



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α.ΘΕΟΛΟΓΗΣ ΚΑΙ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Χ.ΜΠΟΥΛΙΜΠΑΣΗΣ

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2020





ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α.ΘΕΟΛΟΓΗΣ

Φοιτητής Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5412

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Χ.ΜΠΟΥΛΙΜΠΑΣΗΣ

Φοιτητής Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5448

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

25 / 5 / 2020

Επιβλέπων

Καθηγητής Ανέστης Α. Φιλιππίδης

© Νικόλαος Α. Θεολόγης και Δημήτριος Χ. Μπουλιμπάσης

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας,

Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ – *Διπλωματική Εργασία*

© Nikolaos A.Theologis and Dimitrios Ch.Mpoulimpasis

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology,

Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 2020

All rights reserved

RARE EARTH ELEMENTS IN GLOBAL ECONOMY– *Bachelor Thesis*

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 στους συγγραφείς.

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	6
2. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
3. ABSTRACT.....	8
4. ΧΗΜΕΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	9
5. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	12
6. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΕΡΕΥΝΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	15
7. ΓΝΩΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ.....	17
8. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΟΡΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	23
8.1 Μέθοδοι εξόρυξης.....	23
8.2 Επεξεργασία.....	25
9. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ.....	28
9.1 Ιδιότητες.....	28
9.2 Χρήσεις.....	29
10. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	32
10.1 Αποθέματα.....	32
10.2 Παραγωγή.....	33
10.3 Τιμές σπανίων γαιών.....	35
11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	37
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	39

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία συντάχτηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού 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 873Y «Διπλωματική Εργασία» 6 Διδακτικές Μονάδες και 16 Ευρωπαϊκές Μονάδες – E.C.T.S.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της κατάστασης της παγκόσμιας αγοράς καθώς και η ανάδειξη της χρησιμότητας των σπανίων γαιών στην σύγχρονη τεχνολογία. Επίσης, επιδιώκει την αναγνώριση ελπιδοφόρων κοιτασμάτων στον Ελληνικό χώρο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καθηγητές του Τμήματος Γεωλογίας (Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ.) τα χρόνια της προπτυχιακής μας πορείας καθώς και στους συναδέλφους για την ανταλλαγή απόψεων όλη αυτή την περίοδο.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε 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 μας εργασίας.

Θεσσαλονίκη 25 / 05 / 2020.

Νικόλαος Α.Θεολόγης (5412)

Δημήτριος Χ.Μπουλιμπάσης (5448)

2. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι σπάνιες γαίες (REE: Rare Earth Elements) είναι μια ομάδα 17 χημικών στοιχείων, 15 λανθανίδες (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) + Sc και Y. Περισσότερα από 200 διαφορετικά ορυκτά περιέχουν σπάνιες γαίες, τα σημαντικότερα είναι ο μπασтнаζίτης (bastnäsite), ο μοναζίτης (monazite) και το ξενότιμο (xenotime). Αποθαρρυντικός παράγοντας για την εκμετάλλευση τους είναι η παρουσία ραδιενεργών στοιχείων όπως το Th και το U. Στην Ελλάδα οι σημαντικότερες εμφανίσεις σπανίων γαιών εντοπίζονται κατά μήκος των ακτών της ΒΑ Ελλάδας (Χαλκιδική-Αλεξανδρούπολης, πετρώματα της μάζας Ροδόπης και Σερβομακεδονικής, στους βωξίτες και λατερίτες της Κεντρικής Ελλάδας, και στην κόκκινη λάσπη των βωξιτών). Τα σημαντικότερα κοιτάσματα στον κόσμο βρίσκονται στην Κίνα, στη Μογγολία και στη Βόρεια Αμερική. Οι σπάνιες γαίες εξορύσσονται σε επιφανειακά και υπόγεια μεταλλεία. Οι σπάνιες γαίες βρίσκουν εφαρμογή στις νέες τεχνολογίες, κυρίως στην παραγωγή ενέργειας και στις ψηφιακές τεχνολογίες (π.χ. ανεμογεννήτριες, οθόνες, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, καταλύτες, διαγνωστικά μηχανήματα στην ιατρική). Η Κίνα κυριαρχεί στην παγκόσμια αγορά των σπανίων γαιών, καθώς διαθέτει τα μεγαλύτερα αποθέματα και ελέγχει σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή.

3. ABSTRACT

Rare Earth Elements (REE) is a group of 17 chemical elements, 15 lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Er, Tm, Yb, Lu) + Sc and Y. More than 200 different minerals contain REE, the most important being the bastnäsite, the monazite and the xenotime. A discouraging factor in their exploitation is the presence of radioactive elements such as Th and U. In Greece, the most important occurrences of REE are found along the coasts of NE Greece (Chalkidiki-Alexandroupolis, rocks of the Rhodope and Serbo-Macedonian massifs, in the bauxites and laterites of Central Greece, and in the red mud from bauxite treatment). The most important deposits in the world are located in China, Mongolia and North America. The REE are mined on surface and underground mines. The REE are used in new technologies, mainly in energy production and digital technologies (e.g. wind turbines, monitors, computers, cell phones, catalysts, diagnostic machines in medicine). China dominates the REE global market, as it has the largest reserves and largely controls the production.

4. ΧΗΜΕΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry), τα στοιχεία σπανίων γαιών (REE: Rare Earth Elements) αναφέρονται σε μια οικογένεια 17 στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Αποτελούνται από τη σειρά των λανθανιδών (15 στοιχεία), που ξεκινά με το λανθάνιο (ατομικός αριθμός 57) και σταματά στο λουτέτιο (ατομικός αριθμός 71) + το Sc (σκάνδιο) και το Y (ύτριο) (Σχήμα 4.1, Πίνακας 4.1). Εξαιτίας των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, οι λανθανίδες συχνά εμφανίζονται μαζί με στοιχεία που αποτελούν τα ορυκτά μέσα στα οποία απαντώνται. Υπάρχουν λοιπόν δύο μέταλλα που ομαδοποιούνται με τις λανθανίδες: το σκάνδιο (ατομικός αριθμός 21) και το ύτριο (ατομικός αριθμός 39) με φυσικές και χημικές ιδιότητες πανομοιότυπες με αυτές των λανθανιδών. Οι λανθανίδες μαζί με το ύτριο και το σκάνδιο ονομάζονται σπάνιες γαίες, παρόλο που βρίσκονται σε κοινά ορυκτά στον φλοιό της γης σε σύγκριση με άλλα μέταλλα. Ο όρος “σπάνιες” έχει να κάνει με την μεγάλη και σύνθετη διαδικασία που απαιτείται για να απομονωθούν τα συγκεκριμένα μέταλλα, γεγονός που έμπαινε αρχικά εμπόδιο στην εμπορευματοποίηση τους. Έχει παρατηρηθεί ότι οι λανθανίδες με μικρό ατομικό αριθμό απαντώνται περισσότερο στον φλοιό της Γης σε σχέση με αυτές που έχουν μεγαλύτερο ατομικό αριθμό. Με βάση αυτό το γεγονός διακρίνονται σε βαριές σπάνιες γαίες (HREE: Heavy Rare Earth Elements) (HREE: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) και ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE: Light Rare Earth Elements) (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) (Castor & Hedrick 2006).

Το ύτριο (Y) κατατάσσεται στις ελαφρές σπάνιες γαίες, ενώ το σκάνδιο (Sc) δεν κατηγοριοποιείται σε καμιά από τις δυο υποομάδες (Voncken 2016).

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Σχήμα 4.1: Οι σπάνιες γαίες στον Περιοδικό Πίνακα (Anderson et al. 2017)

Πίνακας 4.1 Στοιχεία σπανίων γαιών (Φιλιππίδης 2011)

Ατομικός αριθμός	Σύμβολο	Όνομα (Αγγλικά)	Όνομα (Ελληνικά)
57	La	Lanthanum	Λανθάνιο
58	Ce	Cerium	Δημήτριο
59	Pr	Praseodymium	Πρασεοδύμιο
60	Nd	Neodymium	Νεοδύμιο
61	Pm	Promethium	Προμήθειο
62	Sm	Samarium	Σαμάριο
63	Eu	Europium	Ευρώπιο
64	Gd	Gadolinium	Γαδολίνιο
65	Tb	Terbium	Τέρβιο
66	Dy	Dysprosium	Δυσπρόσιο
67	Ho	Holmium	Όλμιο
68	Er	Erbium	Έρβιο
69	Tm	Thulium	Θούλιο
70	Yb	Ytterbium	Υττέρβιο
71	Lu	Lutetium	Λουτέτσιο
21	Sc	Scandium	Σκάνδιο
39	Y	Yttrium	Ύττριο

Το **Δημήτριο** είναι το πιο άφθονο στοιχείο των λανθανίδων και πήρε το όνομα του από έναν αστεροειδή που ανακαλύφθηκε το 1803. Έχει 2 σταθερές μορφές με σθένη 2+ και 3+. Η πιο συχνή μορφή του είναι το οξείδιο του CeO_2 .

Το **Δυσπρόσιο** συλλέγεται από συγκεντρώσεις υτρίου και ξενοτίμου. Το δυσπρόσιο και το γειτονικό του όλμιο έχουν τις πιο υψηλές μαγνητικές τιμές από κάθε στοιχείο. Το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη «δυσπρόσιτος» λόγω της δυσκολίας του διαχωρισμού του. Επιπλέον το στοιχείο αυτό ενισχύει την διαδικασία σύνδεσης των μαγνητών Nd-Fe-B.

Το **Έρβιο** προέρχεται από τα μεταλλεύματα προσρόφησης ιόντων, τον μοναζίτη, και το ξενότιμο. Τα άλατα του στοιχείου αυτού έχουν ροζ χρώμα και τα ιόντα του είναι σταθερά. Οι απορροφητικές του ιδιότητες εξουδετερώνουν την αλλαγή χρώματος δημιουργώντας έτσι μια ουδέτερη η άχρωμη όψη. Οι μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων όπως Er_3Ni συμπεριλαμβάνουν και τις υψηλές μεταβολές σε θερμοκρασίες.

Το **Ευρώπιο** προέρχεται από το ξενότιμο και από τα μεταλλεύματα προσρόφησης ιόντων, τα οποία επεξεργάζονται για ύτριο. Το ευρώπιο πήρε το όνομα του από την ήπειρο της Ευρώπης. Υπάρχουν 2 σταθερές μορφές του στοιχείου αυτού.

Το **Γαδολίνιο** προέρχεται από μεταλλεύματα ελαφρών λανθανίδων, μπαστναζίτη και μοναζίτη. Το συγκεκριμένο στοιχείο έχει σιδηρομαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος αλλά χάνει την συμπεριφορά του ακόμη και σε ζεστό νερό. Το γαδολίνιο πήρε το όνομα του από τον Φινλανδό χημικό και τον άνθρωπο που ανακάλυψε το ύτριο Johan Gadolin.

Το **Όλμιο** προέρχεται από μεταλλεύματα τα οποία επεξεργάζονται για ύτριο, από ξενότιμο και τα μεταλλεύματα προσρόφησης ιόντων. Πήρε το όνομα του από την λατινική λέξη Holmia, το αρχαίο όνομα της Στοκχόλμης.

Το **Λανθάνιο** προέρχεται από τα μεταλλεύματα ελαφρών λανθανιδών, τον μπαστναζίτη και τον μοναζίτη. Το λανθάνιο είναι η δεύτερη σε αφθονία λανθανίδα μετά το δημήτριο και το πρώτο στην σειρά των λανθανιδών. Το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη «λανθάνειν». Το στοιχείο αυτό βρίσκει πολλές χρήσεις στην καθημερινή μας ζωή και αρκετές από αυτές σχετίζονται με την τεχνολογία.

Το **Λουτέτιο** προέρχεται από συγκεντρώσεις υτρίου. Είναι το τελευταίο μέρος της σειράς των λανθανιδών και μαζί με το θούλιο είναι το στοιχείο που βρίσκεται σε μικρότερη αφθονία. Το όνομα του προέρχεται από την λέξη «Lutetia» το οποίο ήταν το αρχαίο όνομα του Παρισίου. Το στοιχείο αυτό έχει το την μικρότερη ιοντική ακτίνα της σειράς των λανθανιδών και δεν έχει μαγνητικές ιδιότητες.

Το **Νεοδύμιο** προέρχεται από τον μπαστναζίτη και τον μοναζίτη. Είναι το τρίτο στοιχείο σε αφθονία μετά το δημήτριο και το λανθάνιο. Το όνομα του προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «νέος» και «δίδυμος». Το οξείδιο του νεοδυμίου έχει την δυνατότητα να απορροφά ακτινοβολία φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η ισχυρή ικανότητα απορροφητικότητας του σε μήκος κύματος κοντά στο ορατό φως βοηθά στον διαχωρισμό μεταξύ των χρωμάτων κόκκινου και πράσινου.

Το **Πρασεοδύμιο** προέρχεται από τον μπαστναζίτη και από διάφορα παράγωγα των ελαφρών λανθανιδών. Το όνομα πρασεοδύμιο προέρχεται από την ελληνική λέξη «πράσιος» που σημαίνει πράσινος και «δίδυμος». Όπως και το νεοδύμιο, έτσι και το πρασεοδύμιο φιλτράρει και απορροφά συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Το **Σαμάριο** προέρχεται από τον μπαστναζίτη, τον μοναζίτη ή τον ξενότιμο. Το σαμάριο πήρε το όνομα του από τον ρώσο επιστήμονα και στρατιωτικό Vasili Erafovich Samarski-Bykhovets. Οι μαγνήτες σαμαρίου-κοβαλτίου είναι οι πιο σταθεροί μαγνήτες, οι οποίοι έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλο που το κοβάλτιο παρέχει το μεγαλύτερο μέρος της μαγνητικής έλξης, το σαμάριο βοηθά στον καθορισμό μιας ανισοτροπικής δομής, συγκρατώντας έτσι τα στοιχεία του κοβαλτίου στην θέση τους και αποτρέποντας έτσι τον απομαγνητισμό.

Το **Τέρβιο** είναι ένα μαλακό και εύκολα επεξεργάσιμο στοιχείο με τεφρό χρώμα. Το στοιχείο αυτό παρέχει κατάλληλες μεταλλικές πλάκες για οπτική μαγνητική καταγραφή.

Το **Θούλιο** προέρχεται από συγκεντρώσεις υτρίου, ξενότιμου και από μέταλλα προσρόφησης ιόντων και είναι το πιο σπάνιο από τις άφθονες γαίες. Πήρε το όνομα του από την λέξη «Thule» το οποίο είναι το αρχαίο όνομα της Σκανδιναβίας.

Το **Υττέρβιο** προέρχεται από συγκεντρώσεις υτρίου, ξενότιμου και από ορυκτά προσρόφησης ιόντων. Το υττέρβιο είναι το προτελευταίο στοιχείο στην σειρά των λανθανιδών. Αυτό το μέταλλο είναι σχετικά αδρανές στην φύση και κατά την διάρκεια συμπίεσης του σε υψηλές πιέσεις, αυξάνεται η ηλεκτρική του αντοχή.

Το **Υττριο** προέρχεται από τον μπαστναζίτη, τον μοναζίτη, το ξενότιμο και από τα μεταλλεύματα προσρόφησης ιόντων. Το στοιχείο αυτό πήρε το όνομα του από το χωριό της Σουηδίας το οποίο ονομάζεται ytterby στο οποίο εξορύχθηκε το στοιχείο αυτό. Το ύττριο έχει μια εξαιρετικά υψηλή θερμοδυναμική συγγένεια με το οξυγόνο.

Το **Σκάνδιο** είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, το οποίο κατατάχθηκε στις σπάνιες γαίες μαζί με το ύττριο και τις λανθανίδες. Το στοιχείο πήρε το όνομα του από τον Λαρς Φρέντρικ Νίλσον (Lars Fredrik Nilson) όταν το 1879 αυτός και η ομάδα του, ανακάλυψαν το νέο χημικό στοιχείο με φασματοσκοπική ανάλυση, σε μεταλλεύματα ευξενίτη και γαδολινίτη από τη Σκανδιναβία, εξ ου και η ονομασία του (Harden 2002).

5. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Περισσότερα από 200 ορυκτά περιέχουν σπάνιες γαίες, οι κύριες πηγές των σπανίων γαιών όμως βρίσκονται εντός των ορυκτών μπαστναζίτη (bastnäsite), μοναζίτη (monazite) και ξενότιμο (xenotime). Το ορυκτό μπαστναζίτης είναι αρκετά παραγωγική πηγή σπανίων γαιών, καθώς έχει συνήθως μεγάλη περιεκτικότητα ελαφρών σπανίων γαιών και μικρή περιεκτικότητα βαρέων σπανίων γαιών (Harben 2002).

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% 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 REO του μπαστναζίτη και του μοναζίτη είναι κυρίως στοιχεία των ελαφριών σπανίων γαιών, ενώ το ξενότιμο είναι πολύτιμο λόγω της περιεκτικότητάς του στις βαριές σπάνιες γαίες (Palache et al. 1963).

Μπαστναζίτης (bastnäsite)

Ο μπαστναζίτης (Εικόνα 5.1) έχει χημικό τύπο LaCO₃F, είναι ανθρακικό / φθοριούχο ορυκτό των σπανίων γαιών λανθανίου, δημητρίου και υττρίου. Στην περιοχή Västmanland της Σουηδίας και στο ορυχείο Bastnäs όπου πρωτοεντοπίστηκε, οφείλει το όνομά του. Ανάλογα με ποιο μέταλλο των σπανίων γαιών υπερτερεί στη σύστασή του, αναφερόμαστε σε La-μπαστναζίτη, Ce-μπαστναζίτη και Y-μπαστναζίτη. Ο μπαστναζίτης απαντά συνήθως σε υδροθερμικές αποθέσεις, αλλά και πρωτογενώς σε πυριγενή πετρώματα (γρανίτες, αλκαλικοί συηνίτες, καρμπονατίτες). Συναντάται σε πολλά μέρη της Γης, κοιτάσματα μπαστναζίτη υπάρχουν στην εσωτερική Μογγολία (Κίνα), στις ΗΠΑ, στα Ουράλια Όρη της Ρωσίας, στον Καναδά. (Gupta & Krishnamurthy 2005, Voncken 2016).



Εικόνα 5.1 μπαστναζίτης-(Ce)
από St. Peters Dome, El Paso County, Colorado (JohnBetts-fineminerals.com)

Μοναζίτης (monazite)

Ο μοναζίτης (Εικόνα 5.2) έχει χημικό τύπο LaPO_4 , εκτός του La το φωσφορικό αυτό ορυκτό συνήθως περιέχει Ce αλλά και άλλες σπάνιες γαίες όπως Pr, Nd και Y, καθώς και Th. Ο πιο συνηθισμένες μορφές είναι ο La-μοναζίτης, ο Ce-μοναζίτης, ο Nd-μοναζίτης, και ο Sm-μοναζίτης. Ο μοναζίτης είναι το πιο κοινό ορυκτό που χρησιμοποιείται ως πηγή σπάνιων γαιών, κυρίως ελαφριών. Έχει βέβαια μεγαλύτερη συγκέντρωση βαρέων σπάνιων γαιών από τον μπαστναζίτη. Συχνά βρίσκεται σε προσχωματικά κοιτάσματα. Η Ινδία, η Μαδαγασκάρη και η Νότια Αφρική έχουν μεγάλα κοιτάσματα μοναζιτικής άμμου (Gupta & Krishnamurthy 2005, King 2005, Voncken 2016).



Εικόνα 5.2 μοναζίτης από Coalenene, Norway (JohnBetts-fineminerals.com)

Ξενότιμο (xenotime)

Το ξενότιμο (Εικόνα 5.3) έχει χημικό τύπο YPO_4 , είναι φωσφορικό ορυκτό του υτρίου και δεν περιέχει κρυσταλλικό νερό, αλογόνα ή υδροξύλιο, έτσι κατατάσσεται στα «άνυδρα φωσφορικά» ορυκτά, μαζί με τον μοναζίτη. Το ξενότιμο είναι το τρίτο σημαντικότερο ορυκτό - πηγή σπάνιων γαιών. Περιέχει περισσότερες ελαφρές σπάνιες γαίες από ότι βαριές, ενώ έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε βαριές γαίες από ότι τα άλλα δυο ορυκτά. Ως συνοδό ορυκτό, απαντά σε αλκαλικά - γρανιτικά πετρώματα και με τη μορφή φλεβών μέσα σε γνευσίους. Αξιοσημείωτες εμφανίσεις υπάρχουν σε περιοχές της Νορβηγίας (Tvedestrand, Arendal, Raade), της Σουηδίας (π.χ. Vaxholm), της Ρωσίας, της Μαδαγασκάρης, της Βραζιλίας, του Καναδά και στο Κολοράντο των ΗΠΑ (Voncken 2016)



Εικόνα 5.3 ξενότιμο Hitterö, Norway (Wetzig 2009)

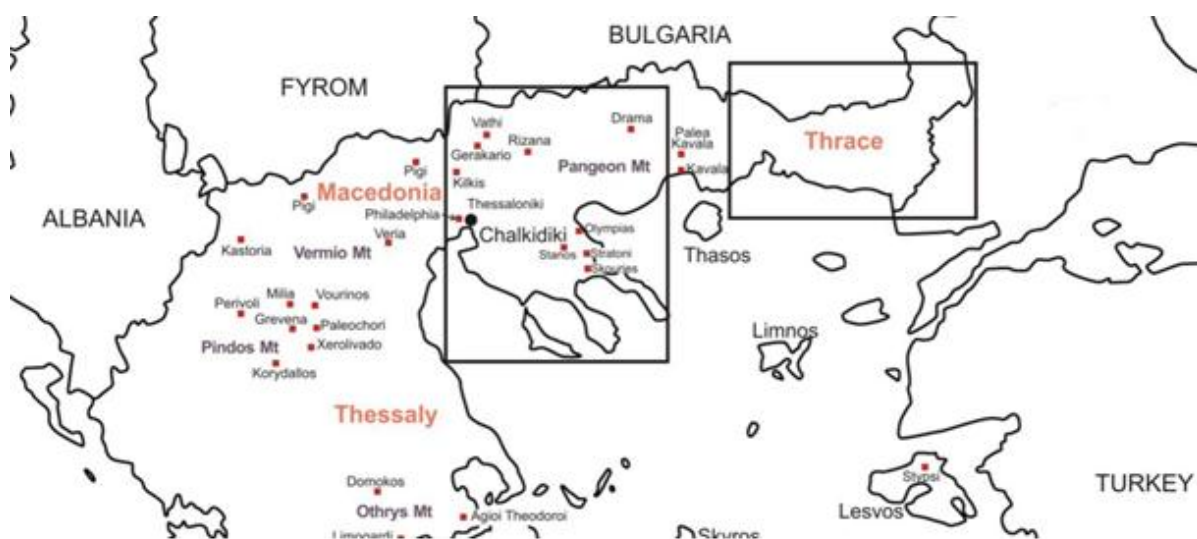
Τα τρία αυτά ορυκτά περιέχουν ραδιενεργό Θόριο, σε συγκέντρωση που ποικίλει ανά περιοχή και ανά περίπτωση. Το γεγονός αυτό κάνει την εξόρυξη και την επεξεργασία των αποβλήτων της επεξεργασίας περισσότερο δύσκολη.

Η πρώτη ανακάλυψη των συγκεκριμένων ορυκτών έγινε στις αρχές του 19ου αιώνα στη Σουηδία. Δεδομένου ότι οι σπάνιες γαίες εμφανίζονται μαζί και έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, πέρασαν περισσότερο από 150 χρόνια έως ότου να μπορέσουν να διαχωριστούν και να προσδιοριστούν. Το τελευταίο στοιχείο των σπάνιων γαιών που προσδιορίστηκε ήταν το ραδιενεργό Προμήθειο, το οποίο ανακαλύφθηκε κατά την διάρκεια του Β' παγκοσμίου πολέμου σε μια μελέτη των ραδιενεργών διασπάσεων. Το Προμήθειο ($_{61}\text{Pm}$) έχει 38 ραδιοϊσότοπα. Μεταξύ αυτών είναι τα δύο σταθερά ισότοπα, το ^{145}Pm με ατομικό βάρος 144.9127 και χρόνο ημιζωής 17,7 ετών, και το ^{147}Pm με ατομικό βάρος 146.9151 και χρόνο ημιζωής 2,623 έτη (Wieser 2006). Λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής των δύο ισότοπων, το προμήθειο δεν εμφανίζεται στη φύση. Μπορεί να συντεθεί μόνο. Τα περισσότερα ισότοπα του προμήθειου έχουν χρόνο ημιζωής μικρότερο από 1 δευτερόλεπτο, ενώ ο μικρότερος χρόνος ημιζωής είναι περίπου 200 msec του ^{163}Pm (Castor & Hedrick 2006, Voncken 2016).

6. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΕΡΕΥΝΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η Ελλάδα είναι μια από τις χώρες της ΕΕ με πιθανές μελλοντικές δυνατότητες για την παροχή σπανίων γαιών, καθότι εικάζεται, ύστερα από ένα σύνολο γεωλογικών και κοιτασματολογικών παρατηρήσεων, ότι διαθέτει υποσχόμενες εμφανίσεις σπανίων γαιών προς έρευνα και πιθανή εκμετάλλευση.

Οι πιο υποσχόμενες περιοχές σπανίων γαιών βρίσκονται στην Σερβομακεδονική μάζα και στην μάζα της Ροδόπης, στη Βόρεια Ελλάδα (Εικόνα 6.1). Επίσης, σημαντικές εμφανίσεις σπανίων γαιών βρίσκονται μεταξύ Χαλκιδικής και Αλεξανδρούπολης και τέλος στα κοιτάσματα βωξιτών και λατεριτών στην Στερεά Ελλάδα. (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2013)



Εικόνα 6.1 Απεικόνιση κοιτασμάτων Βορείου Ελλάδος (Melfos & Voudouris 2012)

Πιο συγκεκριμένα, τα πολυμεταλλικά κοιτάσματα επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου της μάζας Ροδόπης και Σερβομακεδονικής σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του τελευταίου σταδίου της τριτογενούς ορογένεσης. Ανάμεσα στα μέταλλα που περιέχουν όπως: Sb (Αντιμόνιο), Te (Τελούριο), Mo (Μολυβδαίνιο), Re (Ρήνιο), Ga (Γάλλιο), Ge (Γερμάνιο), In (Ινδίο), PGM (Πλατινοειδή Μέταλλα), εντοπίζονται και συγκεντρώσεις σπανίων γαιών. Τα μέταλλα αυτά θα μπορούσαν να εξαχθούν ως δευτερεύοντα μέταλλα μαζί με τα κύρια μέταλλα του Au και του Ag. Παρόλα αυτά δεν έχουν γίνει ενδεδειγμένες έρευνες για να προσδιοριστούν ακριβώς ποιες σπάνιες γαίες υπάρχουν και σε τι περιεκτικότητες. Το μόνο που μπορεί να επιβεβαιώσει την ύπαρξη τους είναι κάποιες αποσπασματικές αναλύσεις δειγμάτων, στην περιοχή του γρανίτη Παρανεστίου Δράμας, οι οποίες εντόπισαν συγκεντρώσεις ορυκτών ουρανίου. Η συγκέντρωση REE στα συγκεκριμένα δείγματα κυμαίνεται από 17 έως 287 ppm, του U κυμαίνεται από 1,07 ppm έως 10,1 ppm και του Th από 7,44 ppm έως 23 ppm (Melfos & Voudouris 2012, Tsirambides & Filippidis 2012, Μιχαήλοβιτς 2017).

Γεωχημικές μελέτες που έλαβαν χώρα μεταξύ Χαλκιδικής και Αλεξανδρούπολης έδειξαν ότι: στις προσχωσιγενείς αποθέσεις του παράκτιου και υποθαλάσσιου περιβάλλοντος, κυρίως στις εκβολές των ποταμών Στρυμόνα, Νέστου και Έβρου, η συγκέντρωση σε σπάνιες γαίες αγγίζει έως και τα 8000 ppm, το 93,5% των οποίων χαρακτηρίζονται ως ελαφριές σπάνιες γαίες, κυρίως δημήτριο (Ce), λανθάνιο (La), νεοδύμιο (Nd) και πρασινοδύμιο (Pr). Ο αλλανίτης συνιστά την κύρια ορυκτολογική φάση των σπάνιων γαιών της περιοχής και δυστυχώς περιέχει αρκετή περιεκτικότητα στο ραδιενεργό στοιχείο, θόριο (Th). Η πιθανότερη προέλευση των πλούσιων σε σπάνιες γαίες αποθέσεων του Στρυμονικού κόλπου είναι το γειτονικό Παγγαίο όρος. Μάλιστα, πρόσφατα, σε μία μεταλλουργική σκωρία από τις παλιές κάμινους τήξης (πιθανώς από την οθωμανική περίοδο) του Παγγαίου Όρους, βρέθηκαν 6.171 ppm λανθάνιου (La), 10.883 ppm δημήτριου (Ce), 1.062 ppm πρασινοδύμιου (Pr), 3.249 ppm νεοδύμιου (Nd), 334 ppm σαμάριου (Sm) και 214 ppm ευρώπιου (Eu). Κοιτασματολογικές έρευνες του ΙΓΜΕ στις περιοχές αυτές εκτίμησαν τα πιθανά αποθέματα σε 485 εκατ. τόνους με μέση περιεκτικότητα REE 1,17% (π.χ., Ce, La και Nd) (Melfos & Voudouris 2012, Tsirambides & Filippidis 2012, Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2013).

Τέλος, οι βωξίτες και λατερίτες (Στερεά και Βόρεια Ελλάδα) που ήδη γίνεται εκμετάλλευση Al και Ni, εκτός από σημαντικές ποσότητες Co, περιέχουν και σπάνιες γαίες (REE) (Εικόνα 6.2). Οι συγκεντρώσεις των κοιτασμάτων βωξίτη του Παρνασσού σε σπάνιες γαίες κυμαίνονται από 3.300 έως 6.400 ppm. Επιπλέον αξίζει να αναφερθούν τα κοιτάσματα μολύβδου- ψευδαργύρου- χαλκού του Λαυρίου που περιέχουν 428 ppm λανθάνιο (La) και 976 ppm δημήτριο (Ce) και το πορφυριτικό σύστημα χαλκού- χρυσού, που εντοπίζεται στο Βαθύ του Κιλκίς και διαθέτει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα 500 ppm λανθάνιο (La) και 715 ppm δημήτριο (Ce). Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η κόκκινη λάσπη της κατεργασίας των βωξιτών, διότι εκτός από σπάνιες γαίες (περιεκτικότητα 0,8-1%), μπορεί να περιέχει και ραδιονουκλidia (Melfos & Voudouris 2012, Tsirambides & Filippidis 2012, Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2013, Gamaletsos et al. 2016, 2017, 2019).



Εικόνα 6.2 Απεικόνιση κοιτασμάτων βωξιτών-λατεριτών (Melfos & Voudouris 2012)

7. ΓΝΩΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ

Στην Ασία πολλές χώρες έχουν κοιτάσματα σπανίων γαιών (REE), με σημαντικότερη χώρα την Κίνα και ακολουθούν το Βιετνάμ, η Ινδία, η Μογγολία και το Καζακστάν. Στην Ευρώπη, η Γροιλανδία μπαίνει στην παραγωγή τελευταία. Στην Αυστραλία και στην Βραζιλία υπάρχουν αρκετά αποθέματα σπανίων γαιών και τέλος σε αρκετές χώρες της Αφρικής, βρέθηκαν κοιτάσματα σπανίων γαιών (Εικόνα 7.1) (Castor & Hedrick 2006, Barakos et al. 2016a,b, Voncken 2016).

Παρακάτω θα αναλυθούν τα σημαντικότερα κοιτάσματα που έχουν βρεθεί. Πιο συγκεκριμένα αυτά της Κίνας, της Αυστραλίας, της Βόρειας Αμερικής και της Ρωσίας.



Εικόνα 7.1 Παγκόσμια κατανομή κοιτασμάτων σπανίων γαιών (Barakos et al. 2016a,b)

Mountain Pass (Βόρεια Αμερική)

Το ορυχείο Mountain Pass είναι ένα υπαίθριο ορυχείο που βρίσκεται βόρεια της ομώνυμης κοινότητας στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ. Γεωλογικές έρευνες στην περιοχή ξεκίνησαν το 1861. Όμως, η πιο σημαντική ανακάλυψη, αυτή των σπανίων γαιών έγινε πολύ αργότερα. Θεωρείται ως παγκόσμιας κλάσης ορυκτών αποθεμάτων σπανίων γαιών.

Το κοιτάσμα ανακαλύφθηκε, κατά τη διάρκεια έρευνας για ουράνιο το 1949, παρατηρήθηκε έντονη ραδιενέργεια στην προεξοχή μιας φλέβας κοντά στον άξονα μολύβδου-χρυσού. Τελικά, διαπιστώθηκε ότι η φλέβα περιείχε μεγάλη ποσότητα ενός καφέ βαρέος ορυκτού, που ονομάζεται μπαστναζίτης. Στη συνέχεια βρέθηκαν πολλές φλέβες στην περιοχή και όλο το

υλικό ήταν ραδιενεργό καθώς σχετίζεται με ορισμένα ορυκτά που φέρουν θόριο(Th). (Hewett 1954, Voncken 2016)

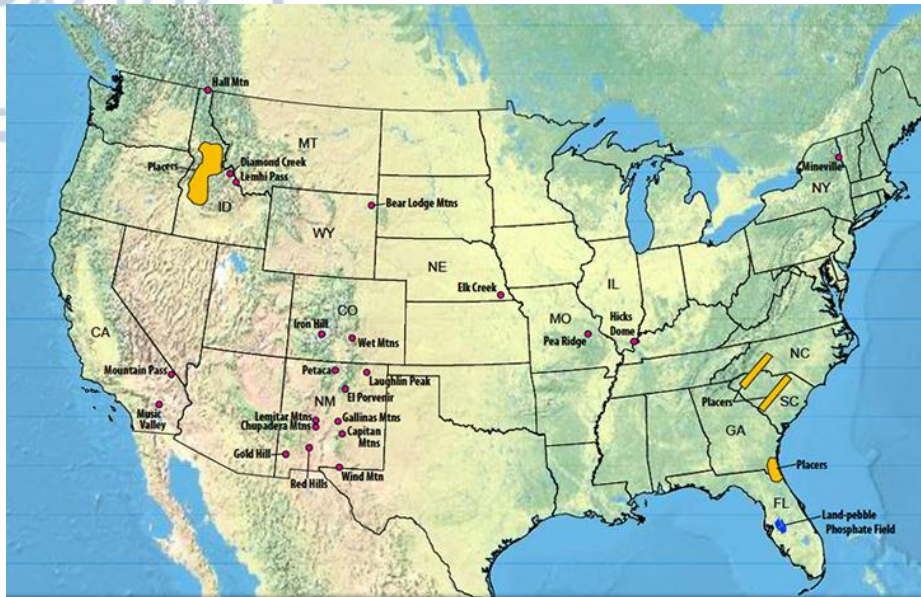
Το 1952 η εταιρεία Molybdenum Corporation (πλέον Molycorp) της Αμερικής αγόρασε τα δικαιώματα εξόρυξης και ξεκίνησε η παραγωγή. Κατά τη διάρκεια της περιόδου 1960-1990 το ορυχείο παρείχε το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής μετάλλων σπάνιων γαιών. Το ορυχείο έκλεισε το 2002 λόγω αδυναμίας ανταγωνισμού με τις φθηνές σπάνιες γαίες από την Κίνα και περιβαλλοντικών προβλημάτων. Τέλος, η εταιρεία MP Materials αγόρασε το ορυχείο τον Ιούλιο του 2017, η οποία είναι η μοναδική μονάδα εξόρυξης και επεξεργασίας σπάνιων γαιών στις Ηνωμένες Πολιτείες. (Hewett 1954, Long et al. 2010, Voncken 2016).

Το κοιτάσμα του Mountain Pass βρίσκεται σε ένα προκαμβρικό ανθρακικό πέτρωμα ηλικίας 1,4 δις ετών το οποίο είναι πυριγενούς προέλευσης. Το κοιτάσμα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων σπανίων γαιών (8-12%) τα οποία βρίσκονται κυρίως στο ορυκτό μπαστναζίτη. Τα μέταλλα που μπορούν να εξαχθούν είναι το Δημήτριο(Ce), το Λανθάνιο(La), το Νεοδύμιο(Nd) και το Ευρώπιο(Eu) (Olson et al. 1954, Voncken 2016). Η χημική σύσταση του κοιτάσματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1 Χημική σύσταση του κοιτάσματος Mountain Pass (Castor 2008)

Oxide	(wt%)
La ₂ O ₃	33.79
CeO ₂	49.59
Pr ₆ O ₁₁	4.12
Nd ₂ O ₃	11.16
Sm ₂ O ₃	0.85
Eu ₂ O ₃	0.105
Gd ₂ O ₃	0.21
Tb ₄ O ₇	0.016
Dy ₂ O ₃	0.034
Ho ₂ O ₃	0.034
Er ₂ O ₃	0.006
Tm ₂ O ₃	0.002
Yb ₂ O ₃	0.002
Y ₂ O ₃	0.13
Total	100.049

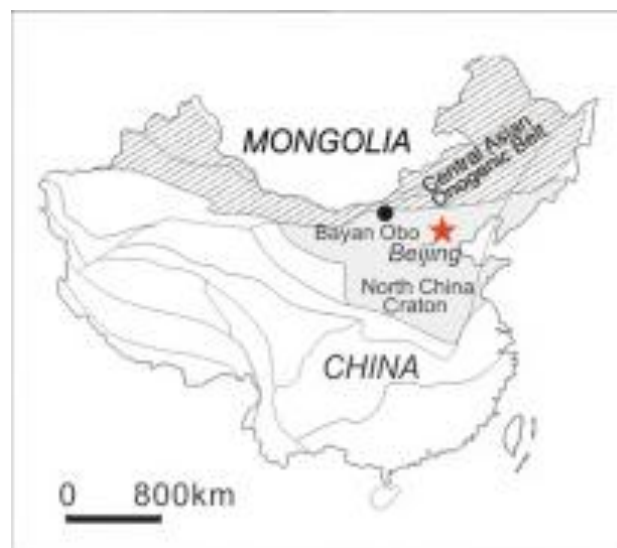
Σύμφωνα με την αμερικάνικη γεωλογική υπηρεσία (USGS), από το 2010 το κοιτάσμα στο Mountain Pass έχει αποθέματα 13.580.000 τόνων με μέσο όρο 8,9% οξειδίων σπανίων γαιών, που ισοδυναμούν με 1.120.000 τόνους περιεχόμενων μετάλλων. Κοιτάσματα σπανίων γαιών μεταγενέστερα του Mountain Pass και μικρότερης σημασίας βρίσκονται σε όλη την έκταση της Βορείου Αμερικής (Εικόνα 7.2).



Εικόνα 7.2 Κοιτάσματα Βορείου Αμερικής (Long et al. 2010)

Κοίτασμα Bayan Obo (Εσωτερική Μογγολία, Κίνα)

Το κοιτάσμα Bayan Obo, που είναι υδροθερμικής προέλευσης, βρίσκεται περίπου 90 χιλιόμετρα νότια των συνόρων Κίνας και Μογγολίας, και βρίσκεται ακριβώς στο βόρειο περιθώριο της κατρωνικής περιοχής της Βόρειας Κίνας (NCC), που συνορεύει με την Κεντρική Ασιατική ορογενετική ζώνη στα βόρεια (Εικόνα 7.3).



Εικόνα 7.3 Τοποθεσία κοιτάσματος Bayan Obo (Yang et al. 2011)

Ανακαλύφθηκε το 1927, αλλά η εξόρυξη του ξεκίνησε για το σίδηρο(Fe) το 1957. Είναι το μεγαλύτερο κοιτάσμα σπάνιων γαιών στον κόσμο, το δεύτερο μεγαλύτερο κοιτάσμα Νιοβίου (Nb) στον κόσμο, καθώς και ένα μεγάλο κοιτάσμα σιδήρου (Fe) στην Κίνα. Σύμφωνα με το USGS (2010, 2017, 2019), η Κίνα φιλοξενεί σήμερα το 42% των συνολικών αποθεμάτων

REE σε παγκόσμιο επίπεδο και η κινεζική παραγωγή REE αντιπροσώπευε το 86% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής.

Το κοιτάσμα βρίσκεται στα ιζήματα της ομάδας Bayan Obo. Αυτή η ομάδα πετρωμάτων αποτελείται από χαμηλής ποιότητας μεταμορφωμένους ψαμμίτες, ασβεστόλιθους και δολομίτες. Το κοιτάσμα μεταλλευμάτων εμφανίζεται σε μια σύνθετη δομή, που της δόθηκε ο όρος Bayan syncline ή Kuan syncline (Yang et al. 2009), μέσα σε μετα-ιζηματογενή δολομίτη με στρώματα χαλαζίτη (σε τοπική στρωματογραφία αποκαλούμενη μονάδα H8) από σχιστόλιθο (Yang et al. 2009).

Το δολομιτικό μάρμαρο είναι μέσης πρωτεροζωικής ηλικίας. Το μετάλλευμα στο Bayan Obo προκύπτει ως υδροθερμική εξαλλοίωση του δολομιτικού μαρμάρου. Ο σχιστόλιθος που επικαλύπτει τον δολομίτη φαινόταν ότι χρησίμευε ως κάλυμμα για τα υδροθερμικά υγρά που προκαλούσαν την ορυκτοποίηση (Drew et al. 1990, Chao et al. 1997).

Τα αποθέματα μεταλλεύματος είναι: περίπου 1500 εκατομμύρια τόνοι σιδηρομεταλλεύματος με περιεκτικότητα 35%. 1 εκατ. τόνους μεταλλεύματος νιοβίου με περιεκτικότητα 0,13% και τουλάχιστον 48 εκατομμύρια τόνους οξειδίων σπανίων γαιών με περιεκτικότητα 6% από τα οποία μετά από 40 χρόνια έχουν αποληφθεί μόλις το 35%, με ετήσια παραγωγή 105.000 τόνους (Drew et al. 1990, Voncken 2016). Η χημική σύσταση του κοιτάσματος Bayan Obo παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2 Χημική σύσταση του κοιτάσματος Bayan Obo (Zhi Li & Yang 2014)

Oxide	wt%
La ₂ O ₃	24–26
CeO ₂	50
Pr ₆ O ₁₁	3–5
Nd ₂ O ₃	16–18
Sm ₂ O ₃	1.5
Eu ₂ O ₃	0.2
Gd ₂ O ₃	0.4
(Tb–Lu) ₂ O ₃	0.2–0.3
Y ₂ O ₃	0.3

Όρος Weld, Αυστραλία

Το όρος Weld βρίσκεται 35χλμ. Νότια του Laverton, στη Δυτική Αυστραλία (Εικόνα 7.4). Το κοιτάσμα σπανίων γαιών ανακαλύφθηκε το 1988, αλλά δεν εκμεταλλεύτηκε για πολύ καιρό, επειδή η Κίνα ήταν ο κύριος προμηθευτής REE σε χαμηλές τιμές. Όταν η επονομαζόμενη «κρίση» (εισαγωγή χωρών στη παγκόσμια αγορά REE) προήλθε το 2009, η Lynas Corporation, 5η εταιρεία που κατείχε το κοιτάσμα, αποφάσισε να εκμεταλλευτεί το πλούσιο σε REE κοιτάσμα.



Εικόνα 7.4 Τοποθεσία κοιτάσματος σπανίων γαιών (Google Maps)

Τον Ιανουάριο του 2012, η εκτίμηση των ορυκτών πόρων για το όρος Weld ήταν 23,9 εκατομμύρια τόνοι, με περιεκτικότητα 7,9% REO, για συνολικά 1,9 εκατομμύρια τόνους REO.

Το ανθρακικό πέτρωμα του όρους Weld χρονολογείται στο Προτεροζωικό αιώνα (2 δις χρόνια) και τοποθετείται στην κρατονική περιοχή του Yilgarn. Το ανθρακικό πέτρωμα καλύπτεται από ένα παχύ λατεριτικό έδαφος, το οποίο με τη σειρά του καλύπτεται από ιζηματογενή και προσχωσιγενή ιζήματα. Το κοιτάσμα του όρους Weld εμφανίζεται στο στρώμα που έχει υποστεί διάβρωση από τις καιρικές συνθήκες (Lottermoser 1990, Hoatson et al. 2011, Voncken 2016).

Τα πρωτογενή πυριγενή ορυκτά που φέρουν REE είναι απατίτης και μοναζίτης. Δευτερογενή ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες είναι Fe-οξυυδροξείδια, δευτερογενή μοναζίτη, και ορυκτά με κύριο στοιχείο το ύτριο (Y) ή το φώσφορο (P) (Lottermoser 1990, Voncken 2016).

Η χημική σύσταση του κοιτάσματος στο όρος Weld της Δυτικής Αυστραλίας παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3 Χημική σύσταση κοιτάσματος της Δ. Αυστραλίας (Lynas Corporation 2013)

Oxide	wt%
La ₂ O ₃	25.50
CeO ₂	46.74
Nd ₂ O ₃	18.50
Pr ₆ O ₁₁	5.32
Sm ₂ O ₃	2.27
Dy ₂ O ₃	0.12
Eu ₂ O ₃	0.44
Tb ₂ O ₃	0.07

Ρωσία

Η Ρωσία φιλοξενεί μερικά από τα μεγαλύτερα κοιτάσματα REE στον κόσμο. Από την 1η Ιανουαρίου 2014, οι μετρημένοι πόροι REO της Ρωσίας, κυρίως οι ελαφριές REE (LREE) ανέρχονταν σε 17,7 εκατομμύρια τόνους. Οι περισσότεροι ρωσικοί πόροι REE (περίπου 70%) βρίσκονται στην περιφέρεια Murmansk (ΒΔ Ρωσία, NE μέρος της Fennoscandinavian Shield), κυρίως στους αλκαλικούς ορεινούς όγκους Khibiny και Lovozero. Εκτός από το ρωσικό μέρος της ασπίδας του Fennoscandinavian, κάποιες δυνητικά οικονομικές αποθέσεις REE είναι γνωστές στη Φινλανδία, τη Σουηδία και τη Νορβηγία (Arzamastsev et al. 2008, Voncken 2016).

Η αλκαλική επαρχία Kola καταλαμβάνει τη χερσόνησο Kola, τη βόρεια Καρελία και τις παρακείμενες περιοχές της Βόρειας Φινλανδίας. Στην χερσόνησο Kola υπάρχουν δύο μεγάλες διεισδύσεις, η Khibiny με έκταση 1327 km² και η Lovozero 20 km μακριά με έκταση 650 km². Οι δύο όγκοι αυτοί αποτελούνται από υπερβασικά-αλκαλικά και ανθρακικά πετρώματα στα οποία συναντάται ο απατίτης με εμπλουτισμό ελαφρών σπανίων γαιών (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) που κυμαίνεται από 4268 έως 4464 ppm και των πιο σπάνιων γαιών (Gd, Dy, Er, Yb) 405 ppm (Stoltz & Meyer 2012, Voncken 2016).

8. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΟΡΥΞΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

8.1 Μέθοδοι εξόρυξης

Επιφανειακή εκμετάλλευση

Όταν τα προσχωματικά κοιτάσματα είναι βυθισμένα στο νερό η εξόρυξη χρησιμοποιεί συνήθως βυθοκόρο. Οι βυθοκόροι είναι πλωτά πλοία που είτε χρησιμοποιούν μια σειρά κουβάδων είτε μια συσκευή αναρρόφησης για την ανάκτηση υλικού από τη βάση της στήλης ύδατος. Οι βυθοκόροι χρησιμοποιούνται επίσης σε τεχνητές λίμνες, αντλώντας μεταλλεύματα σε μορφή πολτού σε έναν πλωτό συγκεντρωτή.

Οι επιφανειακές εξορύξεις είναι γενικά ασφαλέστερες και οικονομικότερες από ότι τα υπόγεια ορυχεία. Η εξόρυξη ανοικτού λάκκου είναι η πλέον κατάλληλη για κοιτάσματα κοντά στην επιφάνεια, συνήθως μικρότερα από 100 μέτρα, τα οποία είναι χαμηλού βαθμού, απότομα βυθισμένα ή μαζικά σώματα μεταλλεύματος. Αυτή η μέθοδος συνήθως περιλαμβάνει την αφαίρεση του υπερκείμενου υλικού, την εκσκαφή του μεταλλεύματος ή την ανατίναξη με εκρηκτικά, και στη συνέχεια την αφαίρεση του μεταλλεύματος με φορτηγό ή μεταφορικό ιμάντα για αποθήκευση πριν από την περαιτέρω επεξεργασία. Το κοιτάσμα Bayan Obo στην Κίνα εξορύσσεται από δύο μεγάλους ανοιχτούς λάκκους χρησιμοποιώντας μια τυπική προσέγγιση εξόρυξης ανοικτού λάκκου (Jackson & Christiansen 1993). Το κοιτάσμα Mountain Pass στην Καλιφόρνια εξορύχθηκε επίσης με τη μέθοδο του ανοικτού λάκκου, που είχε βάθος 150 μέτρα. Τα εκρηκτικά για την εξόρυξη τοποθετήθηκαν σε απόσταση 3-4 μέτρων μεταξύ τους και προσδιορίστηκαν για REO χρησιμοποιώντας φθορισμό ακτίνων X (Castor & Hedrick 2006).

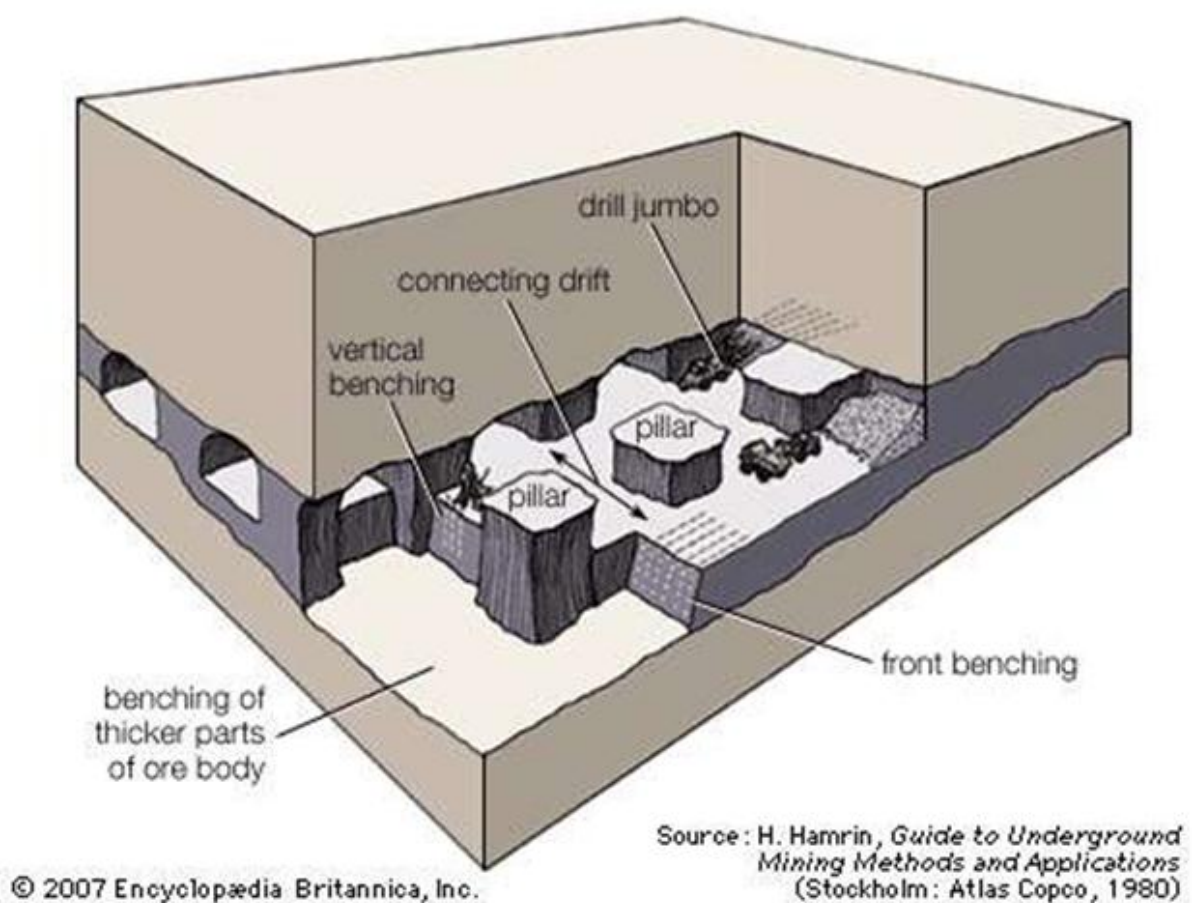
Οι μέθοδοι εξόρυξης για προσχωματικά κοιτάσματα εξαρτώνται από το εάν είναι βυθισμένα στο νερό ή βρίσκονται στην ξηρά. Οι εργασίες ξηρής εξόρυξης χρησιμοποιούν εκσκαφείς, μπουλντόζες και φορτωτές για τη συλλογή και μεταφορά του τυπικά κακώς ενοποιημένου μεταλλεύματος στο εργοστάσιο επεξεργασίας. Η ξηρή εξόρυξη είναι κατάλληλη όταν τα κοιτάσματα είναι ρηχά, περιέχουν σκληρά πετρώματα ή εμφανίζονται σε μια σειρά από ασυνεχείς σώματα μεταλλευμάτων). Η διάτρηση και η εκτόξευση δεν απαιτούνται γενικά εκτός από περιορισμένες περιοχές όπου η άμμος έχει συμπαγοποιηθεί με ασβεστούχα ιζήματα (Jackson & Christiansen 1993, Iluka 2010).

Όταν τα προσχωματικά κοιτάσματα είναι βυθισμένα στο νερό η εξόρυξη χρησιμοποιεί συνήθως βυθοκόρο. Οι βυθοκόροι είναι πλωτά πλοία που είτε χρησιμοποιούν μια σειρά κουβάδων είτε μια συσκευή αναρρόφησης για την ανάκτηση υλικού από τη βάση της στήλης ύδατος. Οι βυθοκόροι χρησιμοποιούνται επίσης σε τεχνητές λίμνες, αντλώντας μεταλλεύματα σε μορφή πολτού σε έναν πλωτό συγκεντρωτή (Jackson & Christiansen 1993, www.iluka.com).

Υπόγεια εκμετάλλευση

Η υπόγεια εξόρυξη χρησιμοποιεί μια ποικιλία τυποποιημένων μεθόδων εξόρυξης ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του σώματος μεταλλεύματος. Συνήθως, οι ενέργειες αυτές είναι τεχνικές γεώτρησης και εκτόξευσης βασισμένο σε μεγάλο αριθμό εργατικού δυναμικού, αν και γίνονται προσπάθειες μηχανοποίησης στον εργασιακό χώρο.

Η Room and Pillar (Εικόνα 8.1) είναι μια υπόγεια μέθοδος εξόρυξης όπου η εξόρυξη εξελίσσεται σε σχεδόν οριζόντια κατεύθυνση ανοίγοντας πολλαπλές στάσεις ή χώρους που αφήνουν κολόνες από στερεό υλικό για στήριξη οροφής. Το μέταλλευμα εκτοξεύεται με εκρηκτικά. Στη συνέχεια μεταφέρεται στον άξονα χρησιμοποιώντας ένα υπόγειο σιδηροδρομικό σύστημα. Οι παλιές εργασίες μπορούν να γεμίσουν με στείρα υλικά για να βελτιωθεί ο εξαερισμός, αναγκάζοντας τον αέρα να ταξιδέψει μόνο σε εκείνες τις περιοχές που υφίστανται επεξεργασία, καθώς και να παρέχει περισσότερη υποστήριξη της οροφής. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε στο ορυχείο Elliot Lake στον Καναδά όπου οι σπάνιες γαίες εξορύχθηκαν ως παραπροϊόν της παραγωγής ουρανίου (Harben 2002, Castor & Hedrick 2006).



Εικόνα 8.1 Αναπαράσταση μεθόδου εκμετάλλευσης Room and Pillar (Harmin 1980)

In situ εκμετάλλευση

Τα κοιτάσματα προσρόφησης ιόντων, όπως αυτές που βρίσκονται στη νότια Κίνα, είναι σχετικά χαμηλού βαθμού, αλλά η εξόρυξη και η επεξεργασία είναι απλούστερη από ό, τι για άλλους τύπους καταθέσεων λόγω της σχεδόν επιφανειακής, μη ενοποιημένης φύσης τους. Δεν απαιτείται διάτρηση ή ανατίναξη, μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος εξαγωγής. (Kanazawa & Kamitani 2006).

Τα κοιτάσματα αρχικά εξορύσσονται χρησιμοποιώντας μεθόδους ανοιχτού λάκκου. Το μεταλλεύμα δεν απαιτούσε άλεση πριν την επεξεργασία, αλλά οι τεχνικές έκπλυσης νερόλακκου και σωρού που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία του μεταλλεύματος προκάλεσαν εκτεταμένες περιβαλλοντικές ζημιές. Στη συνέχεια αναπτύχθηκαν τεχνικές εξόρυξης in-situ. Η επιτόπια μέθοδος ταιριάζει καλύτερα στα μαλακότερα ιόντα προσρόφησης πηλού που εμφανίζονται σε περιοχές όπως το Longnan σε σχέση με τις περιοχές σκληρότερου «granite-clay» της Guangdong. Η επιτόπια τεχνική εξόρυξης αναπτύχθηκε από την Jiangxi South Rare Earth Hi-Tech (SREC). Η μέθοδος περιλαμβάνει διάτρηση οπών στο κοίτασμα (με εκρηκτικά ή υδραυλικά), διείδυση αντιδραστηρίου έκπλυσης (θειικό αμμώνιο) που έρχεται σε επαφή με το κοίτασμα και άντληση του αντιδραστηρίου που φέρει την διαλυμένη περιεκτικότητα μεταλλεύματος μέσω οπών που βρίσκονται σε χαμηλότερο επίπεδο. Αυτό επιτρέπει τη συλλογή και τη διοχέτευση του αντιδραστηρίου πλούσιο σε σπάνιες γαίες σε δεξαμενές όπου χρησιμοποιείται ανθρακικό αμμώνιο ως παράγοντας καταβύθισης. Υπολογίζεται ότι πάνω από το 90% των σπάνιων γαιών ανακτάται με έκπλυση του μεταλλεύματος είτε με διάλυμα αμμωνίου είτε με βάση το άλας. Στη συνέχεια προστίθεται οξαλικό οξύ για καταβύθιση των σπάνιων γαιών ως οξαλικών. Τα οξαλικά διηθούνται και ψήνονται και μετά μετατρέπονται σε οξειδία σπάνιων γαιών. Αυτό οδηγεί σε συμπύκνωμα με συνολική περιεκτικότητα σε REO άνω του 90% (Roskill Information Services Ltd 2007).

8.2 Επεξεργασία

Μετά την εξόρυξη, τα μεταλλεύματα επεξεργάζονται για να αυξήσουν τη περιεκτικότητα τους σε σπάνιες γαίες. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως στη θέση του ορυχείου ή κοντά σε αυτό, και περιλαμβάνει τη σύνθλιψη του μεταλλεύματος και τον διαχωρισμό των REE από τα ορυκτά των ορυχείων, χρησιμοποιώντας μια σειρά φυσικών και χημικών διεργασιών.

Φυσική επεξεργασία

Κατά τη φυσική επεξεργασία κοιτασμάτων σκληρών πετρωμάτων οι σπάνιες γαίες συνθλίβονται και περιορίζονται. Αυτό το υλικό στη συνέχεια μεταφέρεται σε ένα σφαιρικό μύλο όπου το μέγεθος σωματιδίων μειώνεται σε περίπου 0,1 mm. Το υλικό στη συνέχεια υποβάλλεται σε έξι επεξεργασίες προετοιμασίας με ατμό και διάφορους διαλύτες έτσι ώστε

να παραχθεί ένας πολτός που περιείχε 30-35% στερεά. Ο πολτός αυτός υποβάλλεται σε επίπλευση για τον διαχωρισμό των σπανίων γαιών.

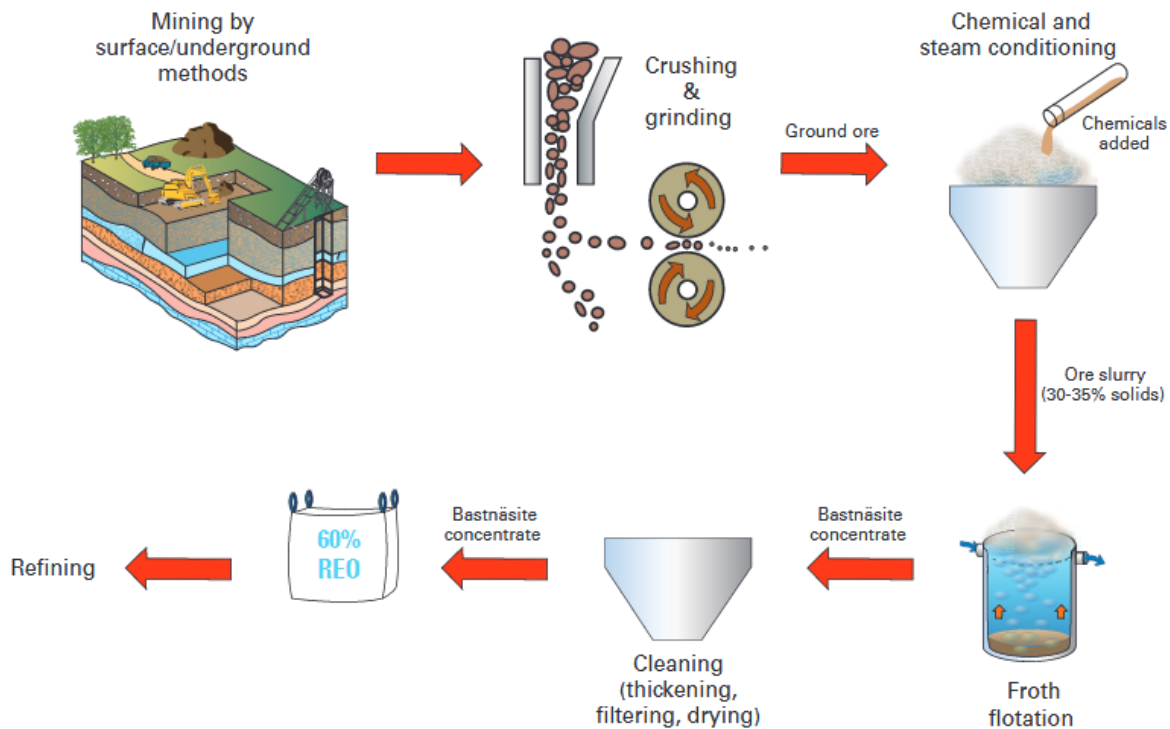
Η επίπλευση είναι μια επιλεκτική διαδικασία για να διαχωριστούν τα ορυκτά χρησιμοποιώντας νερό, χημικά και συμπιεσμένο αέρα. Ακολουθώντας το άλεσμα, νερό προστίθενται στο αλεσμένο μετάλλευμα για να παραχθεί ένα εναιώρημα. Αέρας εμφυσείται προς τα πάνω μέσα από τα ντεπόζιτα. Χημικά προστίθενται τα οποία κάνουν συγκεκριμένα ορυκτά να απωθούν το νερό και να δημιουργηθούν φυσαλίδες για να κολλήσουν στις επιφάνειες. Συνεπώς αυτά τα ορυκτά συγκεντρώνονται στον αφρό στην επιφάνεια και αφαιρούνται. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την επίπλευση του μοναζίτη περιλαμβάνουν λιπαρά οξέα, υδροξαμικά και δικαρβοξυλικά οξέα. Αντίθετα, η επίπλευση του μπασναζίτη με λιπαρά οξέα είναι δύσκολη γιατί σχετίζεται με ορυκτά, όπως ασβετίτης και βαρύτης που έχουν παρόμοιες ιδιότητες επίπλευσης. Μετά την επίπλευση, το μετάλλευμα καθαρίζεται. Στο Mountain Pass επινοήθηκε μια μέθοδος καθαρισμού τεσσάρων σταδίων που παράγει ένα τελικό συμπύκνωμα 60% οξειδίου REE με συνολική ανάκτηση 65 έως 70% (Gupta & Krishnamurthy 2005, Walters et al. 2011).

Δεδομένου ότι τα προσχωματικά κοιτάσματα δείχνουν σημαντική διακύμανση στην ορυκτολογία και τη χημική σύνθεση, οι μέθοδοι ωφέλειας ποικίλλουν πολύ. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται διαχωρισμός βαρύτητας καθώς είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός για το διαχωρισμό ορυκτών με σημαντικές διαφορές στην πυκνότητα. Το ίζημα τροφοδοτείται σε ένα εναιώρημα και τα σωματίδια των στείων υλικών, που έχουν χαμηλότερη πυκνότητα, τείνουν να επιπλέουν και απομακρύνονται ως απόβλητα. Τα ορυκτά υψηλότερης πυκνότητας οικονομικής αξίας βυθίζονται και αφαιρούνται (Walters et al. 2011).

Ο εξοπλισμός που περιλαμβάνει jigs, συμπυκνωτές σπειροειδούς, κωνικού και τραπέζιου σχήματος ανακίνησης χρησιμοποιούνται στον διαχωρισμό βαρύτητας (Castor & Hedrick 2006). Σε προσχωματικά κοιτάσματα, ο αρχικός διαχωρισμός βαρύτητας ολοκληρώνεται στη βυθοκόρο κατά τη διάρκεια της εξόρυξης και οι ανεπιθύμητες ουρές απορρίπτονται πίσω σε περιοχές που είχαν προηγουμένως εξορυχθεί. Το συμπύκνωμα που παράγεται με συγκέντρωση βαρύτητας υποβάλλεται σε επεξεργασία σε ξηρό μύλο. Τα συμπυκνώματα του ιλμενίτη, ρουτιλίου, ζirkονίου και μοναζίτη παράγονται χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό βαρύτητας, μαγνητικών και ηλεκτροστατικών μεθόδων (McKetta 1994, Walters et al. 2011).

Χημική επεξεργασία

Η χημική επεξεργασία έχει σκοπό την αφαίρεση των σπανίων γαιών από το εναπομείναντα συμπύκνωμα που παράχθηκε κατά τη διάρκεια της φυσικής επεξεργασίας. Εκτιμάται ότι πάνω από το 90% των σπανίων γαιών ανακτώνται με απόπλυση του μεταλλεύματος είτε με διάλυμα αμμωνίου είτε με βάση το άλας. Στη συνέχεια προστίθεται οξαλικό οξύ για να καθιζάνει τις σπάνιες γαίες ως οξαλικά άλατα. Τα οξαλικά άλατα φιλτράρονται και ψήνονται και στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξειδία σπανίων γαιών (Εικόνα 8.2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα συμπύκνωμα με συνολικό περιεχόμενο οξειδίων σπανίων γαιών μεγαλύτερο από 90% (Jackson & Christiansen 1993).



Εικόνα 8.2 Διάγραμμα ροής επεξεργασίας σπανίων γαιών

βασισμένο στο κοίτασμα Mountain Pass (Walters et al. 2011)

Πιο συγκεκριμένα στο κοίτασμα Mountain Pass το συμπύκνωμα μπαστναζίτη που προκύπτει (περίπου 60% REO) αναβαθμίζεται σε περίπου 70% με έκπλυση με υδροχλωρικό οξύ για την απομάκρυνση του στροντίου και του ανθρακικού ασβεστίου. Στη συνέχεια πυρώνεται για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα αφήνοντας ένα συμπύκνωμα REO 85-90%.

Στο Bayan Obo, το συμπύκνωμα ορυκτών ψήνεται με θειικό οξύ στους 300-600 ° C και εκπλένεται με νερό, λαμβάνοντας το REE σε διάλυμα και καθιζάνει άλλα στοιχεία ως απόβλητα (διαχωρισμός υγρού-στερεού). Οι REE στη συνέχεια καταβυθίζονται ως διπλά θειικά, μετατρέπονται σε υδροξείδια και εκπλένονται με υδροχλωρικό οξύ για καθαρισμό (Castor & Hedrick 2006).

9. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

9.1 Ιδιότητες

Φυσικές ιδιότητες

Τα ελεύθερα στοιχεία των Λανθανίδων είναι αργυρόχροα, αρκετά δραστικά μέταλλα και έχουν μεταλλική λάμψη. Οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως τα σημεία τήξεως, ζέσεως, η ατομική και η ιονική ακτίνα, το δυναμικό ιονισμού, η πυκνότητα και το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι άλλοτε περιοδικές και άλλοτε μη περιοδικές ιδιότητες. Παράδειγμα μη περιοδικής φυσικής ιδιότητας είναι η ελάττωση της ατομικής ακτίνας με την αύξηση του ατομικού αριθμού γνωστή ως συστολή των λανθανίδων. Αντιθέτως, τυπικές περιοδικές φυσικές ιδιότητες είναι η πυκνότητα και το σημείο τήξεως τους. Αναφορικά με την πυκνότητα και το σημείο τήξεως η περιοδικότητα διακόπτεται από τα στοιχεία που σχηματίζουν κυρίως δισθενή ιόντα, δηλαδή τα στοιχεία Eu και Yb.

Τα σημεία τήξεως των λανθανίδων αυξάνονται ταχέως με αυξανόμενο ατομικό αριθμό από 798 °C (1468 °F) για το δημήτριο στους 1663 °C (3025 °F) για το λουτέτιο (διπλασιασμός των θερμοκρασιών σημείου τήξης), ενώ τα σημεία τήξης του σκανδίου και του υτρίου είναι συγκρίσιμα με εκείνα των τελευταίων μελών των τρισθενών μεταλλικών λανθανίδων. Τα χαμηλά σημεία τήξης για τις ελαφριές έως μεσαίες λανθανίδες θεωρείται ότι οφείλονται σε συμβολή 4ων ηλεκτρονίων στη συγκόλληση, η οποία είναι μέγιστη στο δημήτριο και μειώνεται με αυξανόμενο ατομικό αριθμό σε περίπου μηδέν στο έρβιο (Voncken 2016).

Χημικές ιδιότητες

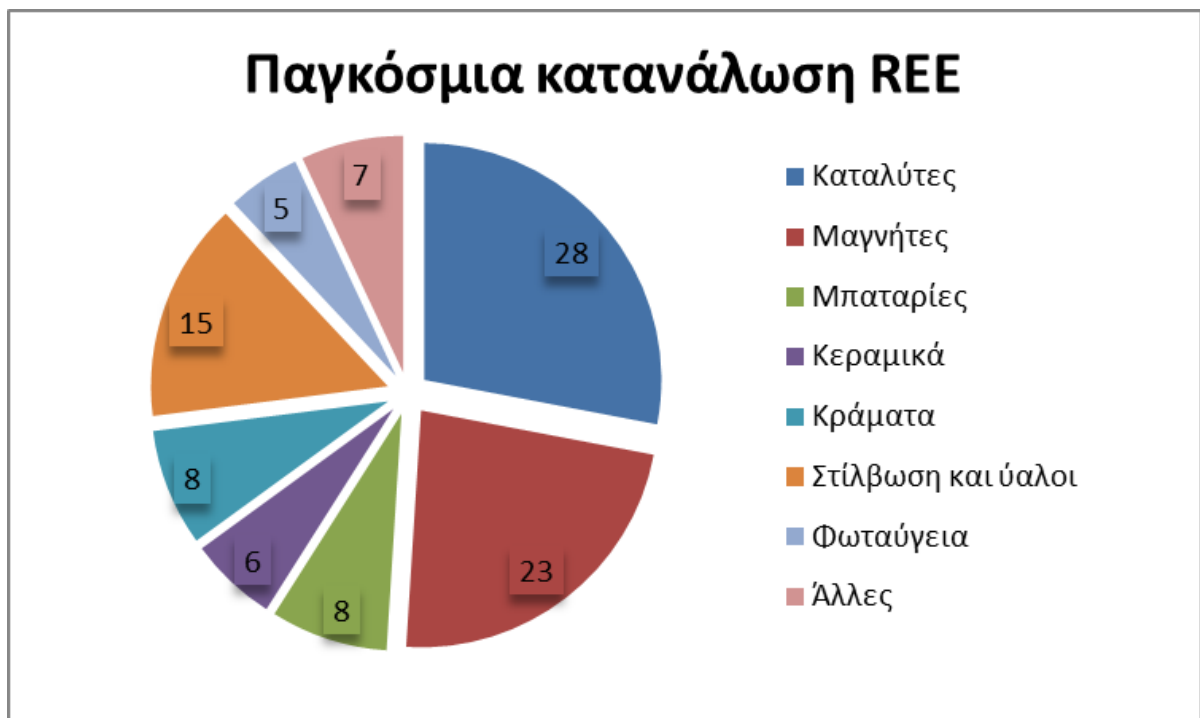
Οι λανθανίδες αντιδρούν εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας τα αντίστοιχα οξείδια. Είναι αναγωγικά στοιχεία αντιδρούν με το H₂O και τα οξέα εκλύοντας H₂, ενώ υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας αντιδρούν και με τα αμέταλλα στοιχεία όπως H₂, Cl₂ και N₂. Η αντιδραστικότητα των μετάλλων σπανίων γαιών με τον αέρα παρουσιάζει σημαντική διαφορά μεταξύ των ελαφριών λανθανίδων και των βαριών. Οι ελαφριές λανθανίδες οξειδώνονται πολύ πιο γρήγορα από τις βαριές λανθανίδες, το σκάνδιο και το ύτριο. Αυτή η διαφορά οφείλεται εν μέρει στην μεταβολή του σχηματιζόμενου προϊόντος οξειδίου.

Όπως συμβαίνει με τις φυσικές ιδιότητες των λανθανίδων, έτσι και οι αντίστοιχες χημικές ιδιότητες χωρίζονται σε περιοδικές και σε μη περιοδικές. Παραδείγματα περιοδικών χημικών ιδιοτήτων είναι η περιοδικώς ελαττούμενη βασικότητα των οξειδίων και των υδροξειδίων των λανθανίδων με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού. Έτσι τα οξείδια και τα υδροξείδια των στοιχείων της υποομάδας του Ce, δηλαδή τα στοιχεία από το La έως το Sm έχουν βασικό χαρακτήρα παρόμοιο με εκείνες του Ca. Αντιθέτως τα στοιχεία της υποομάδας του Y (δηλαδή από το στοιχείο Eu έως το στοιχείο Lu) έχουν βασικό χαρακτήρα παρόμοιο με εκείνον του Al. Παράλληλα με τη μείωση της βασικότητας συμβαίνει κατά την ίδια σειρά

(δηλαδή από το La προς το Lu) αύξηση του βαθμού υδρόλυσης των αλάτων τους σε υδατικά διαλύματα, καθώς και αύξηση της ευκολίας της θερμικής τους διάσπασης (Voncken 2016).

9.2 Χρήσεις

Οι σπάνιες γαίες έχουν πολυάριθμες και πολύμορφες εφαρμογές και πεδία κατανάλωσης. Με βάση την δεδομένα για την κατανάλωση του έτους 2017 (USGS 2017), κατασκευάσαμε το γράφημα της παγκόσμιας κατανάλωσης των σπανίων γαιών (Γράφημα 9.1).



Γράφημα 9.1 Παγκόσμια κατανάλωση σπανίων γαιών (%)

Σήμερα, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος ζωτικής σημασίας καταναλωτικών προϊόντων, σε πολυάριθμες και πολύμορφες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, κάτι που τις καθιστά κρίσιμα υλικά στην οικονομική ανάπτυξη κάθε χώρας αλλά και της παγκόσμιας οικονομίας. Η σύγχρονη τεχνολογία με τις πολυάριθμες εφαρμογές στηρίζεται στις σπάνιες γαίες. Εξαιτίας της μοναδικότητας τους σε εφαρμογές και χρήσεις βιομηχανικών προϊόντων υψηλής τεχνολογίας, η ζήτηση των σπανίων γαιών αυξάνεται συνεχώς. Οι κυριότερες εφαρμογές που έχουν οι σπάνιες γαίες είναι η ψηφιακή τεχνολογία (επίπεδες οθόνες, δισκέτες), λαμπτήρες φθορισμού, μαγνήτες, υβριδικά οχήματα, καταλύτες αυτοκινήτων, κεραμικά, μεταλλουργικά κράματα. Το La και το Ce βρίσκουν χρήσεις σε πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές, ενώ το Nd, το Pr και το Dy κυρίως στους μόνιμους μαγνήτες.

Μερικές από τις εφαρμογές τους παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 9.1) (Harben 2002, Castor & Hedrick 2006, USGS 2010, 2017, 2019, Zepf 2013, Voncken 2016, King 2017):

Καταλύτες

Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή καταλυτών οχημάτων. Είναι απαραίτητες ώστε οι πρωτογενείς ρύποι της καύσης να μετατραπούν σε μη τοξικά συστατικά. Μπορούν να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα του καταλύτη και να αντικαταστήσουν τα ακριβότερα μέταλλα όπως είναι ο λευκόχρυσος μειώνοντας το κόστος κατασκευής. Είναι επίσης σημαντικές στην διαδικασία κατάλυσης του πετρελαίου και μετατροπής του σε ενώσεις όπως το ντίζελ και η βενζίνη.

Μαγνήτες

Μια πολύ σημαντική εφαρμογή είναι οι μαγνήτες νεοδύμιου, διότι παρέχουν πολύ καλή απόδοση ενώ έχουν πολύ μικρό μέγεθος. Αυτοί οι μαγνήτες χρησιμοποιούνται για παράδειγμα στα μικρόφωνα των κινητών τηλεφώνων, επιτρέποντας την κατασκευή μικρότερων και ελαφρύτερων συσκευών. Χρησιμοποιούνται επίσης στην κατασκευή σκληρών δίσκων και DVD. Το σύστημα εγγραφής πληροφορίας στον δίσκο χρησιμοποιεί το συγκεκριμένο μαγνήτη, αυξάνοντας την χωρητικότητα του. Άλλη σημαντική εφαρμογή είναι η χρήση τους στην κατασκευή υβριδικών αυτοκινήτων. Ακόμα, υπάρχει εφαρμογή σε ένα είδος ανεμογεννήτριας που παράγει ηλεκτρική ενέργεια με πολύ καλή απόδοση. Η χρήση των συγκεκριμένων μαγνητών έχει την δυνατότητα να αυξάνει την επάρκεια ενέργειας πολλών εφαρμογών. Για παράδειγμα η χρήση τους σε συστήματα aircondition μπορεί να μειώσει έως και 50% την κατανάλωση ενέργειας, διατηρώντας στο ακέραιο την απόδοση του συστήματος.

Φωταύγεια

Οι σπάνιες γαίες παρέχουν υψηλή ενεργειακή απόδοση σε λάμπες εξοικονόμησης ενέργειας (CFL), LEDs, OLEDs). Οι ιδιότητες τους αξιοποιούνται στην κατασκευή οθονών με υψηλή ευκρίνεια. Η τεράστια εξέλιξη αυτού του τεχνολογικού τομέα δεν θα είχε συμβεί χωρίς την χρήση των συγκεκριμένων στοιχείων. Στοιχεία όπως ευρώπιο, σαμάριο, τέρβιο, δημήτριο, έρβιο, δυσπρόσιο, θούλιο, γαδολίνιο, και λουτέτσιο φαίνεται να έχουν πολύ χρήσιμες ιδιότητες σε σχέση με τη φωταύγεια τους. Τα χρώματα στις οθόνες στηρίζονται στη χρήση των σπανίων γαιών, το κόκκινο σε ενώσεις Eu-Y, το πράσινο σε Tb-σουλφίδιο Zn και το μπλε Ce-σουλφίδιο Sr.

Κεραμικά

Οι σπάνιες γαίες είναι πολύ σημαντικές για τα κεραμικά. Η προσθήκη οξειδίων σπανίων γαιών (π.χ. Y, Ce), βελτιώνουν την αντοχή και την σκληρότητα των κεραμικών, επίσης ως σταθεροποιητές και βοηθητικά πυροσυσσωμάτωσης, μειώνοντας την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, μειώνουν το κόστος παραγωγής. Τα οξείδια σπανίων γαιών είναι ιδιαίτερα σημαντικά σε σύγχρονης τεχνολογίας κεραμικά, όπως κεραμικούς πυκνωτές για να μεταβάλουν τις διηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς και τις ιδιότητες διαπερατότητας των διαφόρων κεραμικών διηλεκτρικών (Ba και Ti). Η χρήση La, Ce, Pr και Nd δημιουργεί αμετάβλητη διηλεκτρική σταθερά και δίνει στον πυκνωτή μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Πίνακας 9.1. 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

Άλλες εφαρμογές

Βιομηχανικές

Οι σπάνιες γαίες αξιοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών δραστηριοτήτων, για παράδειγμα χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές για παραγωγή πυρηνικής ενέργειας, λόγω της υψηλής προσροφητικής ικανότητας νετρονίων, παραμένουν σταθερά σε μεγάλες θερμοκρασίες. Χρησιμοποιούνται συχνά στη κεραμική, στις μεθόδους χρωματισμού γυαλιού, και στις οθόνες τηλεοράσεων και υπολογιστών. Ακόμα πολλά προϊόντα όπως καθρέφτες περιέχουν οξείδια των σπανίων γαιών. Οι σπάνιες γαίες είναι επίσης ένα κρίσιμο συστατικό για τη δημιουργία υπέρ-κραμάτων ή υπέρ-μετάλλων, που είναι μια κατηγορία ανθεκτικών στη θερμότητα κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική και στις βιομηχανίες ενέργειας.

Ιατρικές τεχνολογίες

Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε πολλές ιατρικές εφαρμογές όπως τα μηχανήματα ακτινογραφιών με ακτίνες Χ και τομογραφίας εκπομπής ποζιτρονίων. Οι σπάνιες γαίες βελτιώνουν την απόδοση της μαγνητικής τομογραφίας. Επίσης επιτρέπουν τέτοια κατασκευή των μηχανημάτων ώστε ο εσωτερικός χώρος του μηχανήματος να είναι ευρύτερος και να μην προκαλείται αίσθημα κλειστοφοβίας στον ασθενή. Τα ιατρικά λέιζερ που παράγονται με τη χρήση σπάνιων γαιών χρησιμοποιούνται στη κοσμητική ιατρική σε πολλές επεμβάσεις.

Στρατιωτική βιομηχανία

Οι σπάνιες γαίες έχουν τεράστια σημασία για την στρατιωτική βιομηχανία. Μπορούν να βρεθούν στα ηλεκτρονικά συστήματα πολεμικών αεροπλάνων και τανκ, στα στρατιωτικά κέντρα μεταβίβασης εντολών και στα ραντάρ. Είναι σημαντικές για την κατασκευή πυρομαχικών ακριβείας, καθώς χρησιμοποιούνται στα συστήματα καθοδήγησης πυραύλων μετά την εκτόξευσή τους. Είναι θεμελιώδους σημασίας για τα λέιζερ που χρησιμοποιούνται σε εξοπλισμό ανίχνευσης εχθρού.

10. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

10.1 Αποθέματα

Σπάνιες γαίες εντοπίζονται σε διάφορα μέρη της Γης, για να θεωρεί όμως ένα κοιτάσμα ως απόθεμα πρέπει να συντρέχουν νομικοί, οικονομικοί, πολιτικοί και τεχνικά εφικτοί παράγοντες, οι οποίοι μπορούν κρατήσουν αρκετά κοιτάσματα ανεκμετάλλευτα. Πολλές χώρες στον κόσμο έχουν κοιτάσματα σπανίων γαιών με ποιοτικά χαρακτηριστικά πολύ κοντά σε αυτά της Κίνας, αλλά εξαιτίας θεμάτων εξόρυξης, επεξεργασίας, μεταλλουργίας, οικονομίας, νομοθεσίας, περιβαλλοντικών όρων, υποδομών καθώς και κοινωνικών και κυβερνητικών παραγόντων, μένουν ανεκμετάλλευτα. Κοιτάσματα σπανίων γαιών υπάρχουν στην Βόρεια Αμερική, την Ασία, την Αυστραλία, την Ρωσία, την Βραζιλία, το Βιετνάμ και γενικότερα σε περίπου 34 χώρες.

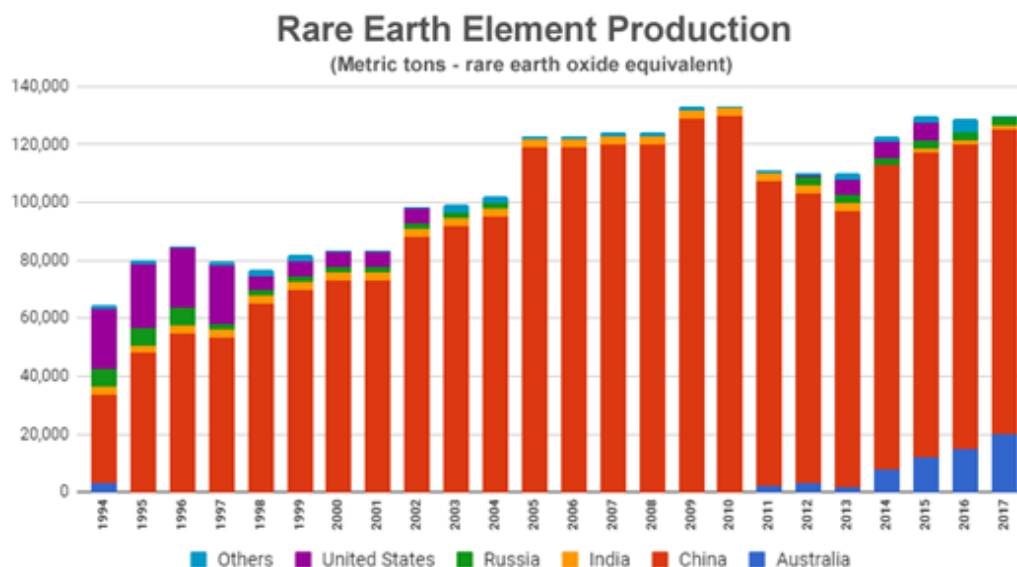
Τα παγκόσμια αποθέματα σπανίων γαιών, το έτος 2017 (Γράφημα 10.1), ήταν 120 εκατομμύρια τόνοι, 55 εκατομμύρια τόνοι βρίσκονται στην Κίνα και ακολουθεί η Βραζιλία με 22 εκατομμύρια τόνους (USGS 2017).



Γράφημα 10.1 παγκόσμια αποθέματα σπανίων γαίων (USGS 2017)

10.2 Παραγωγή

Κυρίαρχη δύναμη στην παγκόσμια παραγωγή των σπάνιων γαίων, είναι η Κίνα (Γράφημα 10.2), η οποία με μακροπρόθεσμη πολιτική, δίνοντας την τεράστια στρατηγική σημασία και την γεωπολιτική δύναμη των Ορυκτών Πρώτων Υλών, κατάφερε να δημιουργήσει το σχεδόν παγκόσμιο μονοπώλιο των σπανίων γαίων (Tsirambides & Filippidis 2012).

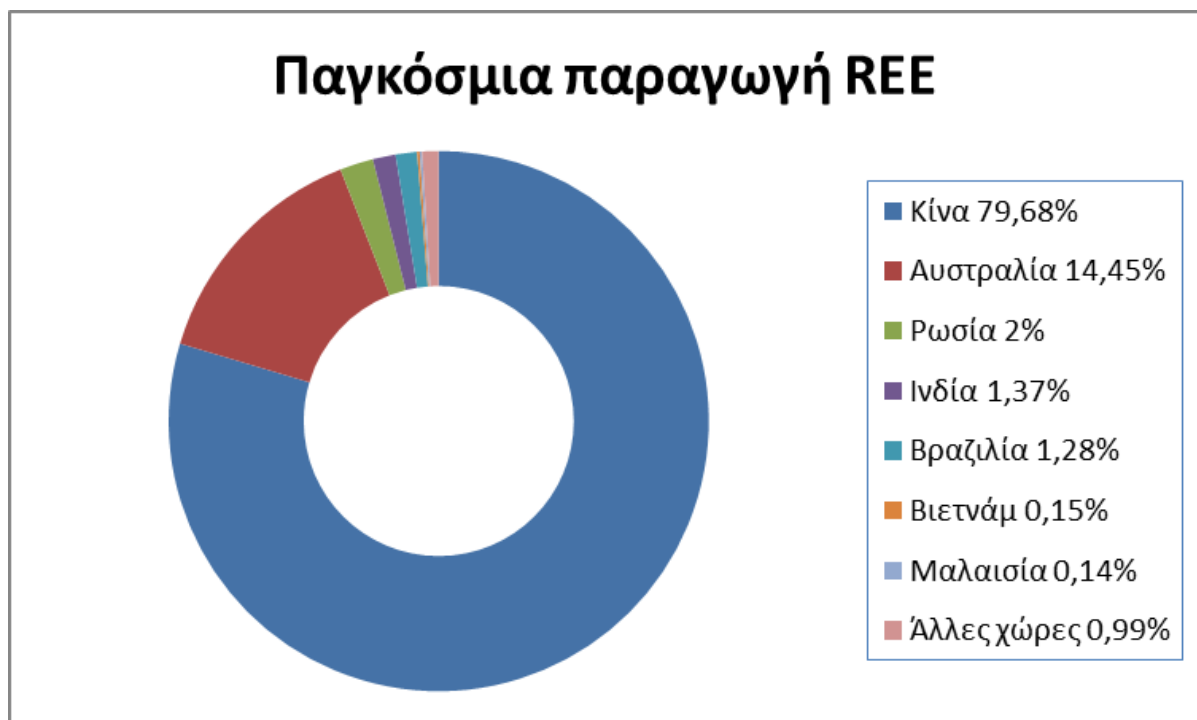


Γράφημα 10.2 Παραγωγή σπανίων γαίων στον κόσμο την περίοδο 1994-2017 (King 2017, δεδομένα από USGS 2017)

Τα ηνία στο κομμάτι της παραγωγής σπανίων γαιών ανήκουν στην Κίνα. Η Κίνα άρχισε να παράγει αξιοσημείωτες ποσότητες οξειδίων σπανίων γαιών στις αρχές της δεκαετίας του 1980 και έγινε ο κορυφαίος παραγωγός στον κόσμο στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Από τη δεκαετία του 1990 μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 2010, η Κίνα ενίσχυσε σταθερά τη θέση της στην παγκόσμια αγορά οξειδίων σπανίων γαιών. Εντυπωσιακό είναι ότι το 1990 το ποσοστό της παραγωγής σπανίων γαιών της Κίνας ήταν μόλις 31%, ενώ μέσα σε δυο δεκαετίες έφτασε το 98%. Πωλούσαν σπάνιες γαίες σε τόσο χαμηλές τιμές, που πολλές εταιρείες στον κόσμο δεν μπόρεσαν να ανταγωνιστούν και σταμάτησαν τη λειτουργία τους.

Το έτος 2010, η Κίνα ήλεγχε το 97,7% της παραγωγής οξειδίων σπανίων γαιών (USGS 2010), το 78,5% της βιομηχανίας μαγνητών Nd-Fe-B και το 60% της βιομηχανίας μαγνητών Sm-Co. Όταν τα ποσοστά αυτά μειώθηκαν σταδιακά, ξεκίνησε η ίδρυση νέων μονάδων παραγωγής εκτός Κίνας. Όπως φαίνεται στο γράφημα 10.2 σημαντικό είναι το γεγονός ότι στις ΗΠΑ από το 2002 δεν υπάρχει παραγωγή σπανίων γαιών, αφού η κυριότερη πηγή, το ορυχείο Mountain Pass στην Καλιφόρνια, έχει διακόψει τη λειτουργία του (Barakos et al 2016a,b).

Το έτος 2017 (Γράφημα 10.3) το Βιετνάμ και η Βραζιλία, χώρες που κατέχουν μαζί πάνω από το 1/3 των αποθεμάτων παγκοσμίως (35,08%), αντιστοιχεί μόλις το 1,43% της παγκόσμιας παραγωγής σπανίων γαιών. Επίσης, γίνεται αντιληπτή η μείωση του μονοπωλίου της Κίνας.



Γράφημα 10.3 παγκόσμια παραγωγή σπανίων γαιών 2017 (USGS 2017)

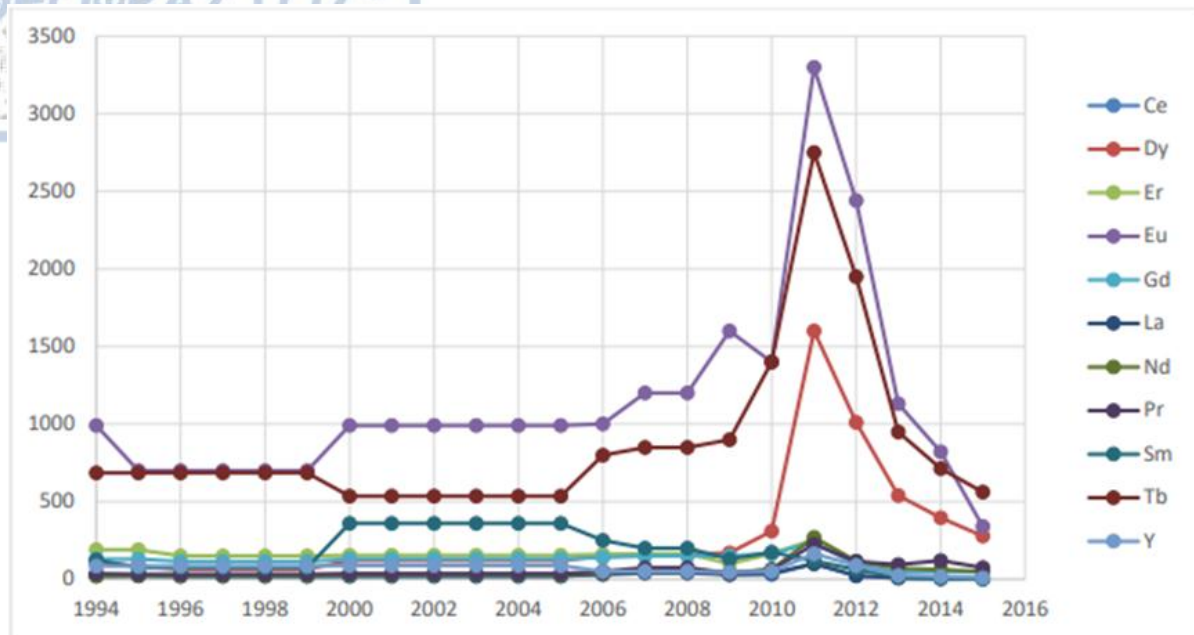
10.3 Τιμές σπανίων γαιών

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ της τιμής των επιμέρους REE μετάλλων και οξειδίων (Πίνακας 10.1). Επί του παρόντος, το οξείδιο δημητρίου κοστολογείται σε περίπου 150 δολάρια (USA) ανά κιλό, ενώ το οξείδιο του ευρωπίου κοστολογείται σε 5880 δολάρια (USA) ανά κιλό. Οι βαριές σπάνιες γαίες είναι συνήθως πιο ακριβές από τις ελαφριές σπάνιες γαίες λόγω της χαμηλότερης αφθονίας τους στα περισσότερα κοιτάσματα. Η σχετική δυσκολία και τα σχετικά έξοδα στην εξόρυξη κάθε στοιχείου είναι ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την τιμή. Η τιμή των μεμονωμένων στοιχείων επηρεάζεται επίσης από τη ζήτηση ανάλογα με το χρόνο. Επιπλέον, οι τιμές REE επηρεάζονται από το επίπεδο καθαρότητας του προϊόντος που υπαγορεύεται από ειδικές απαιτήσεις του τελικού χρήστη. Οι υψηλότερες καθαρότητες και άλλες ιδιότητες προστιθέμενης αξίας προσελκύουν υψηλότερες τιμές.

Πίνακας 10.1. Τιμές οξειδίων και μετάλλων σπανίων γαιών 2019 (USGS 2019)

Product	REE oxide (USD/kg)	REE metal (USD/kg)
Cerium	1,66	4,92
Europium	30,42	
Dysprosium	247	307,8
Lanthanum	1,66	4,92
Neodymium	42,16	17
Praseodymium	47,8	93,45
Samarium	1,8	17,2
Terbium	510	651
Yttrium	2,89	34
Erbium	22,8	27,26
Gadolinium	23,5	21710
Scandium	48,07	3487

Η κρίση των σπανίων γαιών με την κατακόρυφη αύξηση τιμών το 2011, ήταν αποτέλεσμα των πολιτικών ελέγχου των εξαγωγών από την Κίνα. Τον Ιούλιο 2010, προέκυψε η πρώτη σημαντική διακύμανση στις τιμές, με την ανακοίνωση της κατανομής των ποσοστώσεων του δεύτερου μισού του έτους και την υπόδειξη 40% μείωση σε σχέση με την προηγούμενη χρονιά. Αυτό οδήγησε, κυρίως για τις ελαφριές σπάνιες γαίες και τα οξείδιά τους, σε σημαντικότερες αυξήσεις τιμών. Η αιτία για αυτό ήταν η επιβολή στην Κίνα μιας προσαύξησης στην ποσόστωση από τους εμπόρους και παραγωγούς. Αυτή η προσαύξηση, όρισε χρηματική αξία σε κάθε τόνο της ποσόστωσης, επιπρόσθετα με την αξία του κάθε υλικού σπάνιας γαίας, σαν τρόπος δημιουργίας έκτακτου κέρδους στους εμπλεκόμενους. Στο Σχήμα 10.4 φαίνονται η διακύμανση στις τιμές τους την περίοδο 1994-2015, για επιλεγμένες σπάνιες γαίες (Φιλιππός 2019, USGS 2019).



Σχήμα 10.4. Τιμές (\$/kg) επιλεγμένων σπανίων γαιών περιόδου 1994-2015 (Φίλιππας 2019)

Από το Σχήμα 10.4 γίνεται σαφές ότι οι τιμές έφτασαν στο ψηλότερο σημείο στα μέσα του 2011 λόγω της μονοπωλιακής τακτικής της Κίνας. Μειώθηκαν έκτοτε, κυρίως λόγω της έναρξης παραγωγής από χώρες εκτός Κίνας.

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι σπάνιες γαίες είναι μια ομάδα 17 χημικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Αποτελούνται από τις 15 λανθανίδες καθώς και από το σκάνδιο και το ύτριο λόγω παρόμοιων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Γνωστότερα στοιχεία είναι τα εξής: Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Νεοδύμιο (Nd), Προμήθειο (Pm), Σαμάριο (Sm), Ευρώπιο (Eu), Ύτριο (Y), Έρβιο (Er), Θούλιο (Tm), Λουτέτσιο (Lu), Δυσπρόσιο (Dy), Σκάνδιο (Sc). Οι λανθανίδες με βάση τον ατομικό τους αριθμό χωρίζονται σε ελαφριές (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) και βαριές σπάνιες γαίες (HREE: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Κλήθηκαν σπάνιες γαίες λόγω της εξαιρετικής σπανιότητάς τους να ανιχνεύονται μέσα σε ορυκτά και σε υψηλές συγκεντρώσεις που να δικαιολογούν την εκμετάλλευσή τους. Αντίθετα η συμμετοχή τους στη σύσταση του φλοιού της γης είναι υψηλή όσο περίπου του χαλκού και του μολύβδου. Οι περισσότερες σπάνιες γαίες έχουν μια ασημένια μεταλλική λάμψη. Τα οξείδια τους δείχνουν μια μεγάλη γκάμα χρωμάτων από άσπρο, κίτρινο μέχρι μαύρο.

Περισσότερα από 200 διαφορετικά ορυκτά που περιέχουν σπάνιες γαίες, είναι σήμερα γνωστά. Το ποσοστό τους μέσα σε ένα ορυκτό, διαφέρει από μικρή περιεκτικότητα μέχρι ακόμη και 80%. Οι κύριες πηγές και σαφώς τα πιο εμπορεύσιμα ορυκτά είναι ο μπαστναζίτης, ο μοναζίτης, το ξενότιμο. Αποθαρρυντικός παράγοντας για την εκμετάλλευσή τους είναι η παρουσία ραδιενεργών στοιχείων όπως το Θόριο (Th) και το Ουράνιο (U).

Στην Ελλάδα οι σημαντικότερες εμφανίσεις σπανίων γαιών, βρίσκονται κατά μήκος των ακτών της ΒΑ Ελλάδας, μεταξύ της Χαλκιδικής και της Αλεξανδρούπολης και εκτείνονται 240χλμ κατά μήκος των ακτών. Επιπλέον υπάρχουν στα πετρώματα της μάζας Ροδόπης και της Σερβομακεδονικής. Επίσης σπάνιες γαίες απαντώνται στην Στερεά Ελλάδα όπου βωξίτες και λατερίτες περιέχουν σημαντικές ποσότητες κοβαλτίου και σπανίων γαιών. Ακόμη σπάνιες γαίες βρίσκονται στην κόκκινη λάσπη από τη μεταλλουργία αλουμινίου, καθώς και σε άλλες περιοχές. Σήμερα γίνεται σημαντική έρευνα με ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα στον κόσμο βρίσκονται στην Κίνα (η οποία καλύπτει το 95% της παγκόσμιας ζήτησης σε σπάνιες γαίες) και συγκεκριμένα το κοιτάσμα Bayan Obo στη Μογγολία με κύρια ορυκτά το μοναζίτη και τον μπαστναζίτη και αποθέματα που υπερβαίνουν τα 50.000.000 τόνους. Στην Βόρεια Αμερική υπάρχει το κοιτάσμα Mountain Pass με αποθέματα της τάξης των 20.000.000 τόνων. Πηγές προέλευσης σπανίων γαιών είναι γνωστές σε όλες τις Ηπείρους και υπάρχουν αρκετά κοιτάσματα/εμφανίσεις στην Ευρώπη (Σουηδία, Γροιλανδία, Ελλάδα) όπου ήδη γεωλογικές έρευνες είναι σε εξέλιξη. Η Βιομηχανική ζήτηση σε σπάνιες γαίες αυξάνεται σε παγκόσμια κλίμακα με ποσοστό 10% ετησίως.

Οι σπάνιες γαίες εξορύσσονται επιφανειακά και υπόγεια. Μετά από τη θραύση και το κοσκίνισμα του δείγματος, ακολουθεί ο φυσικός διαχωρισμός των ορυκτών που περιέχουν τις σπάνιες γαίες από τα στείρα. Τα συμπυκνώματα των ορυκτών που περιέχουν τις σπάνιες γαίες μετά από επεξεργασία με διάφορες χημικές μεθόδους, διαλύονται. Το διάλυμα που προκύπτει με τις διαλυμένες γαίες, επεξεργάζεται εκ νέου και έτσι διαχωρίζονται οι μεμονωμένες σπάνιες γαίες (καθαρά στοιχεία) ξεχωριστά ή μία από την άλλη. Επίσης

μπορούν να εξορυχθούν *in situ*, όπου ένα αντιδραστήριο περνάει μέσα στο πέτρωμα αποσπώντας τις σπάνιες γαίες και αντλείται από οπές που βρίσκονται χαμηλότερα στο κοίτασμα.

Οι λανθανίδες αντιδρούν εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας τα αντίστοιχα οξειδία. Η αντιδραστικότητα με τον αέρα παρουσιάζει σημαντική διαφορά. Οι ελαφριές λανθανίδες οξειδώνονται πολύ πιο γρήγορα από τις βαριές λανθανίδες, το σκάνδιο και το ύτριο. Αυτή η διαφορά οφείλεται εν μέρει στην μεταβολή του σχηματιζόμενου προϊόντος οξειδίου. Τα σημεία τήξεως των λανθανίδων αυξάνονται απότομα καθώς αυξάνεται ο ατομικός τους αριθμός από 798 °C (1468 °F) για το δημήτριο στους 1663 °C (3025 °F) για το λουτέτιο.

Οι σπάνιες γαίες έχουν εφαρμογή στις νέες τεχνολογίες, κυρίως στην παραγωγή ενέργειας και στις ψηφιακές τεχνολογίες. Χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μαγνητών και μαγνητικών συσκευών (π.χ. μαγνήτες Nd για ανεμογεννήτριες), την παραγωγή κραμάτων και συσσωρευμάτων νικελίου-μετάλλου υβριδίου, σε ηλεκτρονικές συσκευές (οθόνες τηλεόρασης, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα), ως καταλύτες αυτοκινήτων, στην ιατρική σε συσκευές και διαγνωστικά μηχανήματα. Χαρακτηριστική είναι η χρήση τους για τα χρώματα στις επίπεδες οθόνες: το μπλε χρώμα είναι βασισμένο στο ευρώπιο, το πράσινο χρώμα στο ύτριο, γαδολίνιο, λανθάνιο, τέρβιο και το κόκκινο χρώμα στο ύτριο, γαδολίνιο, ευρώπιο.

Στην παγκόσμια αγορά οι τιμές των σπανίων γαιών διαφέρουν ανάλογα αν βρίσκονται με τη μορφή μετάλλων ή οξειδίων. Οι βαριές σπάνιες γαίες είναι συνήθως πιο ακριβές από τις ελαφριές σπάνιες γαίες λόγω της χαμηλότερης αφθονίας τους στα περισσότερα κοιτάσματα. Η Κίνα κυριαρχεί στην αγορά των σπανίων γαιών, καθώς διαθέτει τα μεγαλύτερα αποθέματα και ελέγχει σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή. Τέλος, οι τιμές REE επηρεάζονται από το επίπεδο καθαρότητας του προϊόντος που υπαγορεύεται από ειδικές απαιτήσεις του τελικού χρήστη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

- Anderson C.D., Taylor P.R. and Anderson C.G. 2017. Rare Earth Flotation Fundamentals: A Review. American Journal of Engineering Research, 6(11), 13p.
- Arzamastsev A., Yakovenchuk V., Pakhomovsky Y. and Ivanyuk G., 2008. The Khibina and Lovozero alkaline massifs: Geology and unique mineralization. IGC excursion No 47, 58p.
- Barakos G., Mischo H. and Gutzmer J. 2016a. An outlook on the rare earth elements mining industry. AusIMM Bulletin, 9p.
- Barakos G., Mischo H. and Gutzmer J. 2016b. Strategic evaluations and mining process optimization towards a strong global REE supply chain, 27-33.
- Castor S.B. 2008. The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultra-potassic rocks, California. The Canadian Mineralogist, 46, 799-806.
- Castor S.B. and Hedrick J.B. 2006. Rare Earth Elements. In Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses (Kogel et al., eds), 7th ed., Littleton, Colorado, Society for Mining Metallurgy and Exploration, 769-792.
- Chao E.C.T., Back J.M., Minkin J.A., Tatsumoto M., Wang J., Conrad J.E., Mckee E.H., Zonglin H. and Qingrun M. 1997. The sedimentary carbonate-hosted giant Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit of Inner Mongolia, China: a cornerstone example of hydrothermal origin. USGS Bull., 2143, 65p.
- Drew L.J., Qingrun M. and Weijun S. 1990. The Bayan Obo REE-Fe-Nb deposits, Inner Mongolia, China. Lithos, 26, 43-65.
- 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. and 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.
- Gamaletsos P.N., Godelitsas A., Kasama T., Church N.S., Duvalis A.P., Gottlicher J., Steininger R., Boubnov A., Pontikes Y., Tzamos E., Bakas T. and Filippidis A. 2017. Nano-mineralogy and -geochemistry of high-grade diasporic karst-type bauxite from Parnassos-Ghiona mines, Greece. Ore Geology Reviews, 84, 228-244.
- Gamaletsos P.N., Godelitsas A., Filippidis A. and Pontikes Y. 2019. The Rare Earth Elements potential of Greek bauxite active mines in the light of a sustainable REE demand. Journal of Sustainable Metallurgy, 5, 20-47.
- Gupta C.K. and Krishnamurthy N. 2005. Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC Press, Boca Raton, London.

Harben P.W. 2002. The Industrial Minerals HandyBook: A guide to markets, specifications & prices. Las Cruces, New Mexico, USA.

Harmin H. 1980. Guide to underground mining methods and applications. Atlas copco, Stockholm, Sweden.

Hewett D.F. 1954. History of the discovery at Mountain Pass, California. In: Rare-earth minerals deposits of the Mountain Pass District, San Bernardino County, California (Olson et al.). USGS Prof paper 261, iii-vi.

Hoatson D.M., Jaireth S. and Mieizitis Y. 2011. The major rare-earth-element deposits of Australia: geological setting, exploration and resources. Geoscience Australia, 192p.

Jackson W.D. and Christiansen G. 1993. International Strategic Minerals Inventory Summary Report-Rare earth oxides. US Geological Survey Circular 930-N, 68p.

Kanazawa Y. and Kamitani M. 2006. Rare earth minerals and recovery in the world. Journal of Alloys and Compounds, 408-412, 1339-1343.

King H.M. 2005. Monazite. A rare phosphate mineral mined from placer deposits for its rare earth and thorium content. Geology.com

King H.M 2017. REE - Rare Earth Elements and their Uses. Rare Earth Element Production Graph.

Long K.R., Van Gosen B.S., Foley N.K. and Cordier D. 2010. The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States - A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective. USGS Scientific Investigations Report, 2010—5220, 96p.

Lottermoser B.G. 1990. Rare-earth element mineralization within the Mt. Weld carbonatite laterite. Western Australia. Lithos 24(2), 151-167.

Lynas Corporation 2013. Quarterly report for the period ending 31 Dec. 2012.

McKetta J.J. 1994. Encyclopaedia of chemical processing and design Vol. 49. New York

Melfos V. and Voudouris P. 2012. Geological, Mineralogical, Geochemical Aspects for Critical and Rare metals in Greece. Advances in Economic minerals, 302, 311-312.

Olson J.C., Shaw D.R., Pray L.C. and Sharp W.N. 1954. Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass District, San Bernardino County, California. USGS Prof. paper 261, 75p.

Palache C., Berman H. and Frondel C. 1963. The System of Mineralogy, Volume II: Halides, Nitrates, Borates, Carbonates, Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, etc. (7th ed.), J. Wiley and Sons, New York, 289-291.

Roskill Information Services Ltd 2007. The economics of rare earths and yttrium, 13th ed., Roskill, London.

Stoltz N.B. and Meyer F.M. 2012. Economic potential of rare earth elements in apatite of the Khibina alkaline complex, Kola peninsula, Russia. 4th International Geological Belgica Meeting.

Tsirambides A. and Filippidis A. 2012. Exploration key to growing Greek industry. Industrial minerals, 533, 44-47.

USGS 2010. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2010, 128-129. <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/rare-earth/mcs-2010-raree.pdf>

USGS 2017. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017, 134-135. <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/rare-earth/mcs-2017-raree.pdf>

USGS 2019. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2019.18-192. https://prd-wret.s3-us-west2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf

Voncken J.H.L. 2016. The Rare Earth Elements: An Introduction. Springer briefs in earth science.

Walters A., Lusty P. and Hill A. 2011. Rare Earth Elements. British Geological Survey, 11-15.

Wetzig E. 2009. Photo xenotime. Mineralogical museum, Bonn, Germany.

Wieser M.E. 2006. Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report). Pure Applied Chemistry, 78(11), 2051-2066.

Yang K-F., Fan H-R., Santosh M., Hu F-F. and Wang K-Y. 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 Review, 40, 122-131.

Yang X.Y., Sun W.D., Zhang Y.X. and Zheng Y-Z. 2009. Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit in Inner Mongolia, China. Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 1417-1435.

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.

Zhi Li L. and Yang X. 2014. China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques, 1st European Rare Earth Resources Conf., Milos, Proc., 26-36.

Ελληνόγλωσση

Μιχαήλοβιτς Γ. 2017. Γεωχημική έρευνα για την αναζήτηση σπανίων γαιών στο γρανίτη Παρνεστίου (Μάζας Ροδόπης). Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.

Τσιραμπίδης Α. και Φιλιππίδης Α. 2013. Ορυκτοί πόροι Ελλάδος. Αποθέματα και αξία. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.

Φιλιππός Α. 2019. Υλικά και μόνιμοι μαγνήτες: Ένα υπολογιστικό μοντέλο για τη διαθεσιμότητα και τις γεωπολιτικές παραμέτρους των σπανίων γαιών. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ.

Φιλιππίδης Α. 2011. Σπάνιες γαίες Ελλάδας. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.

Διαδίκτυο

JohnBetts-fineminerals.com, Online mineral museum powered by <http://www.johnbetts-fineminerals.com/museum.htm>

Iluka mineral sands mining <https://www.iluka.com/>