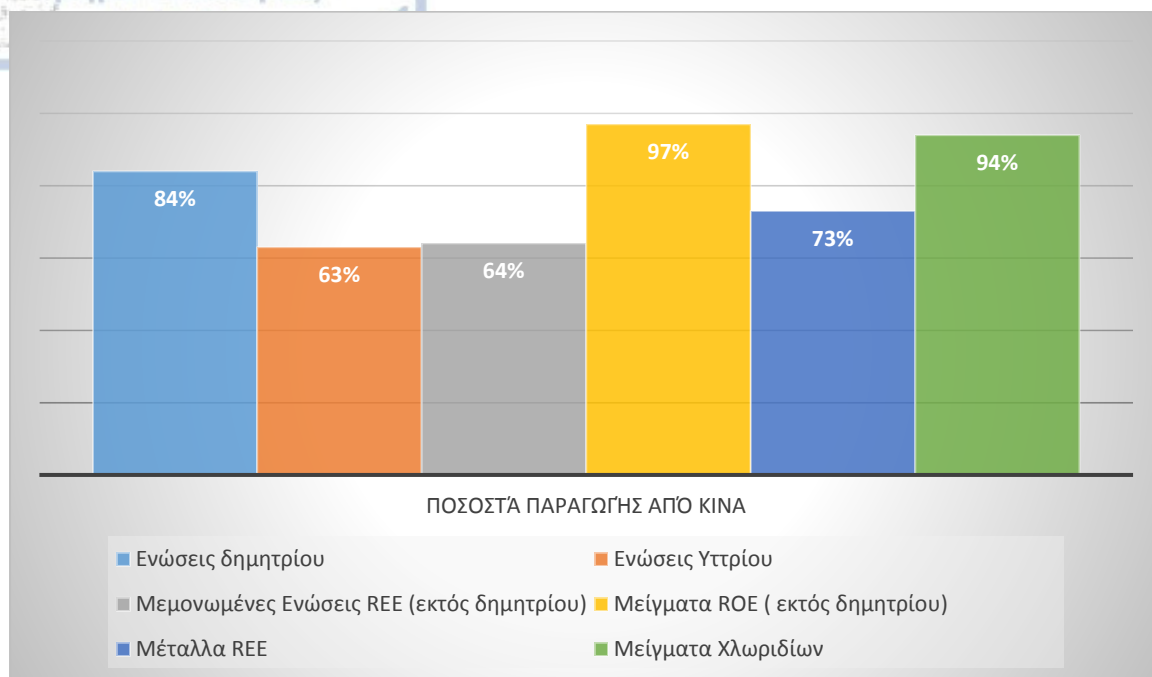
Όπως αυξάνεται η ζήτηση σε παγκόσμιο επίπεδο, έτσι και στις Η.Π.Α η ζήτηση σε σπάνιες γαίες αναμένεται να αυξηθεί, με βάση το DOI/USGS Minerals Yearbook, Volume 1, 2007. Η ζήτηση σε μαγνήτες αναμένεται να αυξηθεί κατά 10% - 16% κάθε χρόνο και με 6%-8% η ζήτηση σε καταλύτες αυτοκινήτων και καταλύτες διύλισης πετρελαίου. Επίσης αύξηση αναμένεται και σε σπάνιες γαίες που χρησιμοποιούνται σε επίπεδες οθόνες, σε υβριδικές μηχανές, στην άμυνα και σε μηχανήματα στην ιατρική (Humphries 2012). Στην εικόνα 13 φαίνεται η ζήτηση σε REE το 2010 και η εκτίμησή της για το έτος 2015.



Εικ. 13. Ποσοστά ζήτησης των REE στην αγορά, για της Η.Π.Α και σε όλο τον κόσμο , το 2010 και η εκτίμηση της το 2015. Από Humphries 2012 . (Source: IMCOA, 2011 Note: Figure created by CRS)

Η κύρια πηγή των σπάνιων γαιών είναι η Κίνα, με μικρότερες διαθέσιμες ποσότητες στην Ινδία, το Καζακστάν, το Κιργιστάν, τη Μαλαισία, τη Ρωσία, την Ταϊλάνδη και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Εξευγενισμένα προϊόντα σπάνιων γαιών, συμπεριλαμβανομένων των ενώσεων, των μετάλλων και των κραμάτων, παράγονται κυρίως στην Κίνα και τη Γαλλία (Castor and Hedrick 2006).

Οι εισαγωγές στις ΗΠΑ βασίστηκαν κυρίως στην Κίνα το 2003, με το 75% των εισαγωγών κατά βάρος. Η Γαλλία, με 10%, ήταν η επόμενη μεγαλύτερη πηγή εισαγωγών των ΗΠΑ (έπεσε από 30% το 2000) και η Ιαπωνία ήταν η τρίτη, με 4%. Η Γαλλία και η Ιαπωνία, ωστόσο, δεν εξορύσσουν REEs και προμηθεύονται το μεγαλύτερο μέρος των REE από την Κίνα. Ως εκ τούτου, το ποσό των κινεζικών REEs που οι ΗΠΑ πράγματι εισήγαγαν το 2003 ήταν πιθανώς 89%. Στο σχήμα 9 παρατηρούνται τα μεγάλα ποσοστά των προϊόντων REE που εξήγαγε η Κίνα το 2003.



Σχ. 9. Ποσοστά των σπάνιων γαιών που αποστάλθηκαν από την Κίνα το 2003 (Castor and Hedrick 2006).

Η Γαλλία και η Ιαπωνία, που δεν διαθέτουν εσωτερικές πηγές πρώτης ύλης REE, είναι σημαντικοί παραγωγοί επεξεργασμένων προϊόντων REE, εξάγοντας περίπου 20 εκατομμύρια δολάρια και 15 εκατομμύρια δολάρια αξίας REE ενώσεων και μετάλλων στις Ηνωμένες Πολιτείες το 2003 (Castor and Hedrick 2006).

Η Κίνα ήταν η κυριότερη πηγή υλικών για όλες τις κατηγορίες εισαγωγών σπάνιων γαιών. Στα μέσα της δεκαετίας του 1980 οι εξαγωγές στις ΗΠΑ παρουσίαζαν μια πολύ διαφορετική διανομή σε χαμηλότερες ποσότητες λόγω της υψηλής παραγωγής REE από το Mountain Pass. Η συγκέντρωση της παραγωγής στο Mountain Pass έπαυε το 2001, όταν το ορυχείο και ο μύλος τέθηκαν σε κατάσταση αναμονής. Ωστόσο έχει διαθέσιμα αποθέματα βασταζίτη και ορισμένων ενδιάμεσων ενώσεων REE (Castor and Hedrick 2006).

Αν και η παραγωγή πρώτων υλών REE κυριαρχείται από μία χώρα, οι παγκόσμιες αγορές REE βασικών προϊόντων είναι πολύπλοκες λόγω της ποικιλίας των μεταλλευμάτων και των βασικών προϊόντων. Επίσης, οι εγκαταστάσεις διαχωρισμού REE βρίσκονται σε διάφορες χώρες που εισάγουν το σύνολο των φυτικών πρώτων υλών τους, πράγμα που σημαίνει ότι τα προϊόντα REE υψηλής καθαρότητας μπορούν να μεταφερθούν πίσω στις χώρες που παρήγαγαν αρχικά την πρώτη ύλη REE (Castor and Hedrick 2006).

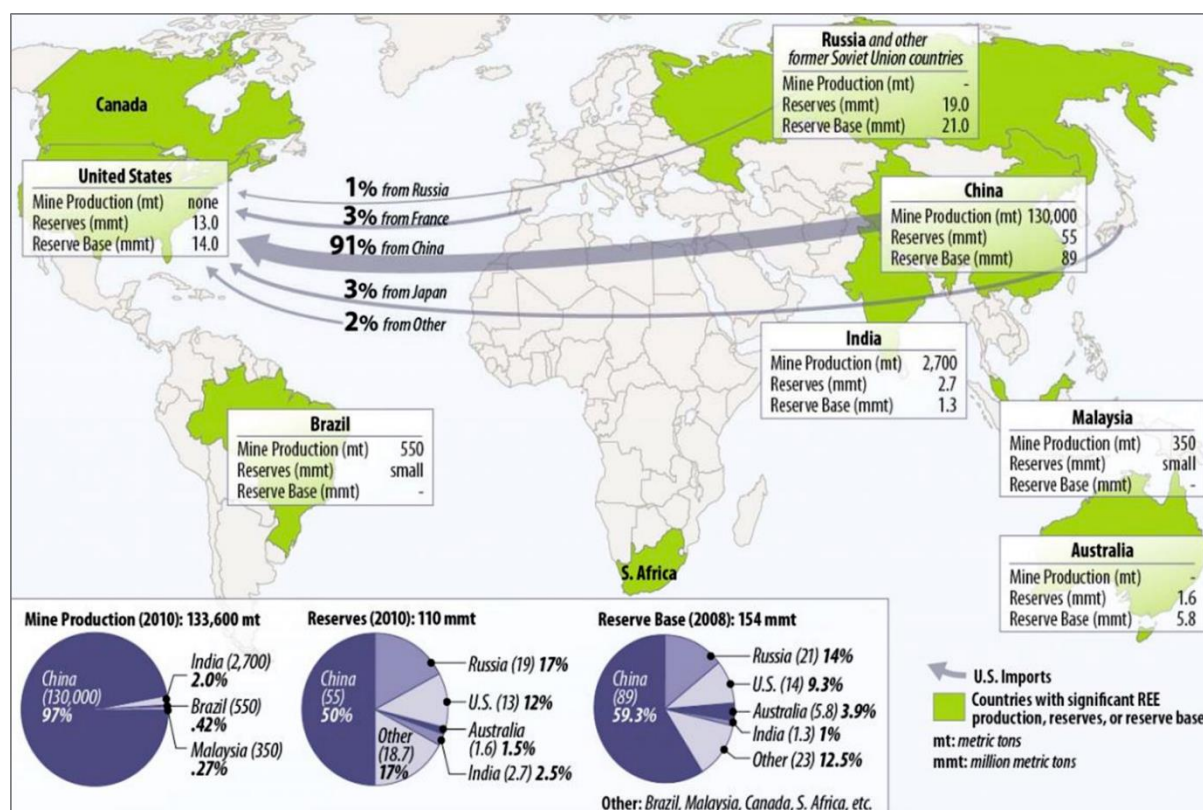
Δεκαέξι ευρωπαϊκές χώρες πραγματοποιούσαν εξαγωγές προϊόντων REE στις Ηνωμένες Πολιτείες το 2003: Αυστρία, Βέλγιο, Εσθονία, Γαλλία, Γερμανία, Ουγγαρία, Ιρλανδία, Ιταλία, Λιχτενστάιν, Κάτω Χώρες, Νορβηγία, Ρωσία, Ισπανία, Σουηδία, Ελβετία και Ηνωμένο Βασίλειο (Castor and Hedrick 2006).

Τουλάχιστον 20 εταιρείες στην Ιαπωνία παράγουν αγαθά REE που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες χάλυβα, αυτοκινήτων και ηλεκτρονικών ειδών της χώρας, επίσης οι Ιάπωνες παραγωγοί REE χρησιμοποίησαν αυξανόμενες ποσότητες κινεζικών ακατέργαστων και καθαρισμένων υλικών REE για τη βιομηχανία τους (Castor and Hedrick 2006).

Η Κίνα ουσιαστικά αποτελεί μονοπώλιο όσον αφορά την παραγωγή REE σε παγκόσμιο επίπεδο (Εικ. 14). Βέβαια υπάρχουν αποθέματα σε όλο τον κόσμο, και η Κίνα κρατά το 50% αυτών, ενώ οι Η.Π.Α το 13% σύμφωνα με USGS Mineral Commodity Summaries, January 2011 (Πιν. 2). Αποθέματα υπάρχουν και στην Αυστραλία, Βραζιλία, Ινδία, Ρωσία, Νότια Αφρική, Μαλαισία και Μαλάουι (Humphries 2012).

Country	Mine Production (metric tons)	% of total	Reserves (million metric tons)	% of total	Reserve Base ^a (million metric tons)	% of total
United States	none		13.0	13	14.0	9.3
China	130,000	97.3	55.0	50	89.0	59.3
Russia			19.0	17	21.0	14
(and other former Soviet Union countries)						
Australia			1.6	1.5	5.8	3.9
India	2,700	2	3.1	2.8	1.3	1
Brazil	550	0.42	Small			
Malaysia	350	0.27	Small			
Other	NA		22.0	20	23	12.5
Total	133,600		110.0		154	

Πίν. 2. Παραγωγή των σπάνιων γαιών και αποθέματα σε παγκόσμια κλίμακα. Από Humphries, 2012 (Source: U.S. Department of the Interior, Mineral Commodity Summaries, USGS, 2010).



Εικ. 14. Σπάνιες γαίες ανά τον κόσμο, περιοχές με αποθέματα και εξαγωγές στις Η.Π.Α. το 2011 από U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2008-2011 (Figure created by CRS).

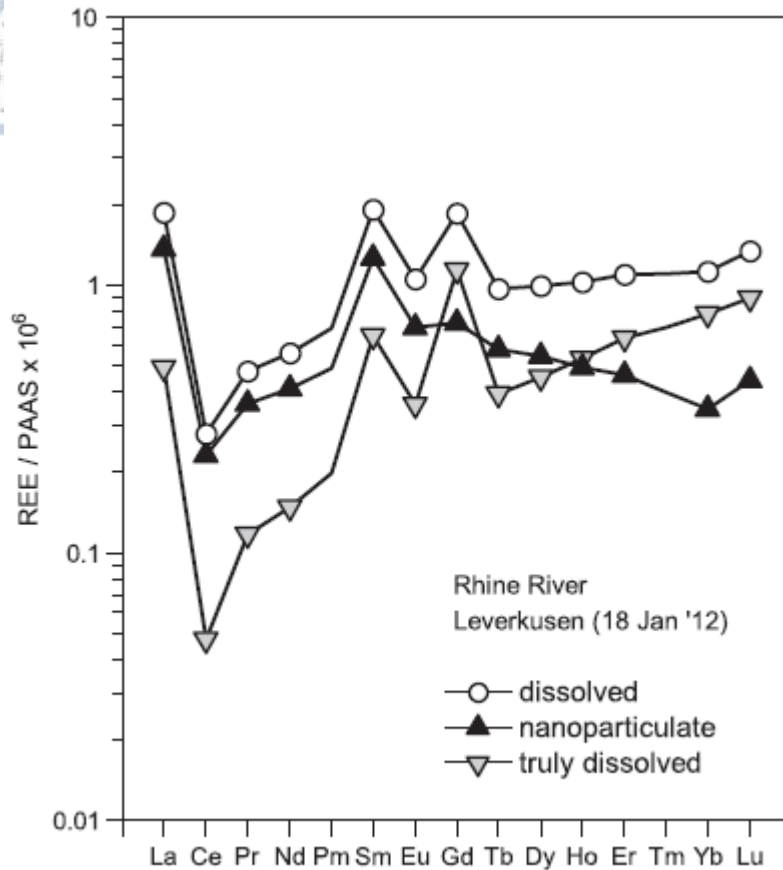


6. Επιπτώσεις της χρήσης των σπάνιων γαιών στο περιβάλλον και την υγεία

Η χρήση των σπάνιων γαιών σε τόσες πολλές εφαρμογές, μπορεί να αποδειχθεί αρκετά επικίνδυνη, καθώς γίνεται έκθεση των οικοσυστημάτων σε REE, οι οποίες μπορεί να περιέχουν ραδιενεργά στοιχεία, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλές φορές αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στους ανθρώπους. Μετά την εξόρυξη των σπάνιων γαιών και κατά την διάρκεια της χρήσης τους σε σταθμούς ηλεκτρικής παραγωγής με πετρέλαιο, η απόρριψή τους γίνεται στα ύδατα και στον αέρα (Kulaksiz and Bau 2013). Τα μεταλλεύματα που περιέχουν σπάνιες γαίες, όπως άλλωστε και τα προϊόντα, αλλά φυσικά και τα απορρίμματα που δεν χρησιμεύουν είναι από φύση τους ραδιενεργά διότι περιέχουν θόριο, που είναι συστατικό του μοναζίτη, βασικό ορυκτό στο οποίο συναντώνται σπάνιες γαίες. Η χρήση τους σε λιπάσματα και ο εμπλουτισμός των εδαφών από περιττώματα ζώων τα οποία τρέφονται με συμπληρώματα REE μπορεί να οδηγήσει στην συσσώρευσή τους σε γεωργικά εδάφη.

Η πρώτη αναφορά σε ανθρωπογενές REE σε φυσικά ύδατα, έγινε στην αρχή της δεκαετίας του 90' (Bau and Dulski 1996) όταν βρέθηκαν αφύσικα υψηλές συγκεντρώσεις γαδολινίου σε ποτάμια στην Γερμανία. Το ανθρωπογενές γαδολίνιο (Gd), προέρχεται κυρίως από μηχανήματα που χρησιμοποιούνται στην ιατρική, σε διάφορους τομείς, κυρίως σε νοσοκομεία, και εισέρχεται στα επιφανειακά νερά μέσω των αποβλήτων από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Έτσι από την στιγμή που έγινε η αναφορά για την εμφάνιση σε ύδατα, οι συγκεντρώσεις γαδολινίου ανιχνεύθηκαν σε παγκόσμια κλίμακα σε ποτάμια, εκβολές ποταμών, παράκτια ύδατα, υπόγεια ύδατα αλλά και σε πόσιμο νερό (Bau and Dulski 1996, Bau et al. 2006, Elbaz-Poulichet et al. 2002, Kulaksiz and Bau 2007, Petelet-Giraud et al. 2009, Zhu et al. 2004, 2005).

Η μελέτη στον ποταμό Ρήνο κατέγραψε εκτός του γαδολινίου, σημαντική μόλυνση από το στοιχείο σαμάριο (Kulaksiz and Bau 2013) που πρωτοεμφανίστηκε το 2010- 2011, και από το σχήμα 10 φαίνεται σε παρόμοια συγκέντρωση με το λανθάνιο, που σημαίνει πως οι υψηλές τους συγκεντρώσεις προέρχονται από την ίδια μονάδα παραγωγής καταλυτών για διύλιση πετρελαίου κοντά στο Worms (Γερμανία). Και τα δύο στοιχεία, μαζί και με το γαδολίνιο, είναι δυνατόν να εντοπιστούν από τον Μέσο και Κάτω Ρήνο μέχρι και την Ολλανδία. (Kulaksiz and Bau 2011). Θεωρείται πως ο ποταμός Ρήνος μεταφέρει κάθε χρόνο περίπου 330–5700 kg ανθρωπογενούς λανθανίου, 146–584 kg ανθρωπογενούς σαμαρίου και 329–73 kg ανθρωπογενούς γαδολινίου προς την Βόρεια Θάλασσα (Kulaksiz and Bau 2013).



Σχ. 10. Συγκεντρώσεις των στοιχείων των REE στον ποταμό Ρήνο και οι εμφανείς ανωμαλίες στις συγκεντρώσεις του λανθάνιου, samáriου και γαδολίνιου (Kulaksız and Bau 2013).

6.1 Οικοτοξικολογικές επιδράσεις

Γενικά γνωρίζουμε λίγα πράγματα για τη βιοσυσσωμάτωση και την τοξικότητα των REE σε σύγκριση με τα βαρέα μέταλλα όπως το κάδμιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος ή ο υδράργυρος. Το οικοτοξικολογικό προφίλ των REE είναι παρόμοιο με αυτό των βασικών μετάλλων, τα οποία έχουν διεγερτικές επιδράσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις και είναι ολοένα και πιο τοξικές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό το φαινόμενο, που παρατηρείται στην χερσαία και υδρόβια χλωρίδα και πανίδα, εξηγεί τα αποτελέσματα που δείχνουν την ανάπτυξη στοιχείων REE. Ωστόσο, μέχρι στιγμής δεν αποδίδεται ουσιαστικός ρόλος των REE σε ανθρώπους, ζώα ή φυτά. Σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις έκθεσης, οι REEs είναι κυρίως τοξικές επειδή διαταράσσουν τις βιολογικές διεργασίες με την εκτόπισή τους από το ασβέστιο λόγω του ίδιου μεγέθους τους ή λόγω της υψηλής συγγένειας τους για τις ομάδες φωσφορικών των βιολογικών μακρομορίων. Αυτό έχει παρατηρηθεί σε μια ευρεία ποικιλία οργανισμών, γεγονός που υποδηλώνει ότι αυτοί οι μηχανισμοί δεν είναι συγκεκριμένοι.

Το γεγονός ότι οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε λιπάσματα, έχει ως αποτέλεσμα να έχουν γίνει περισσότερες μελέτες σε εδαφικούς οργανισμούς και φυτά όσον αφορά τη πρόσληψή των REE, την συσσώρευση τους και τις πιθανές συνέπειες, παρά στους υδρόβιους οργανισμούς. Ορισμένοι μικροοργανισμοί εδάφους μπορούν εύκολα να απορροφήσουν ιόντα των σπάνιων γαιών. Σε υψηλές συγκεντρώσεις REE η οικολογική δομή των μικροοργανισμών στο έδαφος μπορεί να αλλάξει, αν και οι επιπτώσεις είναι μικρότερες από εκείνες των βαριών μετάλλων. Η μεταβίβαση των στοιχείων των σπάνιων γαιών από το έδαφος σε φυτά θεωρείται αδύναμη αλλά τα αποτελέσματα είναι αμφιλεγόμενα, υποδεικνύοντας ότι η συσσώρευση στα φυτά ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο εφαρμογής.

Έχει γίνει αναφορά για παθολογικές επιπτώσεις στο νεφρό και στο συκώτι αρουραίων που εκτέθηκαν σε νιτρικό σαμάριο και έδειξαν προβλήματα στην μνήμη όταν εκτέθηκαν σε χαμηλές και μέτριες συγκεντρώσεις (Weilin et al. 2006a, 2006b). Σε συγκεντρώσεις λανθανίου των 20 mg/kg παρατηρήθηκε καταστροφή του συκωτιού σε αρουραίους (Chen et al., 2003) και σε συγκεντρώσεις 1.39 mg/kg προβλήματα ανάπτυξης και αναπαραγωγής σε σκουλήκια (Zhang et al. 2010). Επίσης ανιχνεύθηκε η βιοσυσσώρευση των ελαφριών στοιχείων των σπάνιων γαιών (LREE) σε κυπρίνους (Hao et al. 1996).

Τα στοιχεία των REE μοιράζονται κοινούς μηχανισμούς δράσης και συχνά υποκαθιστούν το ένα το άλλο. Ως εκ τούτου, δεν είναι ακόμη σαφές εάν τα REE πρέπει να αξιολογούνται ως ομάδα (όπως τα PCB) ή μεμονωμένα στην αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου.

6.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Βέβαια πέρα από την μόλυνση των οικοσυστημάτων και των διάφορων οργανισμών, η μόλυνση λόγω της χρήσης των σπάνιων γαιών έχει και αντίκτυπο στους ανθρώπινους οργανισμούς. Τρία είναι κυρίως τα στοιχεία που είναι επικίνδυνα για την υγεία: δημήτριο, λανθάνιο και γαδολίνιο. Λίγες είναι οι μελέτες και οι αναφορές που απευθύνονται στην μόλυνση της υγείας των ανθρώπων, και οι περισσότερες αναφέρονται σε μολύνσεις από το δημήτριο και το λανθάνιο. Δύο μελέτες που έγιναν, με βιολογική παρακολούθηση στο δέρμα της κεφαλής 71 παιδιών κι 62 από τις μητέρες τους, άτομα τα οποία βρίσκονταν κοντά σε περιοχή ορυχείου στην Κίνα, βρήκαν μεγάλη συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του δημητρίου και της απόστασης από το ορυχείο (Peng et al. 2003, Tong et al. 2004). Σε εργάτες που ήταν εκτεθειμένοι σε REE παρατηρήθηκαν ασθένειες πνευμοκονίασης και προβλήματα στους πνεύμονες (Sabbioni et al. 1982, Waring and Watling 1990, Gong 1996). Ασθενείς



διαγνώστηκαν με νεφρική συστηματική ίνωση, εφ' όσον είχαν εκτεθεί σε ακτίνες στις οποίες χρησιμοποιείται γαδολίνιο (Thomsen 2006, Bernstein et al. 2012, Chang et al. 2013).

Ο συνεχής αυξανόμενος αριθμός των εφαρμογών στις οποίες χρησιμοποιούνται οι σπάνιες γαίες θα οδηγήσει σε εμφάνιση ακόμη περισσότερων ανθρωπογενών στοιχείων REE στα οικοσυστήματα στο κοντινό μέλλον. Θα ήταν πρόπον να αυξηθούν οι έλεγχοι και οι μελέτες για οποιαδήποτε πιθανότητα τοξικότητας από τις REE σε διάφορα περιβάλλοντα, υδάτινα και χερσαία.

7. Συμπεράσματα

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία, και έχοντας μελετήσει διεξοδικά τις έρευνες που προαναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια συμπεραίνουμε πως δικαίως γίνεται τόσος λόγος και μελέτη πάνω στις σπάνιες γαίες. Εμφανίζουν μια πληθώρα χρήσεων, σε διάφορους τομείς, και είναι αναγκαίες σε πολλές εφαρμογές που μπορούν να υλοποιηθούν μόνο με αυτές. Η εμπορική τους σημασία φαίνεται πως αναπτύσσεται συνεχώς, και το μέλλον για την χρησιμότητα των σπάνιων γαιών είναι αρκετά ελπιδοφόρο, καθώς είναι απαραίτητες σε εφαρμογές που συνεχώς εξελίσσονται και είναι σίγουρο πως αποτελούν σημαντικό κομμάτι του μέλλοντος. Η ζήτηση των σπάνιων γαιών ολοένα και θα αυξάνεται, επομένως οι περαιτέρω έρευνες και έλεγχοι πάνω σε αυτές είναι απαραίτητοι για την ομαλή και ασφαλή εκμετάλλευσή τους από τους ανθρώπους, καθώς πρέπει να αναγνωρισθεί και η πιθανή ρύπανση των οικοσυστημάτων με την υπερβολική και αλόγιστη χρήση τους.

Όσον αφορά την συγκέντρωση των σπάνιων γαιών σε διάφορους τύπους υδάτων, υπάρχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, διότι είναι εφικτό οι REE να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες σε ένα υδατικό περιβάλλον, να δημιουργηθεί έτσι ένα υδατικό προφίλ που θα ομαδοποιήσει τους διάφορους τύπους υδάτων, με βάση τα ποσοστά REE που περιέχουν. Βασική είναι και η σύσταση των σχηματισμών μέσα από τους οποίους ρέουν τα διάφορα ύδατα. Έτσι είναι πολύ πιο εύκολο να αναγνωρίσουμε ένα τύπο πετρώματος στο οποίο είναι δύσκολη πρόσβαση, και ουσιαστικά με την ανάλυση των υδάτων και την μελέτη των σπάνιων γαιών μπορούμε να έχουμε μια πλήρη εικόνα του σχηματισμού εύκολα. Θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλοι οι παράγοντες που οδηγούν στην δημιουργία αυτού του χαρακτηριστικού προφίλ με αποτέλεσμα την ουσιαστική αναγνώριση των σχηματισμών μόνο από τις συγκεντρώσεις σε REE των υδάτων που το διαπερνάνε.

Όμως, τα στοιχεία με τα οποία εκπονήθηκε αυτή η εργασία αποτελούν ένα τμήμα, των εκατοντάδων ερευνών που αφορούν την μελέτη των υδάτων και τις σπάνιες γαίες σε αυτά, και η έρευνα απέχει πολύ από το να είναι πλήρης. Έτσι είναι εφικτό να καταγραφούν μοντέλα που να περιγράφουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων των σπάνιων γαιών στα ύδατα, αλλά ακόμη δεν μπορούν να είναι απόλυτα γιατί ενώ για κάποια στοιχεία των σπάνιων γαιών, γνωρίζουμε ακριβώς τι αντιπροσωπεύουν και γιατί βρίσκονται σε κάποιο συγκεκριμένο ποσοστό, για κάποια άλλα παίζουν ρόλο αρκετοί παράγοντες και χρειάζεται, μεγάλη προσοχή και έρευνα για να υπάρξει ένα αξιόπιστο αποτέλεσμα.

8. Βιβλιογραφία

Καραγιαννίδης Π. (2009) *Ειδική ανόργανη χημεία : Τα χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους*
Ζήτη

Bau, M., & Dulski, P. (1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143(1-4), 245-255.

Bau, M., Knappe, A., & Dulski, P. (2006). Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der erde-Geochemistry*, 66(2), 143-152.

Benedict F. C., Jr., DeCarlo E. H., and Roth M. (1997) Kinetics and thermodynamics of dissolved rare earth uptake by alluvial materials from the Nevada Test Site, southern Nevada, U.S.A. In *Geochemistry* (ed. X. Xuejin), Vol. 19, pp. 173–188. *Proc. 30th Int'l. Geol. Congr.*, VSP, Utrecht.

Bernstein, E. J., Schmidt - Lauber, C., Kay, J., 2012. Nephrogenic systemic fibrosis: a systemic fibrosing disease resulting from gadolinium exposure. *Best Pract. Res. Clin. Rheumatol.* 26,489–503.

Biddau, R., Bensimon, M., Cidu, R., & Parriaux, A. (2009). Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 69(4), 327-339.

Castor, S. B., & Hedrick, J. B. (2006). Rare earth elements. *Industrial minerals volume*, 7th edition: Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, Colorado, 769-792.

Chang, Y., Lee, G. H., Kim, T. J., Chae, K. S., 2013. Toxicity of magnetic resonance imaging agents: small molecule and nanoparticle. *Curr. Top. Med. Chem.* 13, 434–445

Chen, D., Liu, Y., Chen, A. J., & Nie, Y. X. (2003). Experimental study of subchronic toxicity of lanthanum nitrate on liver in rats. *Nonlinearity in biology, toxicology, medicine*, 1(4), 15401420390271074.

De Baar, H. J. W., Schijf, J., & Byrne, R. H. (1991). Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *Eur J Solid State Inorg Chem*, 28(Suppl S), 357-373.

Deady, E., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B., & Wall, F. (2014). Rare earth elements in karst-bauxites: a novel untapped European resource?.

DOI/USGS Minerals Yearbook, Volume 1, 2007.

Duncan, R.K., and G.C. Willett. 1990. Mount Weld carbonatite. Pages 591–597 in *Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*. Edited by F.E. Hughes. Melbourne: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J. L., & Othoniel, C. (2002). Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water research*, 36(4), 1102-1105.

Eliopoulos, D., Economou, G., Tzifas, I., & Papatrechas, C. (2014). The potential of rare earth elements in Greece. In ERES2014: First European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece.

Emsley, J. (2011). *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*. Oxford University Press.

Goldstein, S. J., & Jacobsen, S. B. (1988). Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1), 35-47.

Gong Jr., H., 1996. Uncommon causes of occupational interstitial lung diseases. *Curr. Opin. Pulm. Med.* 2,405–411.

Gosselin, D. C., Smith, M. R., Lepel, E. A., & Laul, J. C. (1992). Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4), 1495-1505.

Gruau, G., Dia, A., Olivie-Lauquet, G., Davranche, M., & Pinay, G. (2004). Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Water Research*, 38(16), 3576-3586.

Hao, S., Xiaorong, W., Zhaozhe, H., Chonghua, W., Liansheng, W., Lemei, D., & Yijun, C. (1996). Bioconcentration and elimination of five light rare earth elements in carp (*Cyprinus carpio* L.). *Chemosphere*, 33(8), 1475-1483.

Haxel, G. B., Hedrick, J. B., Orris, G. J., Stauffer, P. H., & Hendley II, J. W. (2002). *Rare earth elements: critical resources for high technology* (No. 087-02).

Humphries, M. (2013). Rare earth elements: The global supply chain. Congressional Research Service, 16.

Johannesson, K. H., Farnham, I. M., Guo, C., & Stetzenbach, K. J. (1999). Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(18), 2697-2708.

Kanazawa, Y., & Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of alloys and compounds*, 408, 1339-1343.

Kulaksız, S., & Bau, M. (2007). Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1), 361-371.

Kulaksız, S., & Bau, M. (2011). Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International*, 37(5), 973-979.

Kulaksız, S., & Bau, M. (2013). Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43-50.

Laskou, M., & Economou-Eliopoulos, M. (2013). Bio-mineralization and potential biogeochemical processes in bauxite deposits: genetic and ore quality significance. *Mineralogy and Petrology*, 107(4), 471.

Melfos, V., & Voudouris, P. C. (2012). Geological, mineralogical and geochemical aspects for critical and rare metals in Greece. *Minerals*, 2(4), 300-317.

vom Kavala Pluton, N. G., NEIVA, A., CHRISTOFIDES, G., ELEFTHERIADIS, G., & SOLDATOS, T. (1996). Geochemistry of granitic rocks and their minerals from the Kavala pluton, Northern Greece. *Chem. Erde*, 56, 117-142.

Pagano, G., Guida, M., Tommasi, F., & Oral, R. (2015). Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and environmental safety*, 115, 40-48.

Peng, R.L., Pan, X.C., Xie, Q., 2003. Relationship of the hair content of rare earth elements in young children aged 0–3 years to that in their mothers living in a rare earth mining area of Jiangxi. *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi* 37, 20–22.

Petelet-Giraud, E., Klaver, G., & Negrel, P. (2009). Natural versus anthropogenic sources in the surface-and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *Journal of Hydrology*, 369(3), 336-349.

Pitikakis, E., Katsanou, K., & Lambrakis, N. (2011). The behaviour of REE in Agios Nikolaos karstic aquifer, NE Crete, Greece. In *Advances in the Research of Aquatic Environment* (pp. 161-168). Springer Berlin Heidelberg.

Sabbioni, E. (1982). Pili ha R., GaGlioni P., Vocaturo G., Colombo F., Zanani M., Rodi F. Long-term occupational risk of rare-earth pneumoconiosis. *The Sciences of Total Environment*, 26, 19-32.

Taylor, S.R., and S.M. McLennan. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications.

Thomsen, H. S., 2006. Nephrogenic systemic fibrosis : a serious late adverse reaction to gadodiamide. *Eur. Radiol.* 16, 2619–2621.

Tong, S.L., Zhu, W.Z., Gao, Z.H., Meng, Y.X., Peng, R.L., Lu, G.C., 2004. Distribution characteristics of rare earth elements in children's scalp hair from a rare earths mining area in southern China .*J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*39, 2517–2532.

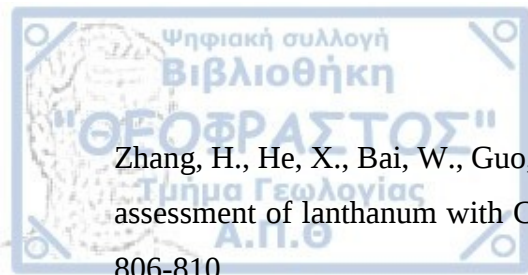
Tweed, S. O., Weaver, T. R., Cartwright, I., & Schaefer, B. (2006). Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifers: an example from the Dandenong Ranges, southeast Australia. *Chemical geology*, 234(3), 291-307.

U.S. Geological Survey (USGS), Mineral Commodity Summaries, January 2011

Waring, P. M., Watling, R.J., 1990. Rare earth deposits in a deceased movie projectionist. A new case of rare earth pneumoconiosis? *Med. J. Aust.* 153, 726–730.

Weilin, S., Xiuying, S., & Xiying, M. (2006). Effects of samarium on liver and kidney of rats. *Journal of Rare Earths*, 24(1), 415-418.

Weilin, S., Xiuying, S., & Xiying, M. (2006). Influence of samarium on learning and memory function of rats. *Journal of Rare Earths*, 24(1), 419-422.



Zhang, H., He, X., Bai, W., Guo, X., Zhang, Z., Chai, Z., & Zhao, Y. (2010). Ecotoxicological assessment of lanthanum with *Caenorhabditis elegans* in liquid medium. *Metallomics*, 2(12), 806-810.

Zhanheng, C. H. E. N. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of rare earths*, 29(1), 1-6.

Zhongxin, Y., Ge, B., Chenyu, W., Zhongqin, Z., & Xianjiang, Y. (1992). Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. *Applied Geochemistry*, 7(5), 429-442.

Zhu, Y., Hoshino, M., Yamada, H., Itoh, A., & Haraguchi, H. (2004). Gadolinium anomaly in the distributions of rare earth elements observed for coastal seawater and river waters around Nagoya City. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77(10), 1835-1842.

Zhu, Y., Hattori, R., Rahmi, D., Okuda, S., Itoh, A., Fujimori, E., ... & Haraguchi, H. (2005). Fractional distributions of trace metals in surface water of Lake Biwa as studied by ultrafiltration and ICP-MS. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 78(11), 1970-1976.