



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ Φ. ΑΤΣΑΛΟΣ

ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2017



ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ Φ. ΑΤΣΑΛΟΣ

ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας
27 / 6 / 2017

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Ανέστης Α. Φιλιππίδης

© Ευστράτιος Φ. Άτσαλος, Διπλωματική Εργασία.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας,
Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2017.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

© Efstratios F. Atsalos, B.Sc.-thesis.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology,
Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 2017.

All rights reserved.

ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

THE RARE EARTHS IN THE GLOBAL ECONOMY

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται στον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	Πρόλογος	5
2.	Περίληψη	6
3.	Abstract	7
4.	Εισαγωγή	
4.1	Γενικά στοιχεία	8
4.2	Στοιχεία φυσικοχημείας σπανίων γαιών	11
4.3	Ομαδοποίηση σπανίων γαιών	12
4.4	Ανωμαλία Eu	14
5.	Κοιτασματολογία σπανίων γαιών	
5.1	Ορυκτά σπανίων γαιών	15
5.2	Γένεση κοιτασμάτων	17
5.3	Σημαντικότερα κοιτάσματα παγκοσμίως	19
5.3.1	Κίνα	19
5.3.2	Η.Π.Α.	21
5.3.3	Αυστραλία	22
6.	Επεξεργασία μεταλλεύματος και χρήσεις	
6.1	Επεξεργασία του μεταλλεύματος	23
6.2	Απομάκρυνση Th	23
6.3	Χρήσεις σπανίων γαιών	25
6.3.1	Προστασία του περιβάλλοντος	26
6.3.2	Ενέργεια	27
6.3.3	Ψηφιακή τεχνολογία	28
7.	Εμπόριο, αποθέματα και οικονομικά στοιχεία	
7.1	Η ιστορία της εξόρυξης των REE	29
7.2	Η μείωση των εξαγωγών το 2011	30
7.3	Αποθέματα και αξία εμπλουτισμάτων	31
8.	Συμπεράσματα	33
9.	Βιβλιογραφία	37

1. Πρόλογος

Η διπλωματική αυτή εργασία συντάχτηκε στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών (Σ.Θ.Ε.) του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.) και του υποχρεωτικού μαθήματος Η' εξαμήνου με κωδικό GGN 873Υ «Διπλωματική Εργασία» 6 Διδακτικές Μονάδες και 16 Ευρωπαϊκές Μονάδες – E.C.T.S.

Σκοπός της εργασίας είναι μελέτη των ιδιοτήτων μιας ομάδας μετάλλων, αυτή των σπανίων γαιών, του τρόπου δημιουργίας κοιτασμάτων των τριών οικονομικά εκμεταλλεύσιμων ορυκτών τους, των εφαρμογών τους στους διάφορους τεχνολογικούς τομείς καθώς και των εμπορικών σχέσεων των χωρών, σχετικά με τα συγκεκριμένα χημικά στοιχεία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Σοφία και Φώτη, για την υπομονή, την αγάπη και γενικά για όλα όσα μου έχουν προσφέρει αυτά τα χρόνια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον κ. Ανέστη Α. Φιλιππίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας (Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ.), για την στήριξή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θεσσαλονίκη 27 / 6 / 2017.

Ευστράτιος Φ. Άτσαλος (5085)

2. Περίληψη

Οι σπάνιες γαίες (REE: Rare Earth Elements) είναι μια ομάδα 17 χημικών στοιχείων, 15 λανθανίδων με ατομικούς αριθμούς 57-71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Τα υπόλοιπα 2 είναι το Sc και το Y. Συνήθως χωρίζονται σε δύο υποομάδες, αυτή των ελαφριών σπανίων γαιών (LREE: Light Rare Earth Elements) με τα στοιχεία La-Sm+Sc και αυτή των βαρύτερων (HREE: Heavy Rare Earth Elements) με τα στοιχεία Eu-Lu+Y. Τα ορυκτά που συνήθως απαντούν στα κοιτάσματα των σπανίων γαιών είναι ο μπαστναζίτης, ο μοναζίτης και το ξενότιμο. Ο μπαστναζίτης (bastnäsite) έχει χημικό τύπο LaCO_3F , όπου το La συμβολίζει τις λανθανίδες, ο μοναζίτης (monazite) έχει χημικό τύπο LaPO_4 , όπου το La αντιπροσωπεύει τα στοιχεία Ce, La, Nd και Pr και το ξενότιμο (xenotime) έχει γενικό χημικό τύπο LaPO_4 , αλλά και YPO_4 επειδή περιέχει κυρίως Y. Αποθαρρυντικός παράγοντας για την εκμετάλλευση και επεξεργασία των κοιτασμάτων, αποτελεί η παρουσία ραδιενεργών στοιχείων. Γενικά, ο μπαστναζίτης περιέχει 70-74% REO (Rare Earth Oxide), 0-0,3% ThO_2 και 0,09% UO_2 , ο μοναζίτης 35-71% REO, 0-20% ThO_2 και 0-16% UO_2 , ενώ το ξενότιμο 52-67% REO, 0-3% ThO_2 και 0-5% UO_2 . Τα REO του μπαστναζίτη και του μοναζίτη είναι κυρίως στοιχεία των LREE, ενώ το ξενότιμο είναι πολύτιμο λόγω της περιεκτικότητάς του στις HREE. Οι τιμές στην αγορά των REO κυμαίνονται από ~173 \$/kg (La_2O_3) μέχρι ~5880 \$/kg (Eu_2O_3). Τα πεδία εφαρμογών των σπανίων γαιών περιλαμβάνουν την ενέργεια, την προστασία του περιβάλλοντος, την ψηφιακή τεχνολογία καθώς και τις ιατρικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Το 2016, η παγκόσμια παραγωγή REO έφτασε τις 126 χιλιάδες μετρικούς τόνους, όπου η Κίνα παρήγαγε το 83,3%, η Αυστραλία το 11,1%, η Ρωσία το 2,4%, η Ινδία το 1,3% και η Βραζιλία το 0,9%. Για το 2017, από τα 120 εκατ. μετρικών τόνων παγκοσμίως αποθεμάτων REO, 36,7% ανήκουν στην Κίνα, 18,3% στο Βιετνάμ, 18,3% στην Βραζιλία, 15,0% στην Ρωσία, 5,8% στην Ινδία και 2,8% στην Αυστραλία.

Atsalos E. 2017. The Rare Earths in the Global Economy. B.Sc.-thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece.

3. Abstract

The Rare Earth Elements (REE) is a group of 17 chemical elements, 15 lanthanides with atomic numbers 57-71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). The remaining 2 are Sc and Y. They are usually divided into two subgroups, the Light Rare Earth Elements (LREE) including La-Sm+Sc and the Heavy Rare Earth Elements (HREE) including Eu-Lu+Y. The minerals usually found in the rare earth deposits are the bastnäsite, the monazite and the xenotime. Bastnäsite has the chemical formula LaCO_3F , where La stands for the lanthanides, the monazite has the chemical formula LaPO_4 , where La represents the elements Ce, La, Nd and Pr and the xenotime has the general chemical formula LaPO_4 , but also YPO_4 because it contains predominantly Y. Discouraging factor for the exploitation and treatment of the deposits, is the presence of radioactive elements. Generally, bastnäsite contains 70-74% REO (Rare Earth Oxide), 0-0.3% ThO_2 and 0.09% UO_2 , monazite 35-71% REO, 0-20% ThO_2 and 0-16% UO_2 , while xenotime 52-67% REO, 0-3% ThO_2 and 0-5% UO_2 . The REO of bastnäsite and monazite consist mainly of LREE, while the xenotime is valuable because of its content in the HREE. The REO market prices range from ~173 \$/kg (La_2O_3) to ~5880 \$/kg (Eu_2O_3). Fields of REE applications include energy, environmental protection, digital technology as well as medical and military applications. In 2016, the world's REO production reached 126 thousand metric tons, where China produced 83.3%, Australia 11.1%, Russia 2.4%, India 1.3%, and Brazil 0.9%. For 2017, of 120 million metric tons of REO world reserves, 36.7% belong to China, 18.3% to Vietnam, 18.3% to Brazil, 15.0% to Russia, 5.8% to India and 2.8% to Australia.

4. Εισαγωγή

4.1 Γενικά στοιχεία

Οι σπάνιες γαίες (REE: Rare Earth Elements) είναι μια ομάδα 17 μεταβατικών μεταλλικών χημικών στοιχείων, 15 από τα οποία συνιστούν την ομάδα των Λανθανίδων ή Λανθανοειδών με ατομικούς αριθμούς από 57 έως 71. Τα στοιχεία αυτά είναι το Λανθάνιο (La), το Δημήτριο (Ce), το Πρασεοδύμιο (Pr), το Νεοδύμιο (Nd), το Προμήθειο (Pm), το Σαμάριο (Sm), το Ευρώπιο (Eu), το Γαδολίνιο (Gd), το Τέρβιο (Tb), το Δυσπρόσιο (Dy), το Όλμιο (Ho), το Έρβιο (Er), το Θούλιο (Tm), το Υτέρβιο (Yb) και το Λουτήτιο ή Λουτέτσιο (Lu). Τα υπόλοιπα 2 είναι το Σκάνδιο (Sc) και το Ύτριο (Y) με ατομικούς αριθμούς 21 και 39 αντίστοιχα (Πίνακας 1). Ορισμένοι επιστήμονες αναφέρονται με τον παραπάνω ορισμό μόνο στα στοιχεία των Λανθανίδων τα οποία παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες ενώ άλλοι συμπεριλαμβάνουν και το Ύτριο λόγω παρόμοιας συμπεριφοράς με το στοιχείο Όλμιο (Zepf 2013). Όσον αφορά το Σκάνδιο, πολλοί γεωχημικοί δεν το εντάσσουν στις σπάνιες γαίες αφού στα μαγματικά συστήματα έχει πανομοιότυπη συμπεριφορά με την πρώτη σειρά των μεταβατικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα, ωστόσο αυτό δεν ισχύει όταν βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον (Atwood 2012). Λόγω της παρουσίας Θωρίου στα κοιτάσματα σπανίων γαιών, ορισμένοι το συγκαταλέγουν και αυτό στην συγκεκριμένη ομάδα ή έστω το μελετάνε συγχρόνως (Harben 2002).

Σύμφωνα με τον Zepf (2013), η ιστορία ανακάλυψης των σπανίων γαιών διήρκησε πάνω από 150 χρόνια και ξεκίνησε το 1787/1788 όταν στον Φιλανδό χημικό Johannes Gadolin (1760 - 1852) δόθηκε ένα μαύρο ορυκτό από ορυχείο δίπλα στο Ytterby, κοντά στην Στοκχόλμη. Μελετώντας το, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι είχε δομή οξειδίου ενός άγνωστου έως τότε στοιχείου το οποίο ονόμασε “rare earth”. Το 1794, στο ίδιο ορυκτό, αναγνώρισε το οξύδιο “ytterearth” ή αλλιώς “yttria” με χημικό τύπο Y_2O_3 . Αργότερα το ορυκτό αυτό ονομάστηκε προς τιμήν του “Gadolinite”, γνωστό και ως “Ytterbite” και αποδείχθηκε ότι περιείχε περισσότερα στοιχεία πέραν του Υτρίου. Πέρασαν όμως αρκετά χρόνια μέχρι το 1842/1843 όπου απομονώθηκε το Ύτριο από τον Σουηδό χημικό Carl Gustav Mosander (1797 – 1858). Στο χρονικό διάστημα που μεσολάβησε, ανακαλύφθηκε το Δημήτριο και το Λανθάνιο μαζί με οξείδια άλλων σπανίων γαιών ενώ τη σειρά ανακάλυψης ολοκλήρωσε το 1945 η απομόνωση του ασταθούς και ραδιενεργού Προμήθειου (Περγάμαλης κ.ά. 1998, Atwood 2012, Zepf 2013).

Πίνακας 1. Τα χημικά στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών, σύμβολο, ατομικός αριθμός, μέση τιμή περιεκτικότητας στον φλοιό της Γης (McLennan & Taylor 2012)

Χημικό Στοιχείο	Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	Μέση τιμή στον φλοιό της Γης
			(g/ton ή ppm)
Λανθάνιο	La	57	30
Δημήτριο	Ce	58	60
Πρασεοδύμιο	Pr	59	8,2
Νεοδύμιο	Nd	60	28
Προμήθειο	Pm	61	-
Σαμάριο	Sm	62	6
Ευρώπιο	Eu	63	1,2
Γαδολίνιο	Gd	64	5,4
Τέρβιο	Tb	65	0,9
Δυσπρόσιο	Dy	66	3
Όλμιο	Ho	67	1,2
Έρβιο	Er	68	2,8
Θούλιο	Tm	69	0,5
Υτέρβιο	Yb	70	3,4
Λουτήτιο	Lu	71	0,5
Σκάνδιο	Sc	21	21
Ύτριο	Y	39	39

Το όνομα που τους δόθηκε δεν είναι σε καμία περίπτωση απόρροια της περιεκτικότητάς τους στον γήινο φλοιό αφού βρίσκονται σε περισσότερη αφθονία από ορισμένα πολύτιμα μέταλλα, απαντώνται σε πολλά πετρώματα και μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τις γεωλογικές διεργασίες που έλαβαν χώρα στο παρελθόν (Harben 2002, Atwood 2012). Όπως και τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία, έτσι και αυτά των σπανίων γαιών ακολουθούν τον κανόνα Oddo – Harkins δηλαδή εκείνα με άρτιο ατομικό αριθμό είναι αφθονότερα από τα στοιχεία με περιττό ατομικό αριθμό. Σύμφωνα με τους Eggert et al. (2016), η μέση περιεκτικότητα των σπανίων γαιών στον γήινο φλοιό είναι ίση με 0,5 – 66 ppm, δηλαδή τουλάχιστον 125 φορές μεγαλύτερη από αυτήν του χρυσού η οποία ανέρχεται σε 0,004 ppm. Η μέση

περιεκτικότητα του καθενός παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Στον αντίποδα, όπως αναφέρει ο Zepf (2013), η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα τους σε σχέση με τα πολύτιμα μέταλλα δεν θα πρέπει να συγχέεται με την δυνατότητα εξόρυξης και οικονομικής αξιοποίησης αφού αυτό προϋποθέτει δημιουργία κοιτάσματος. Πολλές φορές οι σπάνιες γαίες αναφέρονται ως ιχνοστοιχεία επειδή η συγκέντρωσή τους στο πέτρωμα αναφοράς δεν ξεπερνάει τα μερικές χιλιάδες ppm (Atwood 2012, Ebbing & Gammon 2013).

Το ενδιαφέρον για τις σπάνιες γαίες έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε οικονομικό επίπεδο. Τα αίτια αυτού του γεγονότος μπορούν να ανευρεθούν κυρίως στις εξής καταστάσεις (Περγάμαλης κ.ά. 1998, 2001, Pergamalis et al. 2001, Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2011, 2013, Melfos & Voudouris 2012, Tsirambides & Filippidis 2012, Zepf 2013, Brumme 2014, Gamaletsos et al. 2016): (α) Η ανεύρεση νέων εφαρμογών αυτής της ομάδας στοιχείων στη σύγχρονη τεχνολογία αιχμής η οποία περιλαμβάνει μεταξύ άλλων, λαμπτήρες οικονομίας, μπαταρίες υβριδικών οχημάτων, ανεμογεννήτριες, αεροδιαστημικά κράματα, κ.α., (β) Η κατασκευή τους από υλικά που περιλαμβάνουν σπάνιες γαίες είναι αναγκαία ώστε να μειωθεί το μέγεθός και το βάρος τους άρα να καταστούν αποδοτικότερα, (γ) Οι σχεδόν μονοπωλιακές σχέσεις της Κίνας στο διεθνές εμπόριο αφού ελέγχει το 95-97% της παγκόσμιας παραγωγής, οπότε είναι σε θέση να καθορίσει τις τιμές αλλά και την ποσότητα του εξαγόμενου προϊόντος. Μεγάλες διαφορές τιμών παρουσιάζονται στην αγορά των οξειδίων των σπανίων γαιών. Οι τιμές τους εξαρτώνται από το βαθμό καθαρότητας που καθορίζεται από τις εξειδικεύσεις στις εφαρμογές. Τα τελευταία έτη, η τιμή τους κυμαινόταν από ~173 \$/kg (La_2O_3) μέχρι ~5.880 \$/kg (Eu_2O_3). Ανησυχίες όμως, όπως αναφέρεται, προκαλεί και η επιρροή της Κινεζικής κυβέρνησης στις εταιρίες - παραγωγούς με πιθανή την άμεση διακοπή των εξαγωγών σε χώρες - κλειδιά βάσει κυβερνητικής κρίσης. Αν σε αυτό προστεθεί και το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα είναι απαραίτητα για την κατασκευή οπλικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται από τις στρατιωτικές υπηρεσίες πολλών χωρών, γίνεται κατανοητή η σημαντικότητα των σταθεροποιημένων εμπορικών, πολιτικών και στρατιωτικών διεθνών σχέσεων της Κίνας καθώς και οι συνέπειες μιας πιθανής κρίσης. Ως εκ τούτου το ενδιαφέρον γύρω από αυτά τα μέταλλα στρέφεται κυρίως στην μεριά της παραγωγής και (δ) Σημαντικό ενδιαφέρον για συστηματική κοιτασματολογική διερεύνηση παρουσιάζουν επίσης οι βωξίτες και οι βωξιτικοί λατερίτες με υψηλές περιεκτικότητες σε σπάνιες γαίες. Το

διαφαινόμενο οικονομικό ενδιαφέρον περιλαμβάνει ακόμη και την ερυθρή λάσπη από τη μεταλλουργία αλουμινίου (Περγάμαλης κ.ά. 1998, 2001, Pergamalis et al. 2001, Τσιραμπίδης & Φιλίππιδης 2011, 2013, Melfos & Voudouris 2012, Tsirambides & Filippidis 2012, Zepf 2013, Brumme 2014, Gamaletsos et al. 2016).

4.2 Στοιχεία φυσικοχημείας σπανίων γαιών

Οι ιδιότητες των χημικών στοιχείων αποτελούν περιοδική συνάρτηση των ατομικών τους βαρών. Με βάση αυτήν την αρχή δημιουργήθηκε ο Περιοδικός Πίνακας ο οποίος αποτελείται από 7 περιόδους (σειρές) και 18 ομάδες (στήλες). Στοιχεία με ίδιο αριθμό στιβάδων ηλεκτρονίων τοποθετούνται στην ίδια περίοδο ενώ στοιχεία με ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα τοποθετούνται στην ίδια ομάδα. Όπως αναφέρουν οι Ebbing & Gammon (2013), στοιχεία της ίδια ομάδας έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες λόγω των ηλεκτρονίων σθένους τους δηλαδή των ηλεκτρονίων που τοποθετούνται εκτός δομής ευγενούς ή ψευδοευγενούς αερίου και τα οποία συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις. Το Σκάνδιο βρίσκεται στην 3^η (IIIB) δευτερεύουσα ομάδα και 4^η περίοδο ενώ το Ύτριο στην ίδια ομάδα και 5^η περίοδο. Και τα δύο αποτελούν κομμάτι του τομέα d, δηλαδή τα ηλεκτρόνια σθένους της δομής τους τοποθετούνται σε τροχιακά τύπου d της 3^{ης} και 4^{ης} περιόδου αντίστοιχα. Τα χημικά στοιχεία της ομάδας των Λανθανίδων βρίσκονται στην 3^η (IIIB) δευτερεύουσα ομάδα και 6η περίοδο του τομέα f του περιοδικού πίνακα εκτός από το Λανθάνιο που συγκαταλέγεται στον τομέα d. Δηλαδή έχουν 6 στιβάδες ηλεκτρονίων ενώ όλα τους έχουν 2 ηλεκτρόνια στην έκτη ή εξωτερική στιβάδα καθώς και ορισμένο αριθμό ηλεκτρονίων σε 4f τύπου τροχιακό εκτός του Λανθανίου στο οποίο τα ηλεκτρόνια σθένους βρίσκονται σε 5d τροχιακό. Ο ίσος αριθμός των ηλεκτρονιακών στιβάδων (6) καθώς και των εξωτερικών ηλεκτρονίων (2) των Λανθανίδων δείχνει γιατί όλα τους θα έπρεπε να τοποθετούνται στην ίδια θέση του περιοδικού πίνακα και πιο συγκεκριμένα, στη θέση του Λανθανίου. Για την καλύτερη όμως παρατήρησή τους, τοποθετούνται συνήθως σε παράρτημα έξω από το κυρίως σώμα του. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα χημικά στοιχεία της ομάδας των Λανθανίδων μαζί με το Σκάνδιο και Ύτριο και κάποιες ιδιότητές τους.

Όπως προαναφέρθηκε, οι Λανθανίδες είναι μεταλλικά στοιχεία δηλαδή έχουν μεταλλική λάμψη, είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, είναι ελατά, όλκιμα και στερεά σε θερμοκρασία δωματίου (εκτός από τον υδράργυρο που είναι υγρός) (Ebbing & Gammon 2013). Επίσης έχουν παρόμοιες ιδιότητες που

οφείλονται στην ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους η οποία ακολουθεί την αρχή δόμησης δηλαδή ενός τρόπου συμπλήρωσης των ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας τροχιακού ώστε η ολική ενέργεια του ατόμου να είναι η μικρότερη δυνατή, η οποία αντιπροσωπεύει την θεμελιώδη κατάσταση (Ebbing & Gammon 2013). Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια σθένους τους τοποθετούνται σε εσωτερικές στιβάδες ώστε πάντα η εξωτερική τους να μένει με 2 ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα είναι η σταδιακή συμπλήρωση των 4f τροχιακών καθώς αυξάνεται ο ατομικός τους αριθμός προκαλώντας τα να εμφανίζουν παρόμοιες χημικές, όχι όμως και φυσικές ιδιότητες. Εξαίρεση αποτελεί το Λανθάνιο στο οποίο τα ηλεκτρόνια σθένους βρίσκονται σε 5d τροχιακό. Παρομοίως συμβαίνει και με το Σκάνδιο και Ύτριο μόνο που εκεί τα ηλεκτρόνια σθένους τοποθετούνται σε 3d και 4d τροχιακά αντίστοιχα (Πίνακας 2). Ο συγκεκριμένος τρόπος δόμησης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του δραστικού πυρηνικού φορτίου του κάθε ιόντος δηλαδή της έλξης που δέχονται τα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν τον πυρήνα από τα πρωτόνια αυτού, γεγονός στο οποίο οφείλεται η ιδιότητα των Λανθανίδων να παρουσιάζουν ελαφρά μείωση της ιοντικής ακτίνας με αύξηση του ατομικού αριθμού η οποία είναι γνωστή ως συστολή των Λανθανίδων (Ebbing & Gammon 2013). Η μείωση της ιοντικής ακτίνας από το Λανθάνιο μέχρι το Λουτήτιο φτάνει σταδιακά το 10% (Atwood 2012). Επειδή οι σπάνιες γαίες είναι λιθόφιλα στοιχεία, εμφανίζονται περισσότερο στην πυριτική φάση αντί της σουλφιδικής ή της μεταλλικής, όταν αυτές συνυπάρχουν. Έτσι συχνά βρίσκονται ενωμένες με το οξυγόνο ή το φώσφορο (Atwood 2012, Ebbing & Gammon 2013).

4.3 Ομαδοποίηση σπανίων γαιών

Οι σπάνιες γαίες χωρίζονται σε 2 ή συχνά σε 3 υποομάδες. Αυτές είναι: 1) οι ελαφριές σπάνιες γαίες (Light Rare Earth Elements, LREE) με τα στοιχεία από Λανθάνιο μέχρι Σαμάριο με σχετικά μικρές ατομικές μάζες, 2) οι βαριές σπάνιες γαίες (Heavy Rare Earth Elements, HREE) με τα στοιχεία από Γαδολίνιο μέχρι Λουτήτιο με σχετικά μεγάλες ατομικές μάζες και περιστασιακά οι ενδιάμεσες σπάνιες γαίες (Middle Rare Earth Elements, MREE) με τα στοιχεία από Προμήθειο μέχρι Όλμιο. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο διαχωρισμός αυτός δεν είναι καθολικός. Κατά τον Zepf (2013), υπάρχει πιο πολύ νόημα στον διαχωρισμό τους σε 2 υποομάδες με όρια τα στοιχεία με κενά, συμπληρωμένα ή ημισυμπληρωμένα f τροχιακά αφού αυτές θεωρούνται σταθερότερες δομές. Με βάση αυτό, η υποομάδα των ελαφριών σπανίων

γαιών ή αλλιώς ομάδα του Δημητρίου περιλαμβάνει τα στοιχεία από Δημήτριο έως Γαδολίνιο ενώ στις βαριές σπάνιες γαίες ή ομάδα του Ύττριου εντάσσονται τα στοιχεία από Τέρβιο έως Λουτήτιο. Η εξήγηση για την ένταξη του Ύττριου στις βαριές σπάνιες γαίες απαντάται στο γεγονός ότι το στοιχείο αυτό βρίσκεται στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα με το Λανθάνιο και τις Λανθανίδες οπότε έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες καθώς επίσης και στην παρόμοια ιοντική ακτίνα με τα στοιχεία Δυσπρόσιο και Όλμιο.

Πίνακας 2. Ηλεκτρονιακή δομή των REE καθώς και ορισμένες ιδιότητές τους (McLennan & Taylor 2012).

Χημικό Στοιχείο	Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	Ηλεκτρονιακή δομή	Ατομική Μάζα	Ακτίνα
					Τρισθενούς Ιόντος (Å)
Λανθάνιο	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	138,905	1,14
Δημήτριο	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	140,115	1,07
Πρασεοδύμιο	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	140,907	1,06
Νεοδύμιο	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	144,24	1,04
Προμήθειο	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	147	-
Σαμάριο	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	150,36	1
Ευρώπιο	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	151,965	0,98
Γαδολίνιο	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	157,25	0,97
Τέρβιο	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	158,925	0,93
Δυσπρόσιο	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	162,5	0,92
Όλμιο	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	164,93	0,91
Έρβιο	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	167,26	0,89
Θούλιο	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	168,93	0,87
Υττέρβιο	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	173,04	0,86
Λουτήτιο	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	174,967	0,85
Σκάνδιο	Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²	44,9559	0,81
Ύττριο	Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²	88,9058	0,92

Τα τελευταία χρόνια έχει επικρατήσει να αναφερόμαστε με τον όρο LREE στα στοιχεία από Λανθάνιο έως Σαμάριο και με τον όρο HREE στα στοιχεία από Ευρώπιο

μέχρι Λουτήτιο. Τα στοιχεία της πρώτης ομάδας βρίσκονται σε περισσότερη αφθονία σε σχέση με αυτά της δεύτερης ομάδας, γεγονός που αποτέλεσε και κριτήριο διαχωρισμού (Kumari et al. 2015).

4.4 Ανωμαλία Eu

Η απεικόνιση των συγκεντρώσεων των σπανίων γαιών σε ένα δείγμα γίνεται συνήθως γραφικά και κατά κόρον με το διάγραμμα Masuda – Coryell το οποίο παρουσιάζει, σε λογαριθμική κλίμακα, τον λόγο της συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου στο δείγμα ως προς την αντίστοιχη συγκέντρωση στους χονδρίτες. Μερικές φορές, το στοιχείο Ευρώπιο αποκλίνει από την αναμενόμενη θέση προβολής του στο διάγραμμα. Η απόκλιση αυτή ονομάζεται “ανωμαλία Eu”. Αν η τιμή της συγκέντρωσης του Ευρώπιου είναι μεγαλύτερη από αυτές του Σαμάριου και του Γαδολίνιου η ανωμαλία χαρακτηρίζεται ως θετική, ενώ αν συμβαίνει το αντίθετο, χαρακτηρίζεται ως αρνητική (Κορωναίος 1995, Koroneos 2010).

Το Ευρώπιο εμφανίζεται σε δύο διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης, +2 και +3. Για να μεταβεί από την δεύτερη στην πρώτη απαιτούνται ισχυρές αναγωγικές συνθήκες οι οποίες απαντώνται σε μαγματικά ή υδροθερμικά περιβάλλοντα. Το Eu^{2+} έχει 17% μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από το Eu^{3+} και παρόμοια με αυτήν του Sr^{2+} . Επειδή το Sr αντικαθιστά το Ca του ανορθίτη ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) στα πλαγιόκλαστα, το Eu λόγω παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με το Sr, μπορεί να πάρει τη θέση του. Οι σπάνιες γαίες εκτός του Eu είναι ασυμβίβαστες για τους καλιούχους αστρίους και τα πλαγιόκλαστα δηλαδή κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης δεν εισάγονται στην κρυσταλλική δομή των ορυκτών αυτών αλλά συγκεντρώνονται στην υγρή φάση δηλαδή στο υπολειμματικό τήγμα. Έτσι η συμμετοχή του Eu στα πλαγιόκλαστα οδηγεί σε θετική ανωμαλία σε δείγμα στερεού πετρώματος και αρνητική σε δείγμα του πετρώματος που προέκυψε από το υπολειμματικό τήγμα. Γνωρίζοντας ότι τα πλαγιόκλαστα είναι σταθερά μέχρι τα 40 km βάθος ή τα 10 kbar πίεση, μπορούμε να προβλέψουμε το βάθος που πραγματοποιήθηκε η μερική τήξη και η κλασματική κρυστάλλωση των πετρωμάτων καθώς και ποια ορυκτά ήλεγχαν την κλασματική κρυστάλλωση. Το παραπάνω αποτελεί παράδειγμα χρήσης των ιχνοστοιχείων και συνεπώς των σπανίων γαιών για εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς τη γεωλογική ιστορία μιας περιοχής (Κορωναίος 1995, Koroneos 2010, Atwood 2012).

5. Κοιτασματολογία σπανίων γαιών

5.1 Ορυκτά σπανίων γαιών

Οι σπάνιες γαίες δεν εμφανίζονται στη φύση ως αυτοφυή μέταλλα αλλά στο κρυσταλλικό πλέγμα ορυκτών και συνήθως ενωμένες με το οξυγόνο. Όπως είναι γνωστό, οι σπάνιες γαίες υπάρχουν σε ίχνη σε πάνω από 250 ορυκτά. Λίγα όμως είναι εκείνα τα οποία τις συγκεντρώνουν σε σχετικά μεγάλες ποσότητες ώστε να έχουν οικονομική σημασία. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ο μπαστναζίτης, ο μοναζίτης και το ξενότιμο (Πίνακας 3) (Kumari et al. 2015).

Ο μπαστναζίτης (Bastnäsite) είναι ένα φθοροανθρακικό ορυκτό με γενικό χημικό τύπο LaCO_3F όπου το La συμβολίζει τις Λανθανίδες. Είναι το πιο κοινό ορυκτό των σπανίων γαιών και περιέχει ως επί το πλείστον LREE αλλά και μια μικρή ποσότητα HREE (Eggert et al. 2016). Πιο συγκεκριμένα, το 98% των REE στο πλέγμα του αποτελούν τα στοιχεία La, Ce, Pr, Nd. Από τις HREE, μπορεί να περιέχει Gd, Sm, Y σε σχετικά μεγαλύτερες ποσότητες. Τα οξείδια των REE (REO, Rare Earth Oxide) αποτελούν κατά μέσο όρο το 75% της μάζας του. Εμφανίζεται κυρίως σε μεταμορφικές άλω ανθρακικών πετρωμάτων και συνδέεται με αλκαλικό μαγματισμό. Αποτελεί το κύριο ορυκτό σε τρία από τα μεγαλύτερα κοιτάσματα παγκοσμίως.

Ο μοναζίτης (Monazite), όπως αναφέρουν οι Jordens et al. (2013), είναι ένα φωσφορικό ορυκτό με γενικό χημικό τύπο LaPO_4 όπου το La αντιπροσωπεύει τα στοιχεία Ce, La, Nd, Pr. Αυτά τα 4 αντιστοιχούν κατά μέσο όρο στο 89% των REO που μπορεί να περιέχει. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πολυτιμότερα Nd και Pr αθροίζονται στο 20% της συνολικής περιεκτικότητας σε REE. Τα REO αποτελούν περίπου το 70% της μάζας του. Η δημιουργία του συνδέεται με όξινα πυριγενή πετρώματα, κυρίως πηγματίτες. Αποτελεί μαζί με τον μπαστναζίτη την κύρια πηγή προέλευσης των LREE καθώς και το 90% της συνολικής παραγωγής REE.

Το ξενότιμο (Xenotime) είναι ένα άνυδρο φωσφορικό ορυκτό του Y. Έχει γενικό χημικό τύπο LaPO_4 αλλά συχνά συναντάται και με τον τύπο YPO_4 επειδή η κύρια RE που περιέχει είναι το Y. Το οξείδιο Y_2O_3 μπορεί να φτάσει το 61% της μάζας του. Αν και δεν είναι τόσο διαδεδομένο στον γήινο φλοιό, έχει μεγάλη οικονομική σημασία γιατί είναι η κύρια πηγή HREE. Συνδέεται με γρανιτικά και γνευσιακά πετρώματα. Συχνά βρίσκεται σε κοιτάσματα μαζί με τον μοναζίτη όμως

κρυσταλλώνονται σε υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση από αυτόν (Eggert et al. 2016).

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι περιεκτικότητες των REO στο κάθε ορυκτό. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα, υπάρχουν στοιχεία όπως το Eu, το Tm και το Lu των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι εξαιρετικά μικρές. Επιπλέον, σημαντική είναι και η παρουσία των ραδιενεργών στοιχείων U και Th, για τα οποία περισσότερες πληροφορίες υπάρχουν σε επόμενη παράγραφο (Περγάμαλης κ.ά. 1998, 2001, Pergamalis et al. 2001).

Πίνακας 3. Μέση περιεκτικότητα σε REO των στοιχείων των σπανίων γαιών στα τρία βασικά ορυκτά και κοιτάσματα (Harben et al. 2002, Zepf 2013).

Χημικό Στοιχείο	Μπαστναζίτης (Bayan Obo, Inner Mongolia)	Μοναζίτης (Mt Weld CLD, Australia)	Ξενότιμο (Guangdong, China)
Λανθάνιο	23	25,57	1,2
Δημήτριο	50	46,9	3
Πρασεοδύμιο	6,2	4,92	0,6
Νεοδύμιο	18,5	16,87	3,5
Σαμάριο	0,8	2,29	2,2
Ευρώπιο	0,2	0,49	0,2
Γαδολίνιο	0,7	1,33	5
Τέρβιο	0,1	0,13	1,2
Δυσπρόσιο	0,1	0,31	9,1
Όλμιο	-	0,04	2,6
Έρβιο	-	0,113	5,6
Θούλιο	-	0,01	1,3
Υττέρβιο	-	0,05	6
Λουτήτιο	-	0,02	1,8
Ύττριο	-	0,95	59,3
Σύνολο	99,6	99,993	102,6

5.2 Γένεση κοιτασμάτων

Για να καταστεί οικονομικά βιώσιμη η εξόρυξη των σπανίων γαιών πρέπει να βρίσκονται σε έναν ορισμένο χώρο σε περιεκτικότητες συνήθως μεγαλύτερες από το μέσο όρο τους στο φλοιό της Γης. Πρέπει δηλαδή να δημιουργούν κοίτασμα. Τα κοιτάσματα στη συνέχεια χωρίζονται σε αποθέματα (reserves) και πόρους (resources). Ο κώδικας PERC 2013 (Πανευρωπαϊκή επιτροπή αναφοράς αποθεμάτων και πόρων (PERC: Pan-European Reserves and Resources Reporting Committee) εφαρμόζει πολυάριθμες, συγκεκριμένες και αυστηρές προδιαγραφές, για τον χαρακτηρισμό των πόρων και αποθεμάτων. Για τον χαρακτηρισμό των ορυκτών πόρων και αποθεμάτων, λαμβάνονται σοβαρά υπόψη, μεταξύ άλλων, τα μετρημένα ποσοτικά και ποιοτικά δεδομένα, η εκμεταλλευσιμότητα των αποθεμάτων, το κόστος εξόρυξης και επεξεργασίας, οι διεθνείς αγορές, οι νομικοί, περιβαλλοντικοί, κοινωνικοί και κυβερνητικοί παράγοντες. Γενικά η βασικότερη διαφορά αυτών των δύο είναι ότι τα αποθέματα είναι οικονομικώς και νομικώς εκμεταλλεύσιμα κατά την περίοδο αξιολόγησής τους ενώ οι πόροι, αν και παρουσιάζουν μεταλλοφορία με περιεκτικότητες πάνω από το ελάχιστο όριο εκμεταλλευσιμότητας, εν τούτοις δεν είναι οικονομικά κυρίως εκμεταλλεύσιμα κατά την περίοδο αξιολόγησής τους άρα και δεν υπάρχει κάποιο σχέδιο εξόρυξης. Τα αποθέματα χρίζονται σε πιθανά (probable) και βεβαιωμένα (proven). Η ένταξη του κάθε κοιτάσματος σε μια από αυτές τις κατηγορίες εξαρτάται από τον βαθμό εμπιστοσύνης των παραγόντων που λήφθηκαν υπόψη για τον καθορισμό του κοιτάσματος. Πολυδιάστατη δηλαδή έρευνα η οποία μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο και αξιόπιστο βαθμό τα χαρακτηριστικά του κοιτάσματος έχει ως αποτέλεσμα τον χαρακτηρισμό του ως βεβαιωμένο ενώ σε ελλιπή έρευνα, τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζονται με λιγότερη αξιοπιστία οπότε το κοίτασμα χαρακτηρίζεται ως πιθανό (Orris & Grauch 2002, PERC 2013).

Η δημιουργία κοιτασμάτων σπανίων γαιών συνδέεται με την γεωχημική τους συμπεριφορά και την ιοντική τους ακτίνα. Οι σπάνιες γαίες έχουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από τα στοιχεία που συνθέτουν τα πετρογενετικά ορυκτά άρα κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης δεν μπαίνουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Έτσι εμπλουτίζονται στο υπολειμματικό τήγμα και στα υδροθερμικά ρευστά που σχηματίζονται από αυτό και μπορούν να μεταναστεύουν σε γειτονικά πετρώματα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από την παρουσία ορυκτών των σπανίων γαιών σε φλεβικά πετρώματα και κυρίως σε καρμπονατιτικές φλέβες (carbonatite dykes) που κρυσταλλώνονται στα τελικά στάδια της διαδικασίας. Γενικά

αναφέρεται ότι ο εμπλουτισμός των πετρωμάτων σε REE γίνεται κάτω από μαγματικές διεργασίες. Στη συνέχεια τα υδροθερμικά ρευστά μεταναστεύουν σε γειτονικά πετρώματα όπου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας μπορούν να αλλοιώσουν το πρωταρχικό πέτρωμα και να αποθέσουν τις σπάνιες γαίες συνήθως σε θέσεις όπου υπήρχαν στοιχεία με παρόμοια ιοντική ακτίνα, δημιουργώντας κοιτάσματα μετασωμάτωσης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η αντικατάσταση του ασβεστίου στα ανθρακικά πετρώματα είτε ιζηματογενούς, είτε μαγματικής προέλευσης. Τέλος, γίνεται αναφορά και σε ένα άλλο είδος κοιτάσματος, αυτό των αργίλων προσρόφησης ιόντων προερχόμενα από λατεριτική αποσάθρωση «Ion-adsorption clays» (Orris & Grauch 2002, McLennan & Taylor 2012, Zepf 2013, Brumme 2014, Eggert et al. 2016, Gamaletsos et al. 2016).

Πιο συγκεκριμένα, οι Eggert et al. (2016) χωρίζουν τα κοιτάσματα σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα πρωτογενή από μαγματική δράση και τα δευτερογενή από αποσάθρωση. Τα πρωτογενή με τη σειρά τους τα χωρίζουν σε καρμπονατιτικής (Carbonatites) και σπάνια σε υπεραλκαλικής (Peralkaline) προέλευσης ενώ τα δευτερογενή στις αργίλους προσρόφησης ιόντων και στα ιζηματογενή κοιτάσματα από αποσάθρωση (Placer deposits).

Σύμφωνα με τους Zhang et al. (2017), οι καρμπονατίτες είναι σχετικά σπάνια πυριγενή πετρώματα προερχόμενα από τον μανδύα. Περιέχουν πάνω από 50% ανθρακικά ορυκτά όπως ασβεστίτη και δολομίτη. Με βάση τους Yang et al. (2011), το καρμπονατιτικό μάγμα που τα δημιουργεί έχει πολλά πτητικά, χαμηλό ιξώδες και μικρή πυκνότητα οπότε είναι ικανό να μεταφέρει σε υψηλές θερμοκρασίες λιθόφιλα στοιχεία μεγάλης ιοντικής ακτίνας όπως οι σπάνιες γαίες και στοιχεία υψηλού δυναμικού πεδίου. Όπως αναφέρεται, πετρολογικές μελέτες και πειράματα έχουν δείξει ότι χαμηλού βαθμού μερική τήξη μανδουακού περιδοτίτη πλούσιο σε ανθρακικά ορυκτά μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή καρμπονατιτικού μάγματος το οποίο είναι κατάλληλο για την μεταφορά ασυμβίβαστων στοιχείων συμπεριλαμβανομένων και των σπανίων γαιών. Με αυτού του τύπου μαγματισμό συνδέονται μερικά από τα μεγαλύτερα κοιτάσματα παγκοσμίως με πρώτο αυτό του Bayan Obo στην Κίνα.

Όπως αναφέρουν οι Mikhailova et al. (2017), οι αλκαλικοί έως υπεραλκαλικοί γρανίτες είναι εμπλουτισμένοι σε σπάνιες γαίες αλλά και σε στοιχεία υψηλού δυναμικού πεδίου εξαιτίας των συνθηκών που δημιουργούν τα υψηλά ποσοστά K και Na οι οποίες μοιάζουν με αυτές στις καρμπονατιτικές λάβες. Τέτοιοι γρανίτες μπορεί

να συνδέονται με κοιτάσματα αργίλων προσρόφησης ιόντων λειτουργώντας ως η πηγή τροφοδοσίας των REE.

Οι άργιλοι προσρόφησης ιόντων βρίσκονται σε αφθονία στη Νότια Κίνα και αποτελούν πρωταρχική πηγή HREE συμπεριλαμβανομένου του Υ και ακολουθούν την μηχανισμό δημιουργίας των λατεριτών. Σχηματίζονται σε περιοχές με τροπικό και υποτροπικό κλίμα με μέση έως υψηλή βροχύπτωση. Προϋποθέτουν την ύπαρξη ενός πλουτωνικού σώματος γρανιτικής σύστασης το οποίο λόγω της χημικής κυρίως αποσάθρωσης διαβρώνεται επιφανειακά και έως ένα ορισμένο βάθος σχηματίζοντας ένα υπερκείμενο στρώμα ρεγκολίθου (μανδύα αποσάθρωσης). Η χημική αποσάθρωση των αστρίων αλλά και άλλων ορυκτών του πυριτίου και αργιλίου οδηγεί στο σχηματισμό ορυκτών της αργίλου όπως ο καολινίτης ο οποίος παγιδεύει στο κρυσταλλικό του πλέγμα τα REE που προέρχονται από ορυκτά του υποκείμενου γρανίτη. Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε χαμηλές περιεκτικότητες από 0,04 % έως 0,25% συνολικού REO στην άργιλο. Η εκμετάλλευση όμως αυτών των κοιτασμάτων καθίσταται οικονομικά βιώσιμη επειδή τα στοιχεία της ομάδας των HREE είναι σπάνια και συνεπώς υψηλής αξίας καθώς επίσης μπορούν να απομονωθούν εύκολα με χρήση ασθενών οξέων (Bern et al. 2017).

Τα ιζηματογενούς προέλευσης και συχνά παράκτια κοιτάσματα δημιουργούνται από σπάσιμο των πετρωμάτων, βαρυτικό διαχωρισμό των ορυκτών τους και απόθεση αυτών σε κάποια ιζηματογενή λεκάνη. Έτσι τα ανθεκτικά και βαριά ορυκτά μοναζίτης και ξενότιμο που περιέχουν τις σπάνιες γαίες μαζί με θόριο συγκεντρώνονται και δημιουργούν κοιτάσματα. Τέτοιες αρχαίες παράκτιες αποθέσεις βρίσκονται στις Η.Π.Α και Αυστραλία όπου οι σπάνιες γαίες συνεξορύσσονται ως υποπροϊόν της εκμετάλλευσης τιτανίου και ζirkονίου (Jaireth et al. 2014).

Εκτός από τα συμβατικά κοιτάσματα, υπάρχουν κοιτάσματα σπανίων γαιών στον πυθμένα του Ειρηνικού Ωκεανού σε βάθη από 4 έως 5 km τα οποία συνδέονται με τα κοιτάσματα κονδύλων μαγγανίου. Η εξόρυξή τους ωστόσο δεν καθίσταται οικονομικά βιώσιμη στην παρούσα εποχή (Atwood 2012, Zepf 2013).

5.3 Σημαντικότερα κοιτάσματα παγκοσμίως

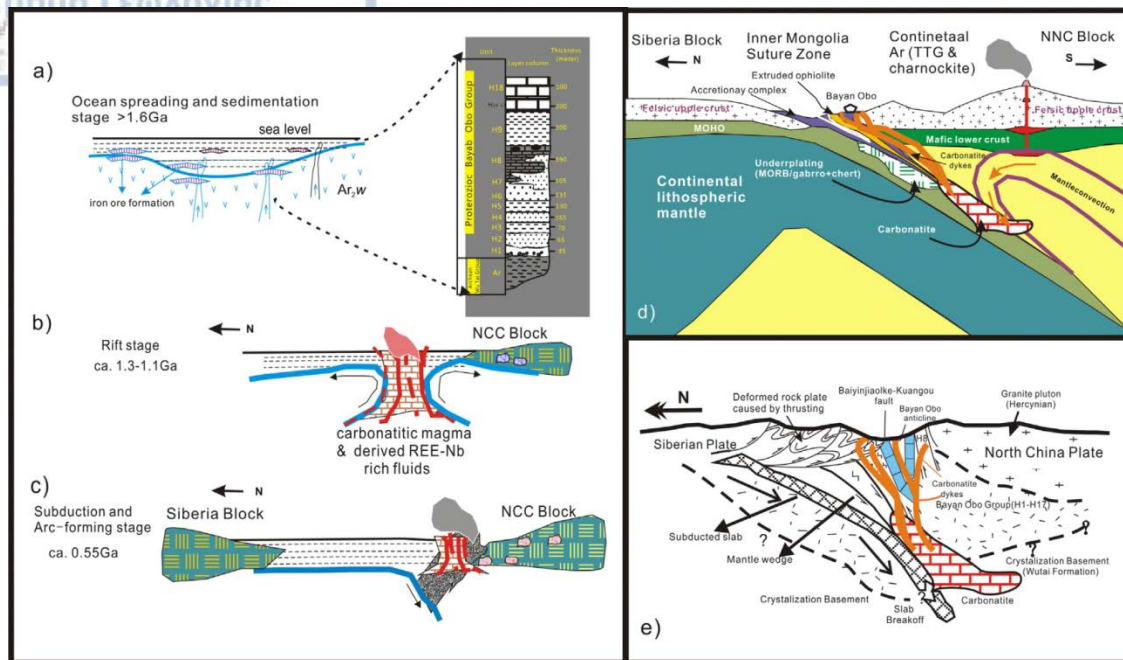
5.3.1 Κίνα

Στην Κίνα βρίσκονται τα τρία μεγαλύτερα κοιτάσματα του κόσμου τα οποία συγκροτούν το 88% των συνολικών κοιτασμάτων της σε REE (Zepf 2013). Το 70%

αυτών αποτελεί το Bayan Obo στην ενδοχώρα της Μογγολίας. Τα άλλα δύο βρίσκονται στις επαρχίες Sichuan και Jiangxi (Eggert et al. 2016).

Το κοίτασμα REE-Fe-Nb του Bayan Obo είναι το μεγαλύτερο παγκοσμίως όσον αφορά τις σπάνιες γαίες (Atwood 2012). Ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1920 αλλά η εκμετάλλευσή του ξεκίνησε το 1950 (Zepf 2013). Βρίσκεται στο βόρειο περιθώριο της Βόρειας Κινεζικής Κρατονικής Πλατφόρμας όπου συνορεύει στα βόρεια με την Ορογενετική Ζώνη της Κεντρικής Ασίας (Smith et al. 2015, Yang et al. 2017). Το μέταλλευμα βρίσκεται μέσα στον σχηματισμό H8 όπως έχει ονομαστεί, ο οποίος είναι ένα δολομιτικό μάρμαρο. Η προέλευση του μαρμάρου είναι έως και σήμερα αμφιλεγόμενη. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν οι απόψεις της καθαρά ιζηματογενούς, της ηφαιστειοϊζηματογενούς και της πυριγενούς προέλευσής του. Στην περιοχή υπάρχουν πολλές καρμπονατιτικές φλέβες οι οποίες διείσδυσαν στους ανώτερους σχηματισμούς συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού H8, στα ~1354 Ma, δηλαδή στο μέσο Πρωτεροζωικό μέγα – αιώνα. Οι φλέβες αυτές έχουν σύσταση δολομιτική, δολομιτική – ασβεστιτική και ασβεστιτική. Υπαίθριες έρευνες από τους Yang et al. (2011) στην περιοχή έδειξαν διείσδυση των ασβεστιτικών μέσα στις δολομιτικές οπότε μπορεί να γίνει σχετική χρονολόγησή τους. Αυτό, όπως αναφέρεται, είναι πολύ σημαντικό στοιχείο δεδομένου ότι από χημικές αναλύσεις έχει βρεθεί ότι η περιεκτικότητα σε REE είναι αυξημένη στις ασβεστιτικές παρά στις δολομιτικές φλέβες. Άρα υπάρχει ένδειξη κλασματικής κρυστάλλωσης και διαφοροποίησης του καρμπονατιτικού μάγματος με αποτέλεσμα την συσσώρευση των REE στα τελικά στάδια κρυστάλλωσης. Γενικά αναφέρεται ότι η παρουσία σπανίων γαιών συνδέεται με τον καρμπονατιτικό μαγματισμό και των συνοδών ρευστών που έλαβε χώρα σε περιβάλλον ενδο-ηπειρωτικής διάρρηξης (Σχήμα 1).

Το κοίτασμα περιέχει τα ορυκτά μπαστναζίτης και μοναζίτης σε αναλογία από 1 : 0,1 έως 1 : 0,5 αντίστοιχα. Ως εκ τούτου περιέχει κυρίως LREE. Η εξόρυξη αρχικά επικεντρώθηκε στην εκμετάλλευση των Fe και Nb και αργότερα στις σπάνιες γαίες ως υποπροϊόν. Πλέον η εκμετάλλευση στοχεύεται αυτοτελώς και προς τις δύο κατευθύνσεις. Η σύσταση του μπαστναζίτη και μοναζίτη είναι παρόμοια και συνοψίζεται στα εξής: 26% La₂O₃, 50% Ce₂O₃, 5% Pr₂O₃, 16% Nd₂O₃, 1% Sm₂O₃ και τα υπόλοιπα REO κάτω από 1% (Zepf 2013). Τα αποθέματά ανέρχονται σε 1,5 δισεκατομμύρια τόνους σιδήρου περιεκτικότητας 35%, τουλάχιστον 48 εκατομμύρια τόνους REO περιεκτικότητας 5-6% και 1 εκατομμύριο τόνους μεταλλεύματος Nb περιεκτικότητας 0,13% (Kanazawa & Kamitani 2006).



Σχήμα 1. Τρόπος γένεσης του Bayan Obo (Yang et al. 2017).

Το κοιτάσμα στο Mianning, Sichuan είναι το δεύτερο μεγαλύτερο στην Κίνα και συνδέεται και αυτό με ανθρακικά σώματα τα οποία περιέχουν κυρίως το ορυκτό μπαστναζίτη με μέση σύσταση 37% La_2O_3 , 47% Ce_2O_3 , 4% Pr_2O_3 , 10% Nd_2O_3 και τα υπόλοιπα REO κάτω από 1% (Zepf 2013).

Το τρίτο μεγαλύτερο είναι εκείνο στην επαρχία Jiangxi. Αποτελείται από αργίλους λατεριτικής αποσάθρωσης με μέση περιεκτικότητα 16% La_2O_3 , 4% Ce_2O_3 , 4% Pr_2O_3 , 17% Nd_2O_3 , 5% Dy_2O_3 . Πρέπει να τονιστεί ότι από αυτά τα νότια κοιτάσματα εξορύσσονται οι πιο σπάνιες HREE συμπεριλαμβανομένου του Y και Sc οι οποίες βρίσκουν πολλές σημαντικές εφαρμογές. Μετά την εξάντληση αυτών των κοιτασμάτων το 2025, και εφόσον δεν ανακαλυφθούν νέα κοιτάσματα, η Κίνα θα μείνει με μόνο μία πηγή HREE στο Guangdong (Zepf 2013).

5.3.2 Η.Π.Α.

Το σημαντικότερο κοιτάσμα στο έδαφος των Η.Π.Α. και δεύτερο μεγαλύτερο παγκοσμίως βρίσκεται στο Mountain Pass στην πολιτεία της Καλιφόρνιας. Πρόκειται για κοιτάσμα σπανίων γαιών και Βαρίου. Ξεκίνησε να λειτουργεί το 1954. Το 1998 έκλεισε λόγω ρύπανσης του περιβάλλοντος αλλά και ανάδυσης της ανταγωνιστικής Κίνας στο διεθνές εμπόριο σπανίων γαιών. Το 2004 παραχωρήθηκε για 30 χρόνια στη

Molycorp σημερινή Neo Performance Materials και το 2007 ξεκίνησε να επαναλειτουργεί. Το 2015 η εταιρία χρεοκόπησε και την λειτουργία του ανέλαβε μια κοινοπραξία κινέζικων συμφερόντων με όνομα MP Mine Operations LLC. Το κοίτασμα χρονολογείται στο μέσο Πρωτεροζωικό και συνδέεται με καρμπονατιτικό μαγματισμό μανδουακής προέλευσης. Κυριότερο ορυκτό είναι ο μπαστναζίτης ενώ η περιεκτικότητα σε REO αγγίζει το 9% (Atwood 2012, Zepf 2013).

5.3.3 Αυστραλία

Στις ακτές τις ανατολικής και δυτικής Αυστραλίας υπάρχουν σημαντικές παράκτιες Νεογενείς και Τεταρτογενείς αποθέσεις βαριάς άμμου πλούσιας σε ορυκτά του τιτανίου τα οποία εξορύσσονται ως κύριο προϊόν μαζί με μοναζίτη και ξενότιμο που χαρακτηρίζονται ως υποπροϊόντα. Ωστόσο είναι σημαντικά εξαιτίας των HREE που περιέχουν (Atwood 2012). Με βάση τον Zepf (2013), το μεγαλύτερο είναι αυτό του Mt. Weld στη δυτική Αυστραλία στο οποίο δραστηριοποιείται η Lynas Corp. Ltd με επιφανειακή μέθοδο εξόρυξης σε μανδύα αποσάθρωσης 60 μέτρων που στη βάση του υπάρχει καρμπονατιτικό σώμα. Το μετάλλευμα στέλνεται για επεξεργασία στην Μαλαισία (Eggert et al. 2016). Σύμφωνα με στοιχεία της εταιρίας είναι σχετικά πλούσιο σε Nd, Pr και Eu.

6. Επεξεργασία μεταλλεύματος και χρήσεις

6.1 Επεξεργασία του μεταλλεύματος

Η εξόρυξη των σπανίων γαιών γίνεται είτε με επιφανειακά είτε με υπόγεια ορυχεία. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα όπως αυτό στο Bayan Obo εξορύσσονται επιφανειακά. Το μέταλλευμα στη συνέχεια μεταφέρεται στο εργοστάσιο επεξεργασίας όπου γίνεται η θραύση σε κοκκομετρία τέτοια ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμών των ορυκτών. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ένας πρώτος εμπλουτισμός, είτε με βαρυτικές ή ηλεκτρομαγνητικές μεθόδους, είτε με επίπλευση σε αφρό, ανάλογα με την εκάστοτε ορυκτολογία του πετρώματος. Ο βαθμός περιεκτικότητας του μεταλλεύματος από καρμπονατιτικά και υπεραλκαλικά συστήματα κυμαίνεται μεταξύ 0,8 και 12% κατά βάρος REO. Συνεπώς γίνεται αντιληπτό ότι το μεγαλύτερο μέρος του αρχικού υλικού είναι άχρηστο. Στη συνέχεια το μέταλλευμα δέχεται μια ακόμα επεξεργασία για να απομακρυνθεί το Th και U που περιέχει. Γενικά αναφέρεται ότι ο μπαστναζίτης περιέχει 70 – 74% κατά βάρος REO, 0 – 0,3% ThO₂ και 0,09% UO₂, ο μοναζίτης 35 - 71% REO, 0 - 20% ThO₂ και 0 - 16% UO₂ ενώ το ξενότιμο 52 – 67% REO, 0 - 3% ThO₂ και 0 – 5% UO₂. Τα στοιχεία αυτά ωστόσο είναι ενδεικτικά για το σύνολο των κοιτασμάτων. Το καθένα μπορεί να αποκλίνει σημαντικά ως προς τις παραπάνω περιεκτικότητες. Επειδή τα κοιτάσματα είναι σχετικά λίγα και το καθένα παρουσιάζει διαφορετικά πετρολογικά χαρακτηριστικά και ορυκτολογικές παραγενέσεις, ακολουθούνται διαφορετικές μέθοδοι διαχωρισμού των REE, οι οποίες μπορεί να βρίσκονται σε παραπάνω από ένα ορυκτό. Κοινό ωστόσο γνώρισμα είναι η παρουσία των ραδιενεργών στοιχείων Th και U καθώς και η επεξεργασία που υπόκεινται για τον διαχωρισμό τους (Verplanck et al. 2014).

6.2 Απομάκρυνση Th

Όπως αναφέρουν οι Zhu et al. (2015), τα στοιχεία των σπανίων γαιών συνυπάρχουν με το θόριο και ουράνιο εξαιτίας αντικαταστάσεων που συμβαίνουν στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών λόγω παρόμοιας ιοντικής ακτίνας των πρώτων. Παρακάτω γίνεται αναφορά στα κοιτάσματα Bayan Obo, Inner Mongolia και Liangshan, Sichuan που αποτελούν τα δύο σημαντικότερα εντός της Κίνας. Οι άργιλοι προσρόφησης ιόντων στις νότιες περιοχές δεν θα αναφερθούν επειδή δεν περιέχουν σημαντικές ποσότητες στα παραπάνω ραδιενεργά στοιχεία οπότε δεν

λαμβάνεται κανένα μέτρο προ-επεξεργασίας. Πρέπει να αναφερθεί ότι το κυρίως πρόβλημα εντοπίζεται στην διαχείριση του θορίου παρά στο ουράνιο το οποίο δεν εμφανίζεται σε σημαντικές ποσότητες για να εξορυχθεί ως υποπροϊόν ή να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα.

Το 90% του μεταλλεύματος του Bayan Obo ακολουθεί την μέθοδο της επεξεργασίας με οξύ. Μετά τον πρώτο εμπλουτισμό, οι περιεκτικότητες ανέρχονται σε 50 - 60% REO, 0,18 - 0,3% ThO₂ και < 0,001% U₃O₈. Αρχικά γίνεται ανάμειξη με ισχυρό H₂SO₄ σε πάνω από 500°C. Τα φωσφορικά ορυκτά αντιδρούν με το H₂SO₄ και δίνουν H₃PO₄ το οποίο αφυδατώνεται σε πυροφωσφορικό οξύ (H₄P₂O₇). Το Th στη συνέχεια αντιδράει με το H₂SO₄ και δημιουργεί θειικό θόριο. Τέλος έχουμε την αντίδραση του θειικού θορίου με το πυροφωσφορικό οξύ και τον σχηματισμό πυροφωσφορικού θορίου που είναι αδιάλυτο ακόμα και με παρουσία ισχυρού οξέος. Συνοπτικά οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

- 1) $2\text{REPO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
- 2) $2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \uparrow (200 - 300^\circ\text{C})$
- 3) $\text{Th}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
- 4) $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{ThP}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Οι σπάνιες γαίες απομακρύνονται με χρήση νερού ενώ το θόριο παραμένει στο ίζημα. Στο νέο διάλυμα ισχύει η αναλογία: ThO₂ / REO < 0.01%

Μόνο στο 10% του μεταλλεύματος γίνεται επεξεργασία με την αλκαλική μέθοδο λόγω υψηλότερου κόστους. Η μέθοδος περιλαμβάνει μετατροπή των σπανίων γαιών και θορίου στα υδροξείδιά τους. Έπειτα, με χρήση HCl ώστε να επιτευχθεί όξινο περιβάλλον, το θόριο μαζί με τον σίδηρο καταβυθίζονται. Στο ίζημα που δημιουργείται, το ποσοστό ThO₂ μπορεί να φτάσει το 10%.

Στην επαρχία Sichuan, δεύτερη μεγαλύτερη περιοχή παραγωγής στην Κίνα, το μέταλλευμα περιλαμβάνει κυρίως μπαστναζίτη. Μετά από έναν αρχικό εμπλουτισμό, τα REO φτάνουν το 60 - 70%, το ThO₂ το 0,2 - 0,3% και το U₃O₈ το 0,002%. Σε αυτήν την ποσότητα το ουράνιο δεν μπορεί να προκαλέσει προβλήματα οπότε δεν λαμβάνεται υπόψη στον διαχωρισμό. Το θόριο ωστόσο, με χρήση υδροχλωρικού οξέος και θέρμανση στους 500°C, καταβυθίζετε σε ίζημα μαζί με το Ce, το οποίο μέσω αυτής της διαδικασίας μετατρέπεται από τρισθενές σε τετρασθενές. Οι υπόλοιπες τρισθενείς σπάνιες γαίες μένουν στο διάλυμα οπότε και απομακρύνονται. Στη συνέχεια, σε αναγωγικές συνθήκες, το Th και Ce μετατρέπονται στα υδροξείδιά

τους όπου το Ce από τετρασθενές μεταπίπτει σε τρισθενές και επιπλέει στο διάλυμα, σε αντίθεση με το Th που παραμένει στο ίζημα. Έτσι απομακρύνεται και το Ce.

Είναι σημαντική η ασφαλής αποθήκευση των προϊόντων των παραπάνω αντιδράσεων που περιέχουν θόριο σε χώρους απόθεσης, απομονωμένων από το περιβάλλον. Με βάση τους Zhu et al. (2015), τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για ανεύρεση νέων μεθόδων απόληψης του θορίου και μετατροπής του σε καθαρό οξείδιο ώστε να γίνει πιο ασφαλής η αποθήκευση αλλά και η μελλοντική χρήση του. Αυτό σημαίνει ότι θα εξορύσσεται ως υποπροϊόν. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει ακόμα, όμως λόγω της συνεχιζόμενης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος από την εξόρυξη των REE, ίσως επιβληθεί στο μέλλον ως μέτρο προστασίας. Όπως αναφέρει η Brumme (2014), παρόλο που οι σπάνιες γαίες επιβαρύνουν το περιβάλλον κατά την εξόρυξή τους, εν τούτοις όμως βοηθάνε στην προστασία του μέσω των εφαρμογών που έχουν στην παραγωγή καθαρής ενέργειας αλλά και εξοικονόμησής της.

6.3 Χρήσεις σπανίων γαιών

Σύμφωνα με τον Zepf (2013), τα πεδία εφαρμογών των REE περιλαμβάνουν την ενέργεια, την προστασία του περιβάλλοντος, την ψηφιακή τεχνολογία καθώς και ιατρικές και στρατιωτικές εφαρμογές, ορισμένες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Η Brumme (2014) χωρίζει τις εφαρμογές σε ώριμες και σε νεότερες ή αναδυόμενες. Οι ώριμες περιλαμβάνουν τους καταλύτες, την υαλουργία, τον φωτισμό και την μεταλλουργία ενώ οι αναδυόμενες τα κράματα μπαταριών, την κεραμική και τους μόνιμους μαγνήτες.

Οι Charalampides et al. (2015) αναφέρουν ότι οι ώριμες εφαρμογές απορροφούν το 59% της παγκόσμιας παραγωγής REE ενώ οι αναδυόμενες το 41%. Στις ώριμες εφαρμογές, η χρήση των στοιχείων La και Ce προσμετρείται στο 80% του συνόλου των REE που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την κατηγορία ενώ στις νεότερες βρίσκουν εφαρμογή τα στοιχεία Dy, Nd και Pr σε ποσοστό 85%. Με βάση στοιχεία της εξορυκτικής εταιρίας Lynas Corporation Ltd στα οποία βασίστηκαν οι επόμενες τρεις υποπαράγραφοι, οι βασικοί τομείς που βρίσκουν εφαρμογές οι σπάνιες γαίες είναι η προστασία του περιβάλλοντος, η ενέργεια και η ψηφιακή τεχνολογία.



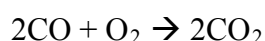
Πίνακας 4. Εφαρμογές των REE (Zepf 2013).

Χημικό στοιχείο	Εφαρμογές
La	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, καταλύτες
Ce	Καταλύτες, τζάμια με προστασία UV
Pr	Υποκατάστατο του Nd στους μόνιμους μαγνήτες
Nd	Μόνιμοι μαγνήτες
Sm	Μόνιμοι μαγνήτες (του τύπου SmCo)
Eu	Χρωματισμός (κόκκινο χρώμα στις οθόνες)
Gd	Παράγοντας αντίθεσης στους μαγνητικούς τομογράφους
Tb	Κράματα, υποκατάστατο του Dy στους μόνιμους μαγνήτες
Dy	Μόνιμοι μαγνήτες
Ho	Λείζερ
Er	Ενίσχυση δέσμης φωτός οπτικών ινών
Tm	Ακτίνες - X
Yb	Οπτικούς φακούς, αισθητήρες πίεσης
Lu	Ανίχνευση σωματιδίων υψηλής ενέργειας
Sc	Κράματα, κεραμική
Y	YIG (Yttrium Iron Garnet), σταθεροποίηση ZrO ₂ , λείζερ

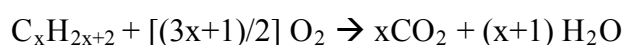
6.3.1 Προστασία του περιβάλλοντος

Η κύρια εφαρμογή σε αυτό το πεδίο είναι στους καταλύτες αυτοκινήτων οι οποίοι μετατρέπουν τα ρυπογόνα αέρια από την καύση στη μηχανή σε μη τοξικές ενώσεις. Οι πιο νέοι καταλύτες ονομάζονται τριφασικοί επειδή μέσα τους πραγματοποιούνται τρεις φάσεις αντιδράσεων.

1. Η πρώτη φάση περιλαμβάνει αντιδράσεις οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στο σχετικά μη επιβλαβές διοξείδιο του άνθρακα όπως φαίνεται από την παρακάτω εξίσωση αντίδρασης:



2. Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει την οξείδωση σύνθετων άκαυστων υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό:



3. Στην τελευταία φάση γίνεται μετατροπή των νιτρικών οξειδίων (NO_x) σε λιγότερο επιβλαβές άζωτο:



Οι καταλύτες αποτελούνται από πολύτιμα μέταλλα, ζιρκόνιο και σπάνιες γαίες, κυρίως Ce, όμως μπορούν να προστεθούν La και Nd σε μικρές ποσότητες. Το Ce χρησιμοποιείται επειδή έχει δύο καταστάσεις οξείδωσης (+3 και +4) οπότε ανάλογα με το εκάστοτε αντιδρών αέριο, μπορεί είτε να δεσμεύσει οξυγόνο, είτε να το απελευθερώσει στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Ο συνδυασμός Ce και Zr παρουσιάζει επιπλέον ιδιότητες. Αρχικά μειώνει την ποσότητα πολύτιμων μετάλλων όπως ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο και το ρόδιο που απαιτούνται στον καταλύτη επιτρέποντας την μείωση του κόστους, αλλά επιπλέον σταθεροποιεί την διασπορά των πολύτιμων μετάλλων του στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ανάδυση της αυτοκινητοβιομηχανίας υβριδικών και ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Το γεγονός αυτό αποδίδεται εν μέρει και στη χρήση κραμάτων σπανίων γαιών στην κατασκευή τους με συνέπεια την μείωση του βάρους και αύξηση της απόδοσής τους, ενώ παράλληλα μειώνονται και οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου λόγω μικρότερων ενεργειακών απαιτήσεων.

6.3.2 Ενέργεια

Εξαιτίας των φθοριζουσών ιδιοτήτων δίχως θέρμανση που παρουσιάζουν οι σπάνιες γαίες, χρησιμοποιούνται στην παρασκευή λαμπτήρων φθορισμού. Οι λαμπτήρες αυτοί καταναλώνουν έως και 75% λιγότερη ενέργεια σε σχέση με τους συμβατικούς λαμπτήρες πυρακτώσεως ενώ παράλληλα παράγουν την ίδια ποσότητα φωτός. Όσον αφορά την σύγκρισή με τους λαμπτήρες τύπου LED, εκείνοι που περιέχουν σπάνιες γαίες μπορεί να υστερούνται σε χρόνο ζωής και κατανάλωση ενέργειας όμως δεν χρειάζονται σύστημα διάχυσης του φωτός, το οποίο είναι απαραίτητο στους τύπους LED.

Μια άλλη χρήση στον τομέα αυτόν είναι ως καταλύτες στην διύλιση του αργού πετρελαίου μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται Fluid Catalytic Cracking (FCC). Οι καταλύτες αποτελούνται από συνθετικό ζεόλιθο στον οποίο εισάγεται κυρίως La σε ποσοστό 3% του βάρους του ζεολίθου προσδίδοντάς του θερμική σταθερότητα και διατηρώντας την μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης. Ο όρος cracking αναφέρεται στο σπάσιμο των μακρών αλυσίδων υδρογονανθράκων σε μικρότερες

και τον μετέπειτα ισομερισμό τους που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή βενζίνης και πετρελαίου κίνησης (diesel).

Εξίσου καθοριστικής σημασίας είναι και η ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που επιτρέπεται και από τη χρήση σπανίων γαιών σε υλικά όπως οι μόνιμοι μαγνήτες οι οποίοι εμπεριέχονται στις ανεμογεννήτριες. Ως πηγή ενέργειας, ο άνεμος κινεί μια προπέλα, συνήθως τριών λεπίδων. Η κίνηση αυτή μεταδίδεται σε έναν άξονα, ως επί το πλείστον οριζόντιο, ο οποίος με τη σειρά του περιστρέφει ένα σύστημα μόνιμων μαγνητών αντίθετης πολικότητας γύρω από ένα πηνίο με αποτέλεσμα την παραγωγή ρεύματος. Οι μόνιμοι μαγνήτες είναι μαγνήτες οι οποίοι διατηρούν τις μαγνητικές τους ιδιότητες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Δομούνται με βάση τον χημικό τύπο $RE_2TM_{14}B$ όπου RE = σπάνια γαία, TM = Στοιχείο μετάπτωσης (συνήθως Fe) και B = Βόριο. Στο πλέγμα του υλικού μπορεί να χρησιμοποιηθούν περισσότερες από μία σπάνιες γαίες. Γενικά οι μόνιμοι μαγνήτες περιλαμβάνουν ~70% Nd , ~25% Pr , ~5% Dy , ~2% Gd και ~0.2% Tb . Για την κατασκευή μιας ανεμογεννήτριας απόδοσης 3 MW χρησιμοποιούνται περίπου δύο τόνοι αυτών. Υπολογίζεται ότι το 30% της αύξησης χρήσης μόνιμων μαγνητών σπανίων γαιών θα οφείλεται σε αυτήν την εφαρμογή τους.

6.3.3 Ψηφιακή τεχνολογία

Σε αυτόν τον τομέα περιλαμβάνονται προϊόντα σύγχρονης τεχνολογίας όπως έξυπνα κινητά τηλέφωνα (smartphones), οθόνες LCD, οπτικοί φακοί καμερών, ηλεκτρονικοί υπολογιστές, CD / DVD players, οπτικοακουστικές συσκευές ακόμα και ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Οι μόνιμοι μαγνήτες σπανίων γαιών αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι των κινητών τηλεφώνων αφού βρίσκονται στο μεγάφωνο, στο σύστημα δόνησης αλλά και στα ακουστικά που συνήθως το συνοδεύουν. Συνολικά, σύμφωνα με τον Zepf (2013), ένα κινητό τηλέφωνο περιέχει τουλάχιστον 1,1 γραμμάρια μόνιμων μαγνητών. Η ποσότητα αυτή μπορεί να φαίνεται με μια πρώτη ματιά μικρή όμως η παραγωγή έξυπνων κινητών τηλεφώνων έχει αυξηθεί και συνεχίζει να αυξάνεται με ραγδαίους ρυθμούς. Χαρακτηριστική είναι επίσης και η χρήση τους στους σκληρούς δίσκους (HDD) οι οποίοι αποτελούν ένα μαγνητικό μέσο αποθήκευσης.

7. Εμπόριο, αποθέματα και οικονομικά στοιχεία

7.1 Η ιστορία της εξόρυξης των REE

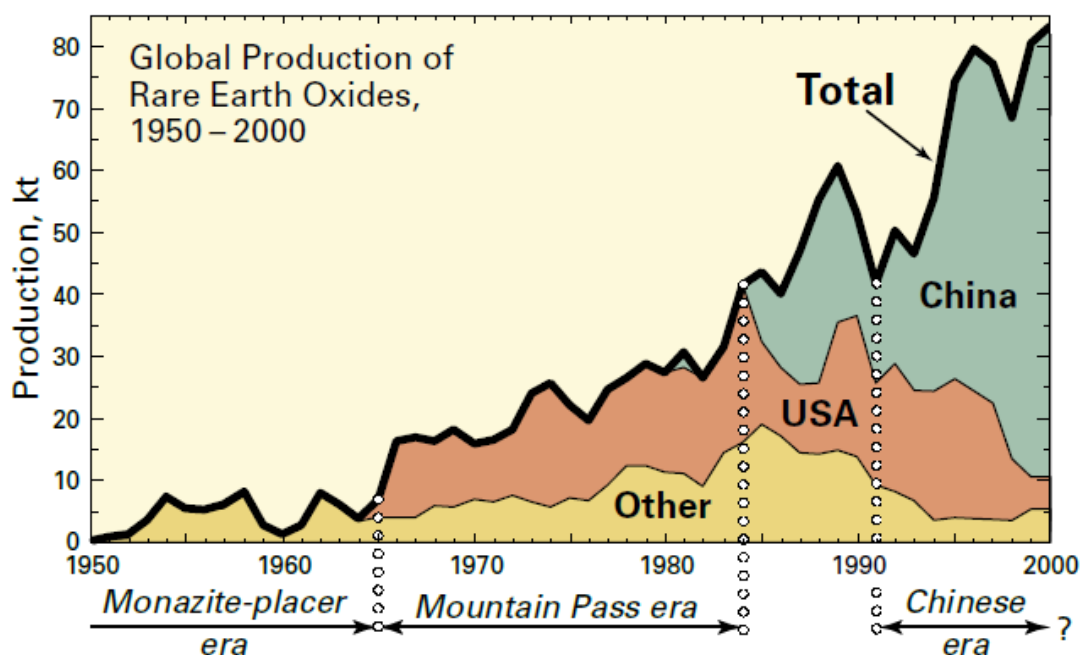
Σύμφωνα με στοιχεία της United States Geological Survey (USGS 2017), από την ανακάλυψη των σπανίων γαιών μέχρι και το 1950 παράγονταν μόνο μικρές ποσότητές τους, κυρίως από κοιτάσματα παράκτιων αποθέσεων, πηγματιτικές φλέβες και καρμωνατίτες, σαν υποπροϊόντα της εξόρυξης ουρανίου και νιόβιου. Χρησιμοποιούνταν κυρίως στην έρευνα παρά στον εμπορικό τομέα. Στη συνέχεια ανακαλύφθηκε το καρμωνατιτικού συστήματος κοίτασμα στο Mountain Pass, USA με την μεγαλύτερη συγκέντρωση REO (8 – 12%) για τα δεδομένα της εποχής. Μέχρι το 1966 ήταν το μοναδικό ορυχείο στον κόσμο όπου η εξορυκτική διαδικασία στόχευε αποκλειστικά στα REE. Παράλληλα, η εμπορευματοποίηση της έγχρωμης τηλεόρασης οδήγησε σε αύξηση της ζήτησης του Eu το οποίο της προσέδιδε το έντονο κόκκινο χρώμα. Η αύξηση της παραγωγής αυτών των εξωτικών έως τότε μετάλλων, οδήγησε στην ανεύρεση νέων εφαρμογών. Από το 1965 μέχρι το 1985, το Mountain Pass ήταν η κύρια πηγή REE ενώ οι ΗΠΑ μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως αυτάρκεις προς αυτά.

Το 1985, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, η Κίνα εισήλθε δυναμικά στην παραγωγή και επεξεργασία των REE. Δύο ήταν οι κύριες πηγές: το Bayan Obo και οι άργιλοι προσρόφησης ιόντων της τροπικής νότιας Κίνας. Οι τελευταίες κατέστησαν δυνατή και εύκολη την εξόρυξη και επεξεργασία ικανοποιητικών ποσοτήτων HREE. Καθ' όλη τη διάρκεια αυτή, το Mountain Pass άρχισε να υπολειτουργεί ώσπου τελικά έκλεισε εξαιτίας περιβαλλοντικών παραγόντων.

Το 1999 και 2000, πάνω από το 90% των REE που χρησιμοποιήθηκαν εντός των Η.Π.Α. προήλθαν είτε απευθείας από την Κίνα, είτε από τρίτους οι οποίοι προμηθεύονταν από εκείνη. Η μετάβαση από την αυτάρκεια στην εξάρτηση εντός τόσο λίγων ετών έγινε εξαιτίας του χαμηλότερου λειτουργικού και ρυθμιστικού κόστους στην Κίνα, της αύξησης της παραγωγής ηλεκτρονικών εντός αυτής αλλά και των μεγάλων και πολυάριθμων κοιτασμάτων της χώρας. Επιπλέον, καθοριστικής σημασίας παράγοντας ήταν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εξόρυξης στο Mountain Pass οι οποίες δεν συμβάδιζαν με πρότυπο ανεπτυγμένης χώρας. Η Κίνα ωστόσο δεν είχε το ίδιο πρόβλημα αφού στόχευε αποκλειστικά στην ανάπτυξη.

Η κυριαρχία της Κίνας έθεσε σε επαγρύπνηση τις Η.Π.Α. αφού εξαιτίας της ξεκίνησε και η μετανάστευση ειδικών σε θέματα εξόρυξης και επεξεργασίας προς την

πρώτη, επομένως επηρεάστηκε και το κομμάτι τις έρευνας και ανεύρεσης νέων εφαρμογών. Πέραν όμως από το εμπορικό σκέλος, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε συστήματα αεράμυνας, σε πυραύλους και συστήματα καθοδήγησής τους, σε μηχανές πολεμικών αεροσκαφών και σε δορυφόρους. Συνεπώς η εθνική ασφάλεια των Η.Π.Α. εξαρτάται σε ορισμένο βαθμό από την πρόσβασή τους στην αγορά σπανίων γαιών. Εφόσον η προμήθεια γίνεται σχεδόν αποκλειστικά από την Κίνα, η αγορά σπανίων γαιών εξαρτάται από την πολιτική και οικονομική σταθερότητα στο εσωτερικό της χώρας καθώς και από τις σχέσεις της με τις χώρες - αγοραστές.



Σχήμα 2: Η παγκόσμια παραγωγή Rare Earth Oxide (REO) ανά χώρα για το διάστημα 1950-2000. Διακρίνεται η απότομη ανάδυση της Κίνας (USGS 2005).

7.2 Η μείωση των εξαγωγών το 2011

Η Κίνα, βασιζόμενη στην ανάγκη διατήρησης των περιορισμένων πόρων REE για τις απαιτήσεις της εγχώριας παραγωγής αλλά και στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εξόρυξης, αποφάσισε το 2011 να περιορίσει τις εξαγωγές κατά 35% (Charalampides et al. 2015) μέσω μείωσης του ποσοστού παραγωγής προς εξαγωγή, μείωσης των αδειών εξαγωγής και αύξησης των δασμών. Η απόφαση αυτή οδήγησε τις χώρες – καταναλωτές να ξεκινήσουν αποθήκευση προϊόντος, έρευνες σε νέα πεδία για ανεύρεση κοιτασμάτων και επαναλειτουργία παλιών ορυχείων όπως το Mountain Pass και Mt. Weld. Έκτοτε θεσμοί όπως η Ευρωπαϊκή Επιτροπή και το Υπουργείο

Ενέργειας των Η.Π.Α. έχουν κατατάξει τις REE εντός της κλίμακας των κρίσιμων μετάλλων (critical metals). Σύμφωνα με την Brumme (2014) η κλίμακα κρισιμότητας αντικατοπτρίζει την υψηλή οικονομική σημασία σε σχέση με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και το ρίσκο προμήθειας. Εξαιτίας των ελάχιστων κοιτασμάτων HREE, τα στοιχεία αυτά έχουν καταταγεί ως τα υψηλότερα όσον αφορά το ρίσκο προμήθειας.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, ήδη από το 2008 ανακοίνωσε την «Πρωτοβουλία για τις Πρώτες Ύλες - Raw Materials Initiative» που είναι μια στρατηγική τριών πυλώνων για την ανάπτυξη της απασχόλησης και της ανταγωνιστικότητας (Tiebs 2010). Πρώτος πυλώνας είναι η εξασφάλιση πρόσβασης των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης σε πρώτη ύλη με τις ίδιες προϋποθέσεις που ισχύουν για τους ανταγωνιστές της. Δεύτερος πυλώνας είναι η δημιουργία κατάλληλων συνθηκών ώστε να καταστεί βιώσιμη η εξόρυξη εντός των κρατών – μελών, πάντα με μέριμνα προς το περιβάλλον. Τελευταίος πυλώνας είναι η αποτελεσματική αξιοποίηση των κοιτασμάτων και η αύξηση της σχεδόν ανύπαρκτης ανακύκλωσης, η οποία όσον αφορά τις σπάνιες γαίες είναι μικρότερη του 1%, ώστε να ανεξαρτητοποιηθεί η αγορά από την πρώτη ύλη άρα συνεπώς και από την Κίνα. Ένα άλλο μέτρο θα μπορούσε να είναι η παραγωγή σπανίων γαιών από ήδη γνωστά κοιτάσματα που πιθανώς τα περιέχουν, όπως για παράδειγμα τα βωξιτικά κοιτάσματα της Στερεάς Ελλάδας, όπου σε ορισμένα τμήματά τους μπορεί να υπάρχουν σε ποσότητες 3,275 – 6,378 γραμμάρια ανά τόνο, που σήμερα όμως δεν αξιοποιούνται (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2011, 2013, Tsirambides & Filippidis 2012, Charalampides et al. 2015, Gamaletsos et al. 2016).

7.3 Αποθέματα και αξία εμπλουτισμάτων

Οι σπάνιες γαίες αρχικά εξάγονται από το πέτρωμα ενωμένες με οξυγόνο και χωρίζονται σε εμπλουτίσματα αποτελούμενα από μία μόνο σπάνια γαία. Τα εμπλουτίσματα, ανάλογα με τη ζήτηση έχουν και έναν ορισμένο βαθμό καθαρότητας στο εκάστοτε μέταλλο. Τα οξείδια στη συνέχεια χυτεύονται είτε σε αυτοφυή μέταλλα είτε σε κράματα μετάλλων. Τα κράματα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή εξαρτημάτων στις διάφορες εφαρμογές που βρίσκουν (Gholz 2014).

Συνήθως η εκτίμηση του δυναμικού ενός κοιτάσματος γίνεται σε ποσοστό οξειδίων σπανίων γαιών (REO) ανά τόνο ή ανά τη συνολική μάζα του κοιτάσματος. Τα αποθέματα όμως των χωρών υπολογίζονται κατευθείαν σε εκατομμύρια τόνους οξειδίων. Σε οξείδια συνήθως γίνεται και η εμπορία των σπανίων γαιών. Στον Πίνακα

5 παρουσιάζονται τα αποθέματα όπως υπολογίστηκαν τον Ιανουάριο του 2017 και η παραγωγή οξειδίων σπανίων γαιών ανά χώρα για το έτος 2016. Την περίοδο 2011-2013, οι τιμές ορισμένων Rare Earth Oxide (REO) αυξήθηκαν απότομα, εξαιτίας της κρίσης που πέρασε η αγορά με την μείωση των εξαγωγών της Κίνας (USGS 2017).

Πίνακας 5. Παγκόσμια αποθέματα (2017) και παραγωγή (2016) σε metric tons of Rare Earth Oxide (REO) (USGS 2017)

Χώρα	Αποθέματα (2017)	Παραγωγή (2016)
Κίνα	44.000.000	105.000
Βιετνάμ	22.000.000	300
Βραζιλία	22.000.000	1.100
Ρωσία	18.000.000	3.000
Ινδία	6.900.000	1.700
Αυστραλία	3.400.000	14.000
Γροιλανδία	1.500.000	-
Η.Π.Α.	1.400.000	-
Νότιος Αφρική	860.000	-
Καναδάς	830.000	-
Μαλάουι	136.000	-
Μαλαισία	30.000	300
Ταϊλάνδη	-	800
Σύνολο:	120.000.000	126.000

8. Συμπεράσματα

Οι σπάνιες γαίες (REE: Rare Earth Elements) είναι μια ομάδα 17 χημικών στοιχείων, 15 λανθανίδες με ατομικούς αριθμούς 57-71. Τα στοιχεία αυτά είναι το Λανθάνιο (La), το Δημήτριο (Ce), το Πρασεοδύμιο (Pr), το Νεοδύμιο (Nd), το Προμήθειο (Pm), το Σαμάριο (Sm), το Ευρώπιο (Eu), το Γαδολίνιο (Gd), το Τέρβιο (Tb), το Δυσπρόσιο (Dy), το Όλμιο (Ho), το Έρβιο (Er), το Θούλιο (Tm), το Υτέρβιο (Yb) και το Λουτήτιο ή Λουτέτσιο (Lu). Τα υπόλοιπα 2 είναι το Σκάνδιο (Sc) και το Ύτριο (Y) με ατομικούς αριθμούς 21 και 39 αντίστοιχα.

Το ενδιαφέρον για τις σπάνιες γαίες αυξήθηκε σημαντικά τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των εφαρμογών στην τεχνολογία αιχμής. Μεγάλες διαφορές τιμών παρουσιάζονται στην αγορά των οξειδίων των σπανίων γαιών (REO: Rare Earth Oxide) που κυμαίνονται από ~173 \$/kg (La_2O_3) μέχρι ~5.880 \$/kg (Eu_2O_3). Ο κυρίαρχος ρόλος της Κίνας στα αποθέματα και στην παραγωγή και το γεγονός ότι οι σπάνιες γαίες είναι απαραίτητες για την κατασκευή οπλικών συστημάτων, καταστούν κατανοητή τη σημαντικότητα των σταθερών εμπορικών, πολιτικών και στρατιωτικών σχέσεων της Κίνας, καθώς και τις συνέπειες μιας πιθανής κρίσης. Το ενδιαφέρον στρέφεται στην κοιτασματολογική έρευνα των σπανίων γαιών, όπως οι βωξίτες, οι βωξιτικοί λατερίτες και η ερυθρή λάσπη της μεταλλουργίας αλουμινίου.

Οι σπάνιες γαίες χωρίζονται συνήθως σε 2 υποομάδες: (1) Ελαφριές σπάνιες γαίες (Light Rare Earth Elements, LREE) με τα στοιχεία από La έως Sm + Sc και (2) Βαριές σπάνιες γαίες (Heavy Rare Earth Elements, HREE) με τα στοιχεία από Eu έως Lu + Y.

Τα σημαντικότερα ορυκτά των κοιτασμάτων σπανίων γαιών, είναι ο μπαστναζίτης (bastnäsite), ο μοναζίτης (monazite) και το ξενότιμο (xenotime). Ο μπαστναζίτης έχει γενικό χημικό τύπο LaCO_3F όπου το La συμβολίζει τις λανθανίδες. Τα οξείδια των σπανίων γαιών (REO) αποτελούν περίπου το 75% της μάζας του. Ο μοναζίτης έχει γενικό χημικό τύπο LaPO_4 όπου το La αντιπροσωπεύει τα στοιχεία Ce, La, Nd και Pr, ενώ τα REO αποτελούν περίπου το 70% της μάζας του. Το ξενότιμο έχει γενικό χημικό τύπο LaPO_4 αλλά συχνά συναντάται και με τον τύπο YPO_4 επειδή περιέχει κυρίως Y. Το οξείδιο Y_2O_3 αποτελεί περίπου το 61% της μάζας του. Αν και δεν είναι τόσο διαδεδομένο στον φλοιό της Γης, έχει μεγάλη οικονομική σημασία γιατί είναι σημαντική πηγή HREE.

Τα κοιτάσματα σπανίων γαιών χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα πρωτογενή από μαγματική δράση και τα δευτερογενή από αποσάθρωση. Τα πρωτογενή με τη σειρά τους τα χωρίζουν σε καρμπονατιτικής (Carbonatites) και σε υπεραλκαλικής (Peralkaline) προέλευσης, ενώ τα δευτερογενή στις αργίλους προσρόφησης ιόντων (Ion – adsorption clays) και στα ιζηματογενή κοιτάσματα από αποσάθρωση (Placer deposits). Οι άργιλοι προσρόφησης ιόντων βρίσκονται σε αφθονία στη Νότια Κίνα και αποτελούν πρωταρχική πηγή HREE + Y και ακολουθούν τον μηχανισμό δημιουργίας των λατεριτών. Η διαδικασία αποσάθρωσης οδηγεί σε χαμηλές περιεκτικότητες <0,25% REO στην άργιλο. Η εκμετάλλευση αυτών των κοιτασμάτων καθίσταται οικονομικά βιώσιμη, επειδή τα στοιχεία της ομάδας των HREE είναι σπάνια και υψηλής αξίας, καθώς επίσης μπορούν να απομονωθούν εύκολα με χρήση ασθενών οξέων. Στα ιζηματογενούς προέλευσης σχηματισμούς, τα ανθεκτικά και βαριά ορυκτά μοναζίτης και ξενότιμο που περιέχουν σπάνιες γαίες και θόριο συγκεντρώνονται και δημιουργούν κοιτάσματα, όπως οι παράκτιες αποθέσεις στις Η.Π.Α και Αυστραλία, όπου οι σπάνιες γαίες συνεξορύσσονται με το τιτάνιο και ζirkόνιο.

Στην Κίνα βρίσκονται τα σημαντικότερα κοιτάσματα του κόσμου τα οποία συγκροτούν το 88% των συνολικών κοιτασμάτων σε σπάνιες γαίες. Το μεγαλύτερο (Bayan Obo) βρίσκεται στην ενδοχώρα της Μογγολίας, τα άλλα δύο βρίσκονται στις επαρχίες Sichuan και Jiangxi. Το σημαντικότερο κοιτάσμα των Η.Π.Α. και δεύτερο μεγαλύτερο παγκοσμίως βρίσκεται στο Mountain Pass στην Καλιφόρνια, από το 2015 την λειτουργία του κοιτάσματος ανέλαβε κοινοπραξία κινέζικων συμφερόντων. Στις ανατολικές και δυτικές ακτές της Αυστραλίας υπάρχουν σημαντικές παράκτιες Νεογενείς και Τεταρτογενείς αποθέσεις βαριάς άμμου πλούσιας σε ορυκτά του τιτανίου που εξορύσσονται μαζί με μοναζίτη και ξενότιμο. Το μεγαλύτερο κοιτάσμα της Αυστραλίας βρίσκεται στο Mt. Weld στα δυτικά της χώρας, είναι πλούσιο σε Nd, Pr και Eu, η εξόρυξη είναι επιφανειακή σε μανδύα αποσάθρωσης 60 μέτρων.

Στις περιπτώσεις που υπάρχει παρουσία ραδιενεργών στοιχείων, μετά τον πρώτο εμπλουτισμό το μέταλλευμα δέχεται μια ακόμα επεξεργασία για να απομακρυνθεί το Th και U. Γενικά, ο μπαστναζίτης περιέχει 70-74% REO, 0-0,3% ThO₂ και 0,09% UO₂, ο μοναζίτης 35-71% REO, 0-20% ThO₂ και 0-16% UO₂, ενώ το ξενότιμο 52-67% REO, 0-3% ThO₂ και 0 – 5% UO₂.

Τα πεδία εφαρμογών των σπανίων γαιών περιλαμβάνουν την ενέργεια, την προστασία του περιβάλλοντος, την ψηφιακή τεχνολογία καθώς και ιατρικές και

στρατιωτικές εφαρμογές. Ορισμένες από τις εφαρμογές είναι: Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, καταλύτες, τζάμια με προστασία UV, μόνιμοι μαγνήτες, κόκκινος χρωματισμός στις οθόνες, παράγοντας αντίθεσης στους μαγνητικούς τομογράφους, λέιζερ, οπτικές ίνες, ακτίνες-X, οπτικούς φακούς, αισθητήρες πίεσης, ανίχνευση σωματιδίων υψηλής ενέργειας, κράματα, κεραμική, κ.ά.

Η χρήση κραμάτων σπανίων γαιών στα υβριδικά και ηλεκτρικά αυτοκίνητα, μειώνει το βάρος και αυξάνει την απόδοσή τους, ενώ παράλληλα μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου λόγω μικρότερων ενεργειακών απαιτήσεων. Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται στην παρασκευή λαμπτήρων φθορισμού, οι οποίοι καταναλώνουν έως και 75% λιγότερη ενέργεια σε σχέση με τους συμβατικούς λαμπτήρες πυρακτώσεως, ενώ παράλληλα παράγουν την ίδια ποσότητα φωτός. Οι καταλύτες στη διύλιση του αργού πετρελαίου αποτελούνται από συνθετικό ζεόλιθο στον οποίο εισάγεται κυρίως La, προσδίδοντάς του θερμική σταθερότητα και διατηρώντας την μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης. Καθοριστικής σημασίας είναι η χρήση σπανίων γαιών σε υλικά όπως οι μόνιμοι μαγνήτες στις ανεμογεννήτριες, με αποτέλεσμα την παραγωγή ρεύματος. Στον τομέα της σύγχρονης τεχνολογίας περιλαμβάνονται προϊόντα, όπως έξυπνα κινητά τηλέφωνα (smartphones), οθόνες LCD, οπτικοί φακοί καμερών, ηλεκτρονικοί υπολογιστές, CD/DVD players, οπτικοακουστικές συσκευές, σκληροί δίσκοι (HDD) και ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Πέραν όμως από το εμπορικό σκέλος, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε συστήματα αεράμυνας, σε πυραύλους και συστήματα καθοδήγησής τους, σε μηχανές πολεμικών αεροσκαφών και σε δορυφόρους.

Η απόφαση της Κίνας το 2011, να περιορίσει τις εξαγωγές σπανίων γαιών κατά 35%, οδήγησε τις χώρες καταναλωτές να ξεκινήσουν αποθήκευση προϊόντος, έρευνες για ανεύρεση κοιτασμάτων και επαναλειτουργία παλιών ορυχείων. Η Ε.Ε. και οι Η.Π.Α. κατέταξαν τις σπάνιες γαίες στα κρίσιμα μέταλλα (critical metals). Η Ε.Ε. ήδη από το 2008 ανακοίνωσε την «Πρωτοβουλία για τις Πρώτες Ύλες - Raw Materials Initiative» για την δημιουργία κατάλληλων συνθηκών ώστε να καταστεί βιώσιμη και περιβαλλοντικά ορθή η εξόρυξη εντός των κρατών μελών, με την αξιοποίηση των κοιτασμάτων και την αύξηση της σχεδόν ανύπαρκτης ανακύκλωσης, η οποία όσον αφορά τις σπάνιες γαίες είναι μικρότερη του 1%. Ένα άλλο μέτρο θα μπορούσε να είναι η αξιοποίηση ήδη γνωστών κοιτασμάτων, όπως βωξιτικά κοιτάσματα της Στερεάς Ελλάδας, όπου ορισμένα τμήματά τους μπορεί να περιέχουν σπάνιες γαίες σε ποσότητες από 3,275 έως 6,378 g/t.

Συνήθως, το εμπόριο σπανίων γαιών, καθώς και τα αποθέματα υπολογίζονται σε ποσοστό οξειδίων σπανίων γαιών Rare Earth Oxide (REO). Για το 2016, από την συνολική παγκόσμια παραγωγή των 126 χιλιάδων μετρικών τόνων REO, το 83,3% άνηκε στην Κίνα, το 11,1% στην Αυστραλία, το 2,4% στην Ρωσία, το 1,3% στην Ινδία και το 0,9% στη Βραζιλία. Για το 2017, από τα 120 εκατ. μετρικών τόνων παγκόσμιων αποθεμάτων REO, το 36,7% ανήκει στην Κίνα, το 18,3% στο Βιετνάμ, το 18,3% στην Βραζιλία, το 15,0% στην Ρωσία, το 5,8% στην Ινδία και το 2,8% στην Αυστραλία.

Η Κίνα έχει κυρίαρχο ρόλο στην αγορά σπανίων γαιών, είναι πρώτη στα αποθέματα και στην παραγωγή των σπανίων γαιών, δηλώνοντας έτσι την στρατηγική συνέχισης του μονοπωλίου για να καθορίζει την διαθεσιμότητα και την τιμή τους. Με αυτόν τον τρόπο, εξασφαλίζει την οικονομική της ανάπτυξη, βελτιώνει τη γεωπολιτική της θέση και την στρατιωτική της δύναμη. Μετά την έλευση εννέα χρόνων από την έκδοση οδηγίας της Ε.Ε., τα κράτη μέλη δεν έχουν προχωρήσει σε ακριβή έρευνα κοιτασμάτων σπανίων γαιών, ώστε να είναι σε θέση να υπολογίσουν επαρκώς τα αποθέματα της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Η ανακύκλωση των σπανίων γαιών καθίσταται αναγκαία για την κάλυψη της ζήτησης στο προσεχές μέλλον. Η ζήτηση αυξάνεται με την αύξηση των νέων εφαρμογών, του πληθυσμού της Γης, καθώς και με τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των αναπτυσσόμενων χωρών αλλά και της κλιματικής αλλαγής που προστάζει μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και στροφή στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αυτά, μεταξύ άλλων, μεταφράζονται σε έξυπνα τηλέφωνα, ηλεκτρικά αυτοκίνητα, ανεμογεννήτριες, κ.ά., αλλά και σε εξασφάλιση επαρκών ποσοτήτων σπανίων γαιών. Για να καταστεί βιώσιμη και εφικτή, η απόλαυση όλων αυτών των τεχνολογικών αγαθών, θα πρέπει να συμβάλουν όλες οι χώρες στην διαθεσιμότητα αυτών των στοιχείων, είτε με λειτουργία νέων και επαναλειτουργία παλιών μεταλλείων, είτε με ανακύκλωση. Ειδικά στην περίπτωση των βαρύτερων σπανίων γαιών, οι οποίες βρίσκονται σε λίγα κοιτάσματα και σε μικρές ποσότητες, είναι απαραίτητη η ανακύκλωση και η έρευνα για κατάλληλα υλικά που μπορούν να τις αντικαταστήσουν.

9. Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

- Κορωναίος Α. 1995. Συγκριτική, ορυκτολογική-πετρολογική και γεωχημική μελέτη των πλουτωνικών και γνευσιακών πετρωμάτων του Ανατ. Βαρνοΰντα (ΒΔ Μακεδονία). Annales Geologiques des Pays Helleniques, 36, 119-141.
- Περγάμαλης Φ., Παπαχριστόπουλος Σ., Καραγεωργίου Δ. & Κουκούλης Α. 1998. Κοιτασματολογικά χαρακτηριστικά των μεταλλευμάτων ουρανίου και σπανίων γαιών Παρανεστίου Ν. Δράμας. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, 32(3), 145-155.
- Περγάμαλης Φ., Καραγεωργίου Δ., Κουκούλης Α. & Κατσίκης Ι. 2001. Ορυκτολογική και χημική σύσταση μεταλλεύματος άμμων παράκτιας ζώνης Νέας Περάμου-Λουτρών Ελευθερών Ν. Καβάλας. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, 34(3), 845-850.
- Τσιραμπίδης Α. & Φιλιππίδης Α. 2011. Οι ορυκτοί πόροι της Ελλάδος. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, 34 σελ.
- Τσιραμπίδης Α. & Φιλιππίδης Α. 2013. Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ, 46 σελ.

Ξενόγλωσση

- Atwood D. 2012. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications. Wiley, New York.
- Bern C., Yesavage T. & Foley N. 2017. Ion-adsorption REEs in regolith of the Liberty Hill pluton, South Carolina, USA: An effect of hydrothermal alteration. Journal of Geochemical Exploration, 172, 29-40.
- Brumme A. 2014. Wind Energy Deployment and the Relevance of Rare Earths: An Economic Analysis. ISBN: 978-3-658-04912-6.
- Charalampides G., Vatalis K., Baklavaridis A. & Benetis N. 2015. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. Procedia Economics and Finance, 24, 126-135.
- Ebbing D. & Gammon S. 2013. Σύγχρονη Γενική Χημεία (μεταφρασμένο). ISBN: 978-618-5061-02-9.
- Eggert R., Wadia C., Anderson C., Bauer D., Fields F., Meinert L. & Taylor P. 2016. Rare Earths: Market Disruption, Innovation, and Global Supply Chains. Annual Review of Environmental Resources, 41, 199-222.

- Gamaletsos P.N., Godelitsas A., Kasama T., Kuzmin A., Lagos M., Mertzimekis T.J., Gottlicher J., Steininger R., Xanthos S., Pontikes Y., Angelopoulos G.N., Zarkadas Ch., Komelkov A., Tzamos E. & Filippidis A. 2016. The role of nano-perovskite in the negligible thorium release in seawater from Greek bauxite residue (red mud). Scientific Reports, 6, 21737-21778.
- Gholz E. 2014. Rare Earths Elements and National Security. Council on Foreign Relations.
- Harben P. 2002. Rare Earth Minerals and Compounds. The industrial Minerals HandyBook: A Guide to Markets, Specifications & Prices (4th edition). Peter Harben Inc., NM, USA, 282-294.
- Jaireth S., Hoatson D. & Mieizitis Y. 2014. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. Ore Geology Reviews, 62, 72-128.
- Jordens A., Cheng Y. & Waters K. 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. Minerals Engineering, 41, 97-114.
- Kanazawa Y. & Kamitani M. 2006. Rare earth minerals and resources in the world. Journal of Alloys and Compounds, 408-412, 1339-1343.
- Koroneos A. 2010. Petrogenesis of the Ypper Jurassic Monopigadon pluton related to the Vardar/Axios ophiolites (Macedonia, northern Greece) and its geotectonic significance. Chemie der Erde, 70, 221-241.
- Kumari A., Panda R., Jha M., Kumar R. & Lee J. 2015. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. Minerals Engineering, 79, 102-115.
- McLennan S. & Taylor S. 2012. Geology, Geochemistry and Natural Abundances of the Rare Earth Elements. In: The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications (Atwood D., Ed.), Wiley, New York, 1-22.
- Melfos V. & Voudouris P. 2012. Geological, mineralogical and geochemical aspects for critical and Rare Metals in Greece. Minerals, 2, 300-317.
- Mikhailova J., Pakhomovsky Ya., Ivanyuk G., Bazai A., Yakovenchuk V., Elizarova I. & Kalashnikov A. 2017. REE mineralogy and geochemistry of the Western Keivy Peralkaline granite massif, Kola Peninsula, Russia. Ore Geology Reviews, 82, 181-197.
- Orris G.J. & Grauch R.I. 2002. Rare Earth Element Mines, Deposits and Occurrences. U. S. Geological Survey Report 02-189.

- PERC 2013. Pan-European Reserves and Resources Reporting Committee (PERC) approved and published 15 March 2013 (revision 2: 29 November 2013).
- Pergamalis F., karageorgiou D.E. & Koukoulis A. 2001. The location of Ti, REE, Th, U, Au deposits in the seafront zone of Nea Peramos-Loutra Eleftheron area, Kavala (N. Greece) using γ radiation. Bulletin Geological Society Greece, 34(3), 1023-1029.
- Smith M., Campbell L. & Kynicky J. 2015. A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe-REE-Nd deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions. Ore Geology Reviews, 64, 459-476.
- Tiess G. 2010. Minerals policy in Europe: Some recent developments. Resources Policy, 35, 190-198.
- Tsirambides A. & Filippidis A. 2012. Exploration key to growing Greek industry. Industrial Minerals, 533 (Feb), 44-47.
- USGS 2005. United States Geological Survey. Rare Earths Elements: Critical resources for high technology, Fact Sheet 087-02.
- USGS 2017. United States Geological Survey. Rare Earths: Mineral Commodity Summaries, January 2017, 134-135.
- Verplanck P.L., Van Gosen B.S., Seal R.R. & McCafferty A.E. 2014. A deposit model for carbonatite and Peralkaline intrusion-related rare earth deposits: U.S. Geological Survey. Scientific Investigations Report 2010-5070-J, 58p.
- Yang K., Fan H., Santosh M., Hu F. & Wang K. 2011. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: Constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. Ore Geology Reviews, 40, 122-131.
- Yang X., Lai X., Pirajno F., Liu Y., Mingxing L. & Sun W. 2017. Genesis of the Bayan Obo Fe-REE-Nd formation in Inner Mongolia, North China Craton: A perspective review. Precambrian Research, 288, 39-71.
- Zepf V. 2013. Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets. Springer, Heidelberg.
- Zhang S., Zhao Y., Li Q., Hu Z. & Chen Z. 2017. First identification of baddeleyite related / linked to contact metamorphism from carbonatites in the world's

largest REE deposit, Bayan Obo in North China Craton. Lithos, 284-285, 654-665.

Zhu Z., Pranolo Y. & Cheng C. 2015. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production - A review. Minerals Engineering, 77, 185-196.