



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

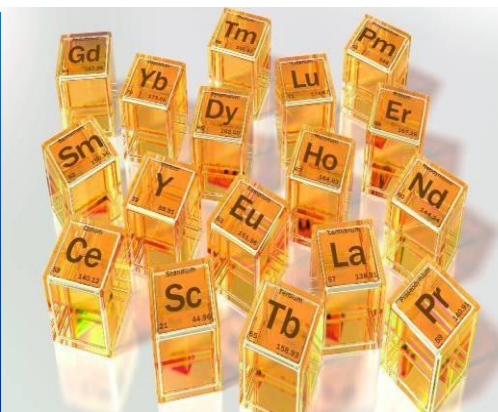


ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΣΤΡΟΓΓΥΛΗΣ

ΑΕΜ 5740

Η ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ (REE) ΣΤΗΝ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2021





ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΣΤΡΟΓΓΥΛΗΣ

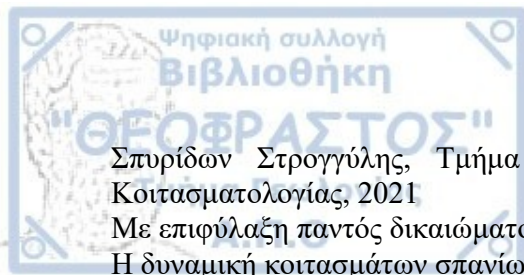
Η ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ (REE) ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ
ΕΝΩΣΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Αναπληρωτής Καθηγητής

© Σπυρίδων Στρογγύλης, 2021
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



Σπυρίδων Στρογγύλης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2021

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Η δυναμική κοιτασμάτων σπανίων γαιών (REE) στην Ευρωπαϊκή Ένωση – *Διπλωματική Εργασία*

© Spyridon Strongylis, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2021

All rights reserved.

The potential of the rare earth elements (REE) deposits in the European Union - *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 προς το συγγραφέα.

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

Εικόνα Εξωφύλλου:.....



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

1

ABSTRACT

2

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

3

{1} ΕΙΣΑΓΩΓΗ

4

{2} ΤΥΠΟΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE

6

{3} REE ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΕΝΩΣΗ

14

{4}.ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΕΛΛΑΔΟΣ

54

{5} ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

62

{6}ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

63



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η δυναμική κοιτασμάτων σπανίων γαιών (REE) στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Σπυρίδων Στρογγύλης

Είναι ευρέως γνωστό πως η Κίνα είναι ο κορυφαίος παραγωγός σπανίων γαιών (REE) στον κόσμο και φιλοξενεί μια μεγάλη ποικιλία τύπων κοιτασμάτων. Στον ανταγωνισμό για την παγκόσμια παραγωγή REE μπορεί να εισβάλλει και η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) η οποία διαθέτει πληθώρα πρωτογενών κοιτασμάτων με τις κυριότερες μεταλλοφορίες να βρίσκονται στο χώρο της Γροιλανδίας και της Σκανδιναβίας και με κάποιες εμφανίσεις στην Κεντρική-Νότια Ευρώπη (Γαλλία, Μεγάλη Βρετανία, Ιβηρική Χερσόνησος κ.ά.). Παρόλα αυτά διαθέτει και πληθώρα δευτερογενών κοιτασμάτων που κυριαρχούν στη Μεσόγειο (Ιταλία, Βαλκάνια κ.ά) συμπεριλαμβανομένων και αυτών που υπάρχουν στον Ελλαδικό χώρο. Παρόλο που τα REE δεν εξορύσσονται επί του παρόντος στην Ευρώπη, είναι γνωστό ότι οι δυνητικοί πόροι που θα αναφερθούν είναι ευρέως διαδεδομένοι και η πλειοψηφία αυτών διερευνάται ακόμα. Οι σημαντικότεροι ευρωπαϊκοί πόροι σχετίζονται με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα και καρμπονατίτες. Οι μέθοδοι επεξεργασίας των REE διαρκώς εξελίσσονται και είναι προφανές ότι για να καλυφθεί η ζήτηση της Ε.Ε σε REE στο μέλλον χρειάζεται συνεχής και μακροχρόνια έρευνα για τη διερεύνηση και ανακάλυψη νέων πόρων στην Ευρώπη.



ABSTRACT

The potential of the rare earth elements (REE) deposits in the European Union

Spyridon Strongylis

It is widely known that China is the leading producer of REE in the world and hosts a wide variety of ore types. The competition in the world production of REE may be invaded by Europe, which has a wealth of primary deposits, especially in Greenland and Scandinavia and some occurrences in Central-Southern Europe (France, Great Britain, Iberian Peninsula, etc). Nevertheless, it has a plethora of secondary deposits that dominate the Mediterranean (Italy, Balkans, etc.) and possibly in Greece. Although REE are not currently mined in Europe, it is known that potential resources are widespread and the majority of them are still being explored. The most important European resources are related to alkaline igneous rocks and carbonatites. Although REE processing methods are constantly evolving, it is clear that meeting EU demand for REE in the future, on-going and long-term research is required to explore and discover new resources in Europe.



Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε τον Μάιο του 2021 από τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Βασίλειο Μέλφο, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής.

Στο πλαίσιο της αναζήτησης και μελέτης μεταλλοφορίας REE στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία επιχειρεί να παρουσιάσει και να εξετάσει την δυναμική και την πιθανή εκμετάλλευση κοιτασμάτων REE κυρίως στις περιοχές της Γροιλανδίας, Σκανδιναβίας και κατόπιν στις υπόλοιπες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και να καταλήξει στην Ελλάδα. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Β. Μέλφο, που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την συνεχή βοήθειά του κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη στήριξή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

{1} ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι σπάνιες γαίες (REE) είναι μία ομάδα 17 παρόμοιων χημικών στοιχείων και περιλαμβάνουν τις Λανθανίδες, το Σκάνδιο (Sc) και το Ύτριο (Yt) (Σχ. 1.1) και συμπεριφέρονται παρόμοια στα περισσότερα περιβάλλοντα στο φλοιό της Γης. Χαρακτηρίζονται από πολύ όμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα σχηματίζουν όλες κατιόντα 3+ (Misra 2012). Συνήθως χωρίζονται σε ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE) και βαριές σπάνιες γαίες (HREE). Τα LREE και HREE ορίζονται ποικιλοτρόπως: ακολουθούμε τον ορισμό της Ε.Ε για τα LREE από το Λανθάνιο μέχρι το Σαμάριο και για τα HREE από το Ευρώπιο ως το Λουτέτιο συν το Ύτριο. Ορισμένα μέλη αυτής της ομάδας είναι ζωτικής σημασίας συστατικά στη σύγχρονη τεχνολογία, το Νεοδύμιο (Nd), Δυσπρόσιο (Dy) και Πρασεοδύμιο (Pr) για μαγνήτες υψηλής αντοχής που χρησιμοποιούνται σε ανεμογεννήτριες, μονάδες σκληρού δίσκου και κινητήρες σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Το Ευρώπιο (Eu), το Ύτριο (Yt), το Τέρβιο (Tb), το Λανθάνιο (La) και το Δημήτριο (Ce) για λάμπες φθορισμού, οθόνες κινητών και μπαταρίες (Guyonnet et al. 2015). Η ζήτηση σε αυτά τα στοιχεία θεωρείται ότι αυξάνεται κατά 5-10% ετησίως (Hatch 2012, Massari and Ruberti 2013) αν και είναι δύσκολο να εκτιμηθεί ακριβώς λόγω της ταχείας τεχνολογικής ανάπτυξης. Ανακύκλωση απορριμμάτων, ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης και νέα βιομηχανικά εξαρτήματα συμβάλλουν όλο και περισσότερο στον εφοδιασμό σε REE στο μέλλον, (Binnemans et al. 2013) αλλά είναι απίθανο να είναι σε θέση να καλύψει την αυξανόμενη ζήτηση (Du and Graedel 2011). Έτσι αναμένεται η εξόρυξη των φυσικών κοιτασμάτων να συνεχίσει ως η κύρια πηγή REE. Την δεδομένη στιγμή το 90% του συνόλου του REE που εισέρχονται στη παγκόσμια αγορά παράγεται από τη Κίνα (Wubekke 2013) και η Ε.Ε εισάγει όλη την προμήθεια της είτε ως πρώτες ύλες, είτε ως προϊόντα όπως μπαταρίες και μαγνήτες (Wall 2014, Guyonnet et al. 2015). Για το λόγο αυτό η Ευρωπαϊκή επιτροπή προσδιόρισε ιδιαίτερα τα HREE ως ‘‘κρίσιμα υλικά’’. Λεπτομερής έρευνα επισημαίνει τα Nd, Eu, Dy, Tb και Y ως τα πιο κρίσιμα από όλα τα REE λόγω της χρήσης τους σε αγορές μαγνήτη και σε Φώσφορο (Du and Graedel 2013). Τα αραχνοειδή διαγράμματα REE τόσο στους χονδρίτες όσο και στους βασάλτες παρουσιάζουν ένα πριονωτό μοτίβο εξαιτίας του φαινομένου Odo-Harkins όπου τα στοιχεία με άρτιο ατομικό αριθμό έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα άμεσα γειτονικά τους με περιττό αριθμό. Η κανονικοποίηση των τιμών αφθονίας για τους βασάλτες σε σχέση με τις τιμές στους χλωριούχους χονδριτικούς μετεωρίτες δίνει ομαλά μοτίβα REE τα οποία μπορούν να συγκριθούν άμεσα με την αρχέγονη Γη. Η κανονικοποίηση

Σχ. 1.1. Περιοδικός πίνακας που δείχνει τις Λανθανίδες (La) και τα στοιχεία Sc και Y (Ptable 2021).

{2} ΤΥΠΟΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE

Η πλειοψηφία των παγκοσμίων REE προέρχεται από φυσικούς (πρωτογενείς) πόρους, αν και υπάρχει σημαντική προσπάθεια έρευνας και ανάπτυξης σχετικά με την ανακύκλωση των REE από ανθρωπογενείς (δευτερογενείς) πόρους (Binnemans et al. 2013). Τα φυσικά κοιτάσματα REE μπορούν να χωριστούν σε διαφορετικές κατηγορίες βάση γεωλογικών κριτηρίων (Chakhmouradian and Wall 2012, Wall 2014, Goodenough et al. 2016, Verplanck and Hitzman 2016). Οι μεταλλοφορίες αυτές χωρίζονται και υπάγονται σε διαφορετικούς τύπους με βάση το περιβάλλον που οδηγούν στο σχηματισμό τους. Σήμερα επικρατούν 2 κατηγορίες μεταλλοφοριών REE οι οποίες σχηματίζονται σε: Α) Σε συνθήκες υψηλής Τ (Θερμοκρασίας) => μαγματικές και υδροθερμικές. Β) Σε συνθήκες χαμηλής Τ (Θερμοκρασίας) => διάβρωση και ιζηματογενείς συνθήκες.

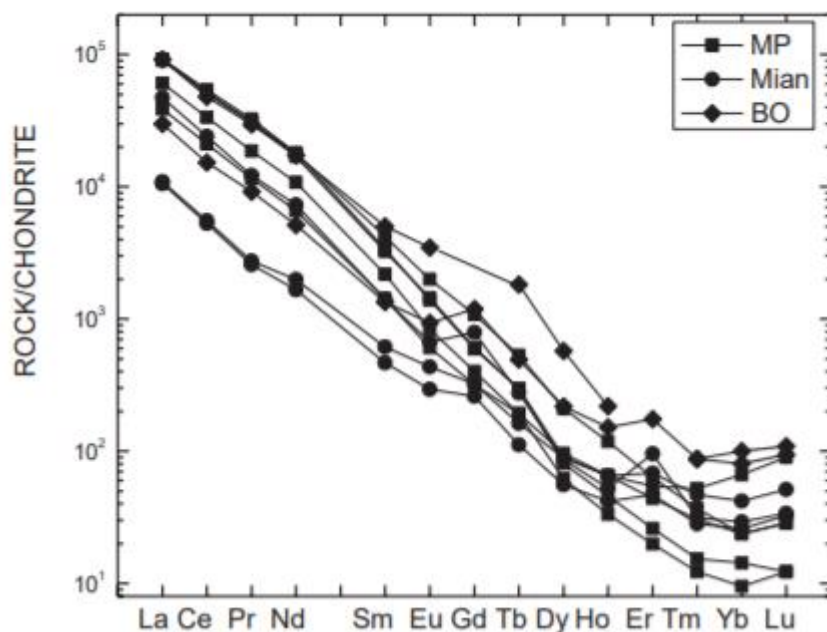
Υπάρχουν περισσότερα από 100 δυνητικά ορυκτά REE (Jordens et al. 2013), αλλά λίγα από αυτά έχουν επιβιώσει σε δοκιμασίες τεχνητού εμπλουτισμού. Το κάθε κοιτάσμα REE χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένα αποθέματα REE, συγκεκριμένες περιεκτικότητες και ορυκτολογικές παραγενέσεις. Τα πρωτογενή (Υψηλή Τ), κοιτάσματα REE συναντώνται συνήθως με αλκαλικά και υπεραλκαλικά πυριγενή πετρώματα και καρμπονατίτες, ενώ διεργασίες της διάβρωσης ή της αποσάθρωσης σε πρωτογενή κοιτάσματα μπορεί να δώσουν δευτερογενή κοιτάσματα όπως είναι τα προσχωματικά και τα ιζηματογενή.

Mineral	Formula
Allanite (Ce)	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
Ancylite (Ce)	$\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Bastnäsit (Ce)	$(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$
Britholite (Ce)	$(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Brockite	$(\text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce})(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Burbankite	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{REE})_3(\text{CO}_3)_5$
Carbocernaite	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Sr}, \text{REE})(\text{CO}_3)_2$
Cerianite (Ce)	$(\text{Ce}^{4+}, \text{Th})\text{O}_2$
Cerite (Ce)	$\text{Ce}_9\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_2)_6[(\text{SiO}_3)(\text{OH})](\text{OH})_3$
Cheralite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$
Chevkinite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$
Churchite (Y)	$\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Florencite (Ce)	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Florencite (La)	$(\text{La}, \text{Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Fluocerite (Ce)	$(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3$
Fluorapatite	$(\text{Ca}, \text{Ce})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Fluorite	$(\text{Ca}, \text{REE})\text{F}_2$
Gorceixite	$(\text{Ba}, \text{REE})\text{Al}_3[(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Khanneshite	$(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$
Monazite (Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$
Parisite (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Perovskite	$(\text{Ca}, \text{REE})\text{TiO}_3$
Pyrochlore	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{REE})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$
Rhabdophane (Ce)	$(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Rhabdophane (La)	$(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sahamalite	$(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{CO}_3)_4$
Samarskite	$(\text{REE}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{U}, \text{Th}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$
Synchysite (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Xenotime (Y)	$(\text{HREE}, \text{Y})\text{PO}_4$

Σχ. 2.1. Τα γνωστά REE που έχουν βρεθεί σε κοιτάσματα REE (Verplanck et al. 2016).

1) REE σε καρμπονατίτες: Ως καρμπονατίτες θεωρούνται τα μαγματικά πετρώματα τα οποία περιέχουν πάνω από 50% ανθρακικά ορυκτά και παράλληλα αποτελούν κύρια πηγή παγκόσμιας παραγωγής REE. Τα καρμπονατιτικά μάγματα είναι σπάνια αλλά τοπικά παρόντα. Είναι πολύ πιθανό κάτω από αυτές τις περιοχές να υπάρχουν πλουτωνικά σώματα με δυνατότητες εμπλουτισμού σε REE (Wilson and Downes 2006). Περιέχουν κυρίως ανθρακικά - φωσφορικά ορυκτά πλούσια σε LREE. Γνωστά μεταλλεία REE σε καρμπονατίτες είναι στο Bayan Obo και στο Maoniuping στην Κίνα, στο Mt Weld στην Αυστραλία και στο ορυχείο Mountain Pass στις ΗΠΑ το οποίο δεν λειτουργεί πλέον (Kynicky et al. 2012, Smith et al. 2016, Verplanck et al. 2016). Η κατάσταση που επικρατεί είναι ότι για την εξόρυξη ενός κιλού Nd θα παραχθούν εξίσου μεγάλες ποσότητες La, Ce οδηγώντας σε υπερχείλιση σε αυτά τα στοιχεία, όμως θα παράγει μικρές ποσότητες Dy όπως επιβεβαιώνεται στο Σχ. 2.2. σε έρευνες που διεξήχθησαν στις περιοχές Mountain Pass, Bayan

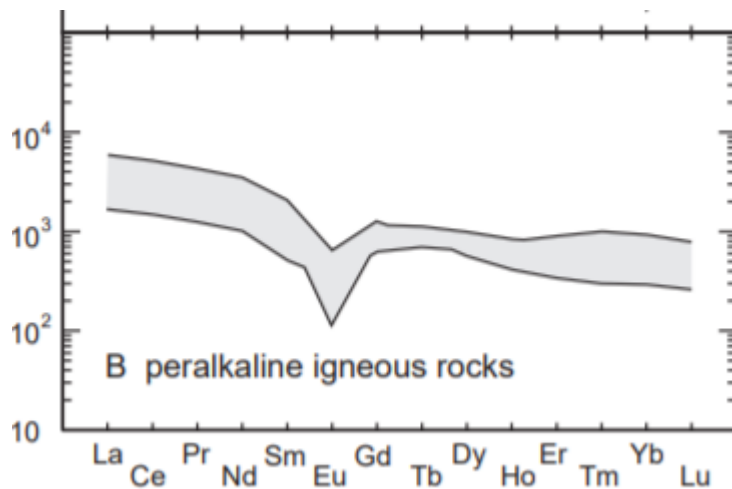
Obo (Verplanck et al. 2016). Αξιοσημείωτα κοιτάσματα στον χώρο της Ε.Ε υπάρχουν για παράδειγμα στο Sarfartôq της Δυτικής Γροιλανδίας και στο Fen της Νορβηγίας (Arvanitidis and Goodenough 2014).



Σχ. 2.2. Έρευνα που δείχνει τις διακυμάνσεις των REE σε καρμωναυτικά κοιτάσματα (Verplanck et al. 2016).

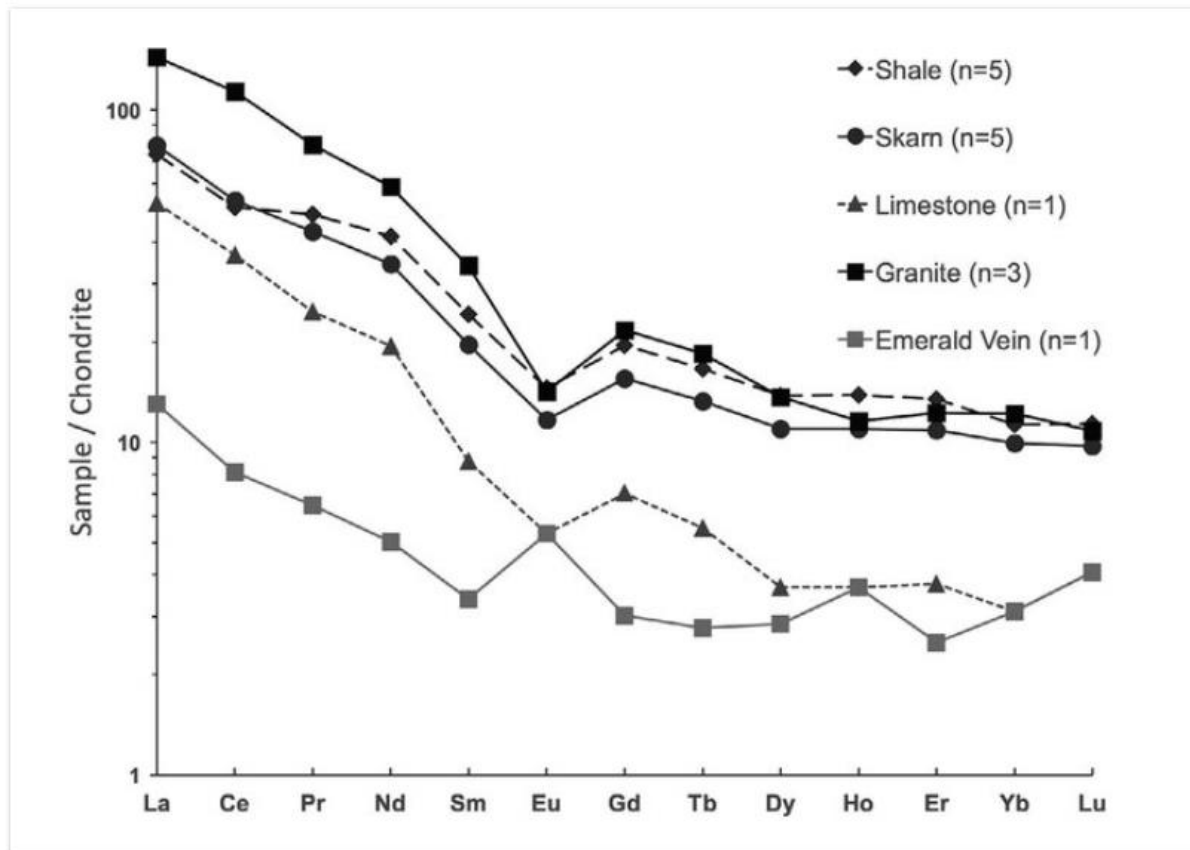
2) REE σε αλκαλικά πετρώματα: Η δεύτερη κύρια ομάδα εμπλουτισμού σε REE. Αυτός ο τύπος σχηματίζεται λόγω υδροθερμικής δράσης και συνδέεται με διεισδύσεις αλκαλικού-υπεραλκαλικού μαγματισμού. Οι πιο σημαντικοί εμπλουτισμοί REE σχετίζονται με διεισδύσεις που δεν είναι μόνο αλκαλικές, αλλά και υπερλακαλικές (Dostal 2016). Η μόνη εξορυκτική και μεταλλευτική παραγωγή REE πραγματοποιείται σήμερα στο Lonozero της Ρωσίας σε πετρώματα νεφελινικού συηνίτη με κύριο ορυκτό τον λοπαρίτη (Hedrick et al. 1997, Williams et al. 2002). Συνήθως έχουν ένα πολύ πιο επίπεδο μοτίβο σε σχέση με τα καρμωναυτικά, παρουσιάζουν μια ανωμαλία στο Ευρώπιο όπως φαίνεται στο Σχ.2.3. και περιέχουν υψηλά ποσοστά σε συγκεντρώσεις σε Y και HREE (Machacek and Kalvig, 2016). Χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις θόριου (Th) και ουρανίου (U). Άλλα συνήθη ορυκτά REE του τύπου αυτού είναι πυριτικά ή φωσφορικά όπως το ζirkόνιο, ο αλλανίτης, ο μοναζίτης και το ξενότιμο, και ορισμένα ανθρακικά και οξείδια REE (Dostal 2016). Αυτός ο τύπος κοιτάσματος περιλαμβάνει τα περισσότερα γνωστά αποθέματα τη δεδομένη στιγμή στην Ευρώπη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα κοιτάσματα Norra Kärr στη

Σουηδία, Katajakangas στη Φινλανδία και τα Kvanefjeld και Kringlerne στη Γροιλανδία (Arvanitidis and Goodenough 2014).



Σχ. 2.3. έρευνα που δείχνει την ανωμαλία στο Eu καθώς και τα υψηλά ποσοστά σε HREE στη περιοχή Thor Lake, Strange Lake, Kipawa (Hatch et al. 2012).

3) REE φλεβικού και τύπου skarn: Η αλκαλική μαγματική δραστηριότητα και η καρμπονατική συνδέεται με φλεβική μεταλλοφορία. Το πιο δημοφιλές κοίτασμα είναι αυτό της περιοχής Bastnäs στη Σουηδία (Holtstam et al. 2014), όπου εντοπίστηκαν μαζί πολλές από τις REE. Άλλα παραδείγματα αποτελούν αυτά στο Steenkampskraal στη Ν. Αφρική και στο Gakara στο Μπουρούντι (Harmer and Nex 2016). Είναι μειωμένου αποθεματικού δυναμικού και διαθέτουν υψηλές περιεκτικότητες σε LREE. Τα σημαντικότερα ορυκτά είναι ο μπαστναζίτης και ο μοναζίτης ενώ ενδέχεται να διαθέτουν μεγάλες συγκεντρώσεις Th και αυτό ίσως παρουσιάσει προβλήματα στην εξόρυξη. Η εκμεταλλευσιμότητα αυτού του τύπου στηρίζεται ισχυρά στις υψηλές περιεκτικότητες σε REE (Machacek and Kalvig 2016). Αναλυτικότερες έρευνες που έγιναν (Machacek and Kalvig 2016) απέδειξαν ότι κατέχουν σημαντικό ποσοστό σε Nd το οποίο θα μπορούσε να εξυπηρετήσει τις ανάγκες της Ε.Ε (Σχ.2.4.). Η Ευρώπη κατέχει ένα από τα σημαντικότερα κοιτάσματα αυτού του τύπου στη Σουηδία.



Σχ. 2.4. Έρευνα σε κοίτασμα skarn που φαίνεται η επικράτηση των LREE και του Nd (Lake et al. 2017).

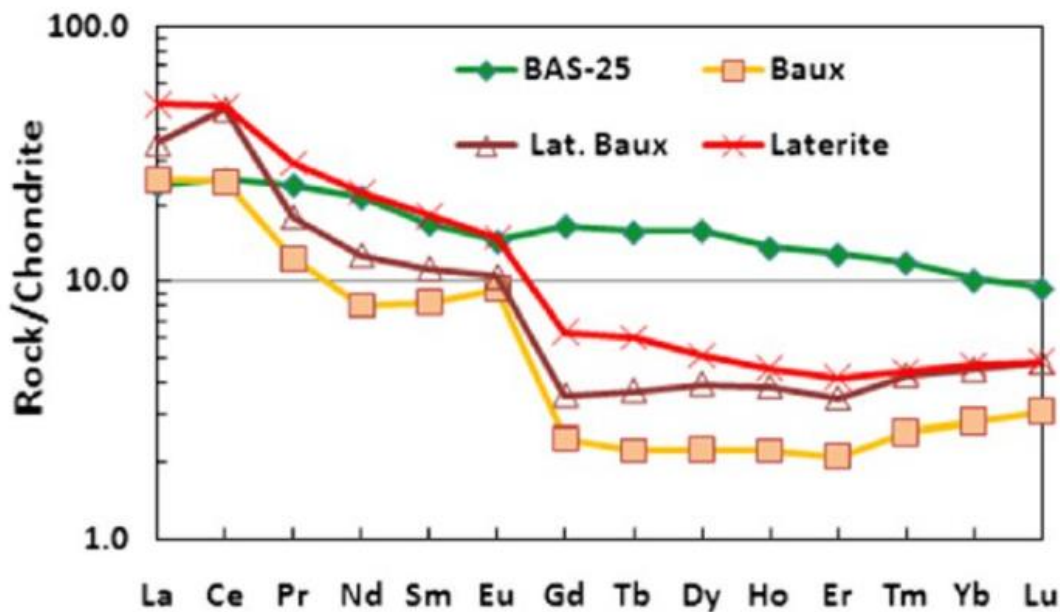
4) REE σε προσχωματικού τύπου κοιτάσματα: Είναι γνωστές πηγές REE, με παραδείγματα τις μοναζιτικές άμμους στην Ινδία (Sengupta and Van Gosen 2016) και στην Αυστραλία (Jaireth et al. 2014, Mudd and Jowitt 2016). Δημιουργούνται σε παραθαλάσσια περιβάλλοντα από τη διάβρωση μαγματικών-πετρωμάτων, όπως συμβαίνει στο Aksu Dıamas, Τουρκία (Goodenough et al. 2016) και στη Νέα Πέραμο, Ελλάδα. Τα σημαντικότερα ορυκτά του είναι ο μοναζίτης, το ξενότιμο, που αυτά συνδέονται με υψηλή περιεκτικότητα σε ραδιενεργά υλικά (π.χ. Th, U). Διεξάγονται δοκιμές και για τα δύο ορυκτά, με κάποια ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε ότι έχει να κάνει με τον εμπλουτισμό των αρχικών αποθεμάτων σε REE, συγκεκριμένα σε νεοδύμιο (Nd), πρασεοδύμιο (Pr) και δυσπρόσιο (Dy). Διαθέτουν το προσόν ότι η ανάκτηση τους είναι εύκολη και σωστά αναπτυγμένη (Jordens et al. 2013, Kumari et al. 2015, Krishnamurthy and Gupta 2015). Το σημαντικότερο πρόβλημα όμως στην εκμετάλλευση των προσχωματικών REE παραμένει η υψηλή ραδιενέργεια λόγω της παρουσίας του Th στον μοναζίτη και του Th και U στον

ξενότιμο. Παράδειγμα αποτελεί η Νέα Πέραμος και παρακάτω δίνεται τα αποτελέσματα από έρευνα στην περιοχή σχετικά με τις αναλογίες σε REE και στο Th.

Particle Size (mm)	Mass (g)	Weight (%)	La Concentration (mg/kg)	Ce	Nd	Th	La	Ce Mass (mg)	Nd	Th
+1.70	55.6	2.42	16	25	10	7	0.89	1.39	0.56	0.39
-1.70 + 0.850	230.7	10.02	54	106	38	25	12.46	24.45	8.77	5.77
-0.850 + 0.500	640.48	27.82	416	777	247	190	266.44	497.65	158.20	121.69
-0.500 + 0.425	324.62	14.10	1044	1983	607	455	338.90	643.72	197.04	147.70
-0.425 + 0.355	307.32	13.35	1445	2719	821	641	444.08	835.60	252.31	196.99
-0.355 + 0.300	286.26	12.43	1598	3018	891	723	457.44	863.93	255.06	206.97
-0.300 + 0.212	353.02	15.33	852	1643	487	390	300.77	580.01	171.92	137.68
-0.212 + 0.150	69.12	3.00	507	968	305	240	35.04	66.91	21.08	16.59
-0.150	35.05	1.52	2031	3840	1162	945	71.19	134.59	40.73	33.12
Total	2302.17						1927.21	3648.27	1105.66	866.90

Σχ. 2.5. Αποτελέσματα της Νέας Περάμου (Stoyraiti et al. 2020).

1) REE σε βωξίτες: Τα κοιτάσματα βωξίτη χρησιμοποιούνται σε όλο τον κόσμο για την εξόρυξη αλουμινίου, με χαρακτηριστικό το μεταλλουργικό απόβλητο που είναι σαν κόκκινη λάσπη, και διαθέτει υψηλές συγκεντρώσεις LREE (Σχ. 2.6.), της τάξεως 1000 ppm (Deady et al. 2016) Κάποιοι βωξίτες, συν των αποβλήτων κόκκινης λάσπης εδραιώθηκαν ως δυναμικά αποθέματα REE (Wang et al. 2010, Boni et al. 2013, Deady et al. 2016). Παρότι οι περιεκτικότητες REE είναι χαμηλές θα γινόταν να υπάρξει μεταλλευτικό ενδιαφέρον ανάκτησης REE (Borra et al. 2015) ως υποπροϊόν σε περιπτώσεις όπου παράγεται υψηλή ποσότητα αλουμινίου. Σε έρευνα πάρθηκαν 3 διαφορετικά δείγματα βωξίτη (Σχ. 2.7.), όπου κυρίαρχο συστατικό ήταν το Al και στα 3 με ισχυρό ποσοστό (Johannes Vind 1, 2, Malfliet et al 2018). Η Ευρώπη και κυρίως η Ελλάδα και η Ιταλία θα μπορούσαν να συνδράμουν σε αυτού του είδους την εκμετάλλευση όπως φαίνεται στο Σχ. 4.2.



Σχ. 2.6. Στα Βωξιτικά- Λατεριτικά-Λατεριτικά Βωξιτικά κοιτάσματα οι LREE είναι κυρίαρχες (Bumika Das et al. 2020).

Oxide	Karst Bauxite Greece	Lateritic Bauxite Ghana	Bauxite Residue Greece, AoG
	wt %	wt %	wt %
LOI	11.3	29.7	9.2
Al ₂ O ₃	58.3	55.9	20.2
Fe ₂ O ₃	21.0	11.0	44.6
SiO ₂	2.5	1.2	5.3
TiO ₂	2.7	1.6	5.7
CaO	1.7	<0.01	9.1
Na ₂ O	0.4	0.09	2.3
MnO	0.02	0.02	0.04
Total	97.9	99.4	96.4

Σχ. 2.7 Έρευνα σε δείγματα από τις χώρες Ελλάδα-Γκάνα που υποδηλώνουν τα μεγάλα ποσοστά Al σε βωξιτικά κοιτάσματα (Johannes Vind 1, 2, Malfliet et al. 2018)

2) REE σε λατερίτες: Αυτός ο τύπος σχηματίζεται σε τροπικές ζώνες. Πιο συγκεκριμένα, οι διαδικασίες διάβρωσης ορυκτών και μεταμορφικών διαδικασιών εμπλουτίζουν τις REE σε δευτερογενή ορυκτά (Berger et al. 2014) και αυτά με τη σειρά τους συσσωρεύονται και δίνουν τις κοιτάσματα λατερίτη. Σημαντικό παράδειγμα λατεριτικού

κοιτάσματος REE αποτελεί το ενεργό ορυχείο της Mt Weld στην Αυστραλία. Σε αυτή τη περίπτωση η διάβρωση του καρμπονατίτη σχημάτισε μια εξαιρετικά εμπλουτισμένη ζώνη λατερίτη σε REE με πάχος ως 70m και καλύπτεται από υπερκείμενα ιζήματα (Jaireth et al. 2014). Συντελείται από ένα εύρος δευτερογενών φωσφορικών ορυκτών που διαθέτουν REE, όπως ο μοναζίτης. Κοιτασματολογικό ενδιαφέρον σε λατεριτικά κοιτάσματα REE βρίσκονται στο Ngualla Hill στην Τανζανία, στο Zandkopsdrift στη Ν.Αφρική και στο Dong Pao στο Βιετνάμ (Wall et al. 1994, Harmer and Nex, 2016). Αυτές οι περιοχές περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε LREE (Σχ. 2.6). Ιδιαίτερο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον για έρευνα συναντάται στα ελληνικά κοιτάσματα λατερίτη.

3) REE σε αργιλικά ιζήματα: Τέλος στο συγκεκριμένο τύπο οι REE δεν εμπλουτίζονται σε δευτερογενή ορυκτά όπως αναμένονται αλλά προσροφώνται σε αργιλικές επιφάνειες στις οποίες μπορούν να εκπλυθούν σε T περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας πάντα τα καταλληλότερα αντιδραστήρια. Αυτή η συνθήκη καθιστά το είδος αυτό, παρά το αρκετά χαμηλό περιεχόμενο σε REE κάτω από 4000 ppm, οικονομικά βιώσιμο ως προς την εξόρυξη. Στην Κίνα υπάρχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, μικρότερες εμφανίσεις όμως υπάρχουν και στην Ευρώπη (Goodenough, et al. 2016). Παρακάτω στο Σχ. 2.8. παρουσιάζεται ο χάρτης με τις περιοχές στην Ε.Ε. που καθίστανται ικανές για εκμετάλλευση REE.



Σχ. 2.8. Χάρτης με τις περιοχές της Ευρώπης που διαθέτουν κοιτάσματα REE με τις υποκατηγορίες τους (Goodenough 2017).

{3} REE ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΕΝΩΣΗ

Όπως έχει τονιστεί προηγουμένως η Κίνα κατέχει πάνω από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής REE, καθιστώντας τη βιομηχανία REE στην Ε.Ε αρκετά ευάλωτη σε σχέση με αυτή της Κίνας. Για πολλά μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές συσκευές και στη πράσινη τεχνολογία η Ε.Ε βασίζεται (συμπεριλαμβανομένου των στοιχείων της ομάδας REE και της πλατίνας) σε εισαγωγές. Ταυτόχρονα το Ευρωπαϊκό ορυκτό δυναμικό παλαιότερα δεν είχε διερευνηθεί ενδελεχώς, τόσο όσον αφορά εξορύξεις για λίγα μέτρα βάθους όσο και για βαθύτερες εξορύξεις (βάθη που είναι μεγαλύτερα από τα 150μ.). Ιδιαίτερα σημαντικές ευκαιρίες έχουν δημιουργηθεί σήμερα για REE εντός της Ε.Ε. ειδικά για εξόρυξη σε μεγαλύτερα βάθη ή σε μικρότερα αποθεματικά κοιτάσματα. Ο βυθός της θάλασσας θα μπορούσε να συνεισφέρει σε πρώτες ύλες, συμπεριλαμβανομένου και σε REE που θα οδηγήσουν σε μια παγκόσμια ανταγωνιστική κλίμακα για θαλάσσια κοιτάσματα ορυκτών (Arvanitidis and Goodenough, 2014). Παρά το όνομά τους οι REE δεν είναι στην πραγματικότητα τόσο σπάνιες στο φλοιό της Γης. Η ονομασία «σπάνιες» αντανακλά στη δυσκολία του διαχωρισμού τους στα εγγενή μέταλλα και στο γεγονός ότι ορισμένα μέλη της ομάδας του είναι πραγματικά σπάνια (Chakhmouradian and Wall, 2012).

Το παράδοξο με την Ευρώπη είναι πως τη δεδομένη στιγμή δεν διαθέτει ενεργό ορυχείο που να εξορύσσει REE. Στο παρελθόν, όμως, εξορύσσονταν σε βιομηχανική κλίμακα ως υποπροϊόντα στη Φινλανδία όπου ο απατίτης που έφερε REE στο συμπύκνωμα του, εξορύσσονταν ως υποπροϊόν στο ορυχείο Pb του Korsnäs από το 1963-1970. Μέχρι πρόσφατα η γεωλογική και οικονομική δυνατότητα εξόρυξης κοιτασμάτων REE δεν είχε αξιολογηθεί συνολικά. Ωστόσο από την αύξηση που παρουσίασαν στην αξία τους οι REE τη περίοδο 2010-2011 δημιούργησε ανησυχίες στα Ευρωπαϊκά κράτη και αυτά με τη σειρά τους έντειναν το γεωλογικό ενδιαφέρον ωθώντας εταιρείες στο να συλλέξουν δεδομένα σχετικά με κοιτάσματα REE τόσο στην Ευρώπη όσο και έξω από αυτήν. Η μεταστροφή από το στάδιο της εξερεύνησης στο στάδιο της κατασκευής ενός ορυχείου απαιτεί από το ορυχείο να εξασφαλίζει την οικονομική βιωσιμότητα του μακροπρόθεσμα. Αυτό παραμένει δύσκολο στα πλαίσια της παγκόσμιας ζήτησης, των αποθεμάτων και των τιμών των REE καθώς συνεχώς αυτοί οι δείκτες μεταβάλλονται. Επίσης ο διαχωρισμός μικτών συμπυκνωμάτων σε μεμονωμένες σπάνιες γαίες είναι δαπανηρός και τεχνικά δύσκολος και έχει σημαντικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Η εξόρυξη REE πρέπει υποστηρίζεται με νέες κατασκευές οι οποίες αναπτύσσουν τις δικές τους μονάδες διαχωρισμού ή συνεργάζονται με υπάρχουσες

εγκαταστάσεις. Προς το παρόν υπάρχουν προηγμένες εγκαταστάσεις διαχωρισμού στην Γαλλία και την Εσθονία, οι οποίες σήμερα βασίζονται στον εφοδιασμό συμπυκνωμάτων από την Κίνα και άλλους παραγωγούς όπως οι ΗΠΑ και η Ρωσία (erecon report v_05)

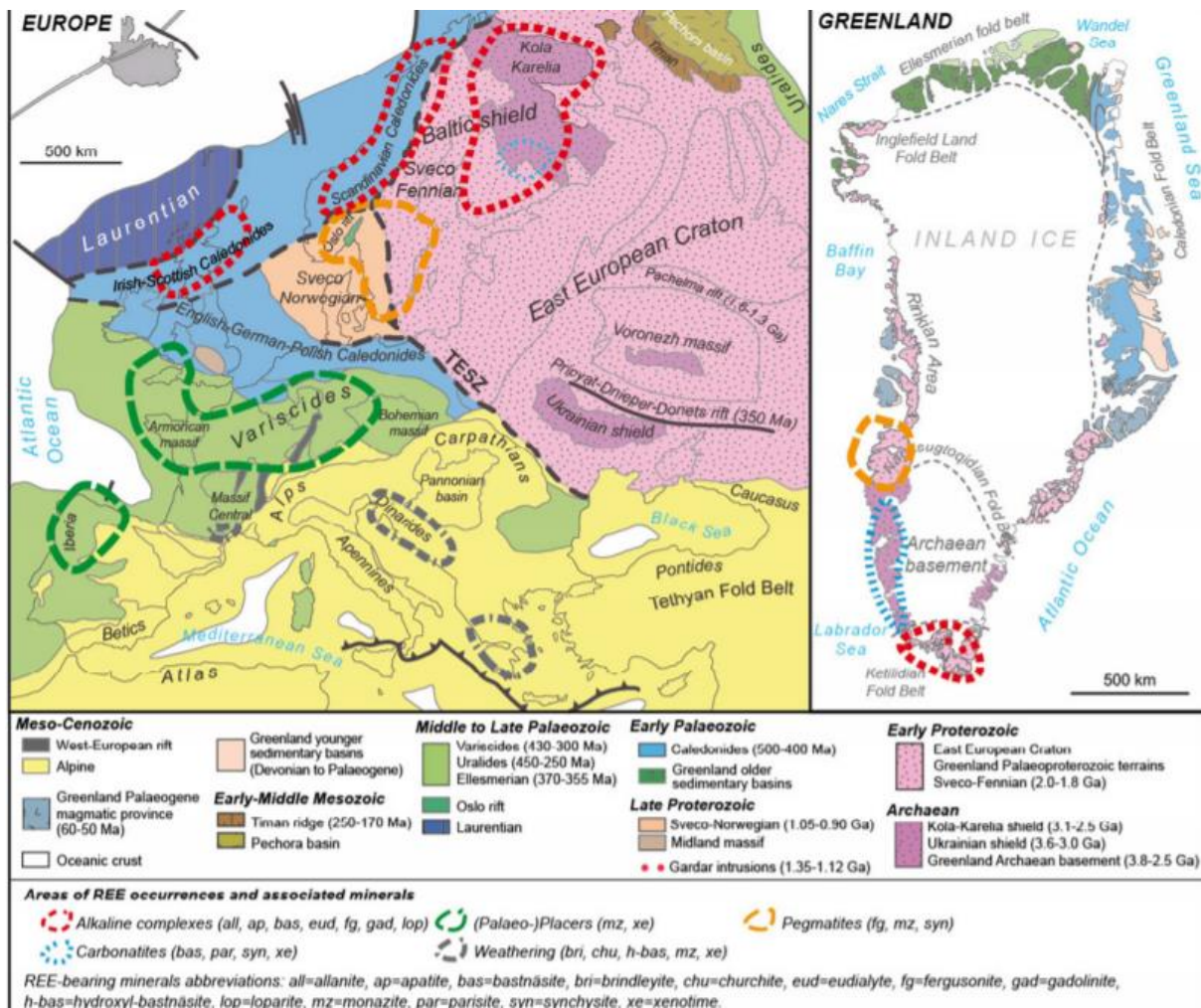
Υπάρχουν βάσεις δεδομένων ορυκτών για τις περισσότερες χώρες αλλά συνήθως στερούνται πλήρους πληροφόρησης σχετικά με τους πόρους REE, και πολύ σπάνια περιλαμβάνουν ποσοτικές εκτιμήσεις (ίσως και λανθασμένες) για το μέγεθος ή τον τρόπο που θα εξορυχθούν οι πόροι και το πως αυτοί θα αποδώσουν όταν ενταχθούν στην παραγωγή και στην αγορά (Arvanitidis and Goudenough 2014). Στο Σχ. 3.1. αποτυπώνονται λεπτομερώς τα REE που έχουν βρεθεί σε κοιτάσματα εξ ολοκλήρου στην Ε.Ε.

REE-bearing mineral or mineral group*	Formula	Typical deposit types	Examples from this study
Aeschynite*	REE(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆	Hydrothermal deposits	Galiñeiro, Spain; Ditrău, Romania
Allanite*	(REE,Ca) ₂ (Al,Fe) ₃ (SiO ₄) ₃ (Si ₂ O ₇)O(OH)	Miaskitic igneous rocks	Loch Loyal, Scotland; Misværdal, Norway; Třebíč, Czech Republic
Ancylite*	LREE(Sr,Ca)(CO ₃) ₂ (OH).H ₂ O	Carbonatite	Sokli, Finland; Qaarsuk, Greenland
Apatite*	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	Carbonatite; iron oxide-apatite deposits	Sililinjärvi, Finland; Kiruna, Sweden; Sokli, Finland; Kodal, Norway
Bastnäsite*	REE(CO ₃)F	Carbonatite; hydrothermal deposits	Bastnäs, Sweden; Fen, Norway; Sokli, Finland; Norberg, Sweden; Korsnäs, Finland
Britholite*	(REE,Ca) ₅ (SiO ₄) ₃ (OH,F)	Hydrothermal deposits	Kizilcaören, Turkey
Brockite	(Ca,Th,Ce)(PO ₄) ₂ .H ₂ O	Hydrothermal deposits	Qaarsuk, Greenland
Burbankite	(Na,Ca) ₃ (Sr,Ba,LREE) ₃ (CO ₃) ₅	Carbonatite	Bastnäs, Sweden
Cerite*	(LREE,Ca) ₉ (Mg,Ca,Fe ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ (SiO ₃ OH) ₄ (OH) ₃	Hydrothermal deposits	Norberg, Sweden
Dollaseite*	CaLREE(Mg,Al)(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)F(OH)	Hydrothermal deposits	Norra Kärr, Sweden; Kringlerne, Greenland
Eudialyte*	Na ₁₅ Ca ₆ Fe ₂ Zr ₃ Si ₃ (Si ₂ O ₇) ₃ (O,OH,H ₂ O) ₃ (Cl,OH) ₂	Agpaitic igneous rocks	Třebíč, Czech Republic
Euxenite*	(REE,Ca,Th,U)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	Miaskitic igneous rocks	Ditrău, Romania
Fergusonite*	REEnbO ₄	Miaskitic igneous rocks	Kizilcaören, Turkey
Fluocerite*	REEF ₃	Hydrothermal deposits	Norberg, Sweden; Mourne Mts, N Ireland
Gadolinite*	REE ₂ Fe ²⁺ Be ₂ O ₂ (SiO ₄) ₂	Carbonatite; Placers; Hydrothermal deposits;	Olserum, Sweden; Fen, Norway; Central Wales; Ditrău, Romania
Monazite*	REE(PO ₄)	Miaskitic igneous rocks	Fen, Norway
Parisite	CaLREE ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	Carbonatite	Nettuno, Italy
Perrierite*	REE ₄ (Mg,Fe,Ti) ₄ O ₈ (Si ₂ O ₇) ₂	Placers	Sokli, Finland; Motzfeldt, Greenland; Delitzsch, Germany
Pyrochlore*	(Na,Ca) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH,F)	Carbonatite	Kvaneffeld, Greenland
Steenstrupine	Na ₁₄ REE ₆ Mn ₂ Fe ³⁺ ₂ Zr(PO ₄) ₇ Si ₁₂ O ₃₆ (OH) ₂ ·3H ₂ O	Agpaitic igneous rocks	Sililinjärvi, Finland; Sokli, Finland
Strontianite	Sr(CO ₃)	Carbonatite	Sarfartoq, Greenland
Synchysite*	CaREE(CO ₃) ₂ F	Carbonatite; Hydrothermal deposits	Bastnäs, Sweden
Törnebohmite*	REE ₂ Al(SiO ₄) ₂ (OH)	Hydrothermal deposits	Norberg, Sweden
Västmanlandite	Ce ₂ CaMg ₂ Al ₂ Si ₅ O ₁₉ (OH) ₂ F	Hydrothermal deposits;	Olserum, Sweden; Galiñeiro, Spain;
Xenotime*	(Y,HREE)PO ₄	Hydrothermal deposits;	Ditrău, Romania
Zircon	ZrSiO ₄	Miaskitic igneous rocks; Placers	Katajakangas, Finland

Σχ. 3.1. πίνακας με τα REE που έχουν βρεθεί σε κοιτάσματα που ανήκουν στην Ε.Ε. (Verplanck et al. 2016)

Με βάση την παγκόσμια γεωλογική και μεταλλογενετική σύνθεση υπάρχει ένας πρώτος ενδεικτικός χάρτης (Σχ. 3.2) ανασκόπησης που αντιπροσωπεύει περισσότερες από 270 εμφανίσεις REE σε ταξινόμηση ανάλογα με τον τύπο κοιτάσματος. Με την πρώτη ματιά στον χάρτη η Ν. Γροιλανδία και η Βαλτική ασπίδα αποτελούν τις κύριες περιοχές με τις περισσότερες δυνατότητες. Πράγματι Η Βόρεια Ευρώπη χαρακτηρίζεται από πολυάριθμα αλκαλικά πετρώματα και καρμπονατίτες. Ενώ τα REE είναι σχετικά παρόντα σε μεγάλο μέρος της Ευρώπης-Γροιλανδίας και απαντώνται σε μεγάλη ποικιλία γεωλογικών συνθηκών.

Οι περιοχές όμως στις οποίες η εκμετάλλευση έχει οικονομικές δυνατότητες είναι λιγότερες (Charles et al. 2013).



Σχ. 3.2. Απλοποιημένος γεωτεκτονικός χάρτης της Ευρώπης και Γροιλανδίας (τροποποιήθηκε από τους Artemieva et al. 2006, Gee and Stephenson 2006, Henriksen 2008) και τις πιθανές περιοχές τους για εμφανίσεις και κοιτάσματα REE.

Πολυάριθμες ανακαλύψεις σημαντικών κοιτασμάτων εμπλουτισμένων με HREE και εμπλουτισμένων με LREE έχουν ανακαλυφθεί στη Γροιλανδία και τις Σκανδιναβικές χώρες. Γεωλογικές πληροφορίες και οι εκτιμήσεις από τις σημαντικότερες ευρωπαϊκές κοιτάσματα REE έχουν αποκτηθεί μέσω αδειοδοτημένων έργων σε ομάδες εξερεύνησης, εκ των οποίων λίγες από αυτές έχουν φτάσει σε προχωρημένα στάδια εξερεύνησης. Λιγότερο σημαντικά αποθέματα εμπλουτισμένα με LREE έχουν επίσης βρεθεί σε παράκτιες περιοχές της βορειοδυτικής Γαλλίας, της Ελλάδας και των δυτικών Βαλκανίων, συμπεριλαμβανομένης και της Τουρκίας. Μια σειρά μικρών περιοχών με REE έχουν εντοπιστεί σε ένα ευρύ φάσμα

άλλων ευρωπαϊκών χωρών, συμπεριλαμβανομένων Ηνωμένο Βασίλειο, Ισπανία, Πορτογαλία, Ιταλία και Γερμανία. Πολλά από αυτά τα κοιτάσματα θα εξακολουθήσουν να απαιτούν επιπλέον αξιολόγηση, η οποία μπορεί να βοηθήσει στην οικοδόμηση επαρκούς κατανόησης των ευρωπαϊκών μεσοπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων αποθεμάτων REE (erecon_report v05). Μέσα σε αυτά λοιπόν περιλαμβάνονται μια σειρά από έρευνες που υλοποιήθηκαν στο πλαίσιο διαφόρων συστημάτων χρηματοδότησης από την Ε.Ε όπως η Promine, EuRare project και Eurogeosource (Arvanitidis and Goudenough 2014). Μέσα από την EURARE έχουν εντοπιστεί κάποιες πιθανές θέσεις οι οποίες έχουν εξεταστεί ακριβέστερα.

Οι κύριες μεταλλογενετικές περιοχές στην Ευρώπη (Σχ. 3.2.) είναι οι περιοχές στις οποίες η εκτεταμένη τεκτονική και η άνοδος υλικού από τον μανδύα έχουν προκαλέσει τη δημιουργία αλκαλικών πετρωμάτων και καρμπονατιτών. Σημαντικές κοιτάσματα REE είναι ως τώρα γνωστές εκεί όπου τα πλουτωνικά συμπλέγματα στις ηπειρωτικές ζώνες έχουν εκτεθεί από το φαινόμενο της διάβρωσης (Goodenough et al. 2014). Τα πιο αξιοσημείωτα από αυτά είναι τα Μεσοπρωτεροζωικής ηλικίας στην περιοχή Gardar της Νότιας Γροιλανδίας (Upton et al. 2003) και η ζώνη Protogine, μια σημαντική θέση στη Νότια Σουηδία (Åberg, 1988, Andréasson and Rodhe 1990). Και οι 2 αυτές ζώνες φιλοξενούν έρευνες που απασχολούν τα REE. Αρκετές ηπειρωτικές διαρρήξεις που σχετίζονται στην Ευρώπη εμφανίζονται σε περιοχές Παλαιοζωικής εποχής, συμπεριλαμβανομένου της Δεβόνιας ηλικίας με αλκαλικά πετρώματα Kola, η οποία εκτείνεται από τη Ρωσία στη Φινλανδία, και το Oslo Rift στη Νορβηγία. Το Kola είναι μια επαρχία που περιέχει μερικά μεγάλα πυριγενή συγκροτήματα (Downes et al. 2005) που αντιπροσωπεύουν σημαντικούς Ρωσικούς πόρους REE. Μαγματισμός έχει εκδηλωθεί και αναπτυχθεί περιοδικά σε μεγάλο μέρος της κεντρικής και νότιας Ευρώπης από το Τριαδικό μέχρι το Καινοζωικό, τόσο βόρεια της ζώνης των Άλπεων όσο και στα περιθώρια της Μεσογείου (Wilson and Downes 2006). Σε αυτές τις περιοχές, εκτίθενται αλκαλικά ηφαιστειακά πετρώματα όπου τα κεντρικά συγκροτήματα τους ενδέχεται να περιέχουν σημαντικούς πρωτογενείς πόρους REE οι οποίοι πιθανόν να είναι από εκατοντάδες μέτρα έως χιλιόμετρα κάτω από την επιφάνεια. Σε γενικές γραμμές, το σημαντικότερο γνωστό δυναμικό για πόρους REE στη Μεσόγειο κυριαρχείται από δευτερεύουσες πηγές όπως οι βωξίτες με τα βωξιτικά κοιτάσματα που αναλύθηκαν προηγουμένως.

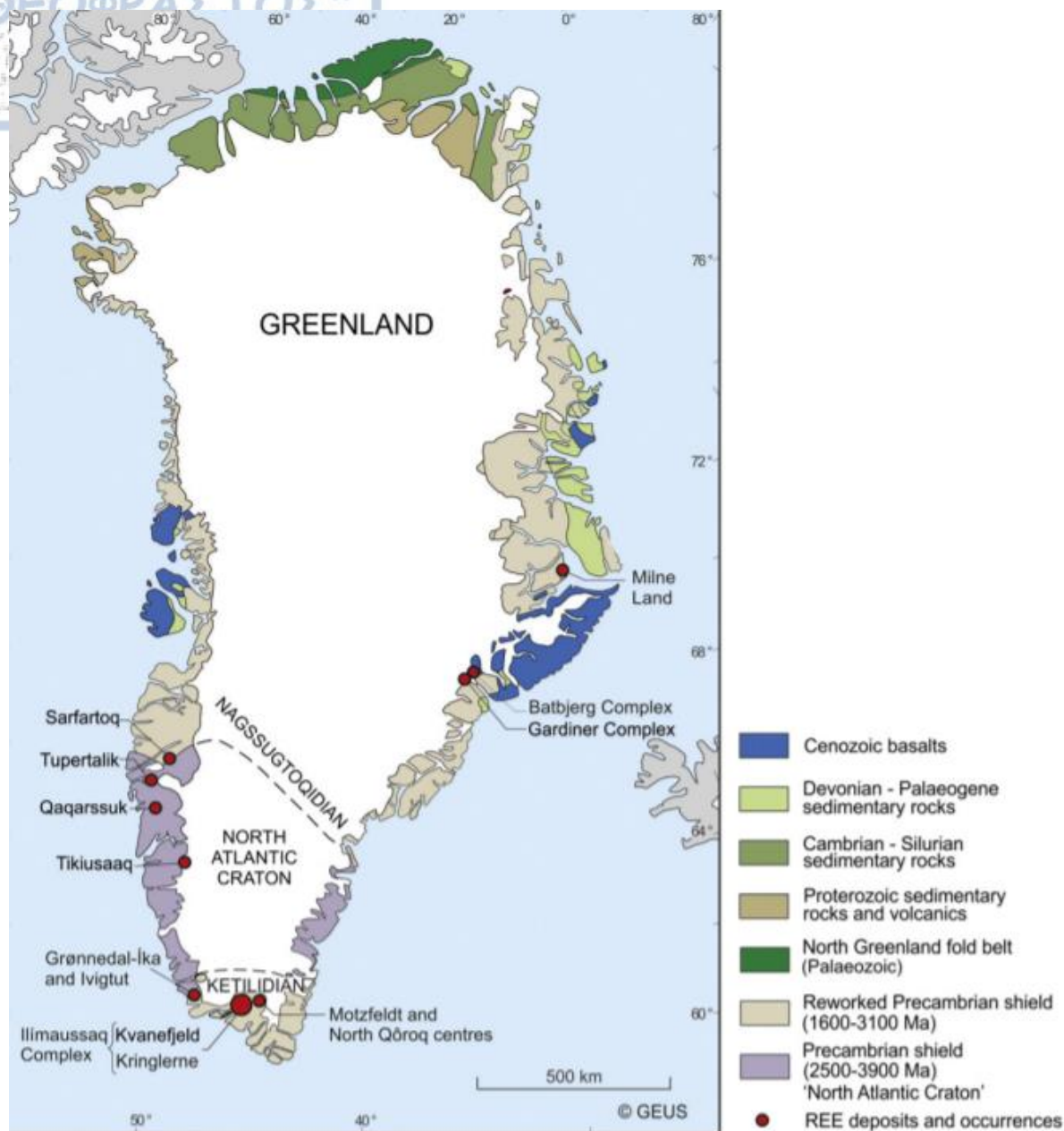
Πιθανά κοιτάσματα REE μπορούν επίσης να συσχετιστούν με μαγματική και υδροθερμική δραστηριότητα σε άλλες τεκτονικές διεργασίες μακριά από ενδοηπειρωτικές

ζώνες διαρρήξεων. Το πιο ενδιαφέρον σημείο σε αυτό το είδος συμβαίνει την Παλαιοπρωτεροζωικής ηλικίας περιοχή Bergslagen στη Σουηδία, συμπεριλαμβανομένων και των κοιτασμάτων Bastnäs όπου τα LREE ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά. Αυτά τα κοιτάσματα θεωρείται ότι έχουν σχηματιστεί μέσω αντίδρασης καρμπονατιτών με ρευστά που προέρχονται από μάγματα (Holtstam et al. 2014, Jonsson et al. 2014). Υπάρχουν πολλές περιοχές στην Ευρώπη όπου ο μαγματισμός είναι αλκαλικός και έχει αναπτυχθεί προς το τέλος ενός ορογενετικού κύκλου, όπως έχει γίνει στις Καληδονίδες, και αυτές οι περιοχές θεωρούνται επίσης ότι μπορεί να περιέχουν θέσεις οι οποίες είναι εμπλουτισμένες σε REE (Walters et al. 2013). Δεν υπάρχουν σημαντικές δευτερεύουσες πηγές σε REE με υψηλή περιεκτικότητα και αναλογία που να είναι γνωστές στην Ευρώπη, αλλά σε ορισμένες περιοχές οι διαδικασίες διάβρωσης και οι καιρικές συνθήκες έχουν σχηματίσει χαμηλής ποιότητας συγκεντρώσεις REE που έχουν οικονομικό δυναμικό λόγω της σχετικής ευκολίας τους στην επεξεργασία. Αυτά περιλαμβάνουν βαρέα ορυκτά, ιδιαίτερα κατά μήκος στις ακτές της Μεσογείου όπου υπάρχουν βωξίτες και σε πολλά άλλα μέρη νότια στην Ευρώπη. Στην Κίνα και σε άλλα μέρη του κόσμου που έχουν βιώσει παρόμοια τροπικά καιρικά φαινόμενα, τα REE είναι γνωστό ότι είναι εμπλουτισμένα σε κοιτάσματα αργίλου προσρόφησης ιόντων (Kynicky et al. 2012) Ωστόσο, μελέτες σε παλαιότερα σώματα γρανιτικών πετρωμάτων στην Ευρώπη δεν έχουν δείξει ενθαρρυντικά στοιχεία για REE παρότι έχουν υποστεί τις επιθυμητές διαδικασίες όπως η διάβρωση (Höhn et al. 2014).

Επιπλέον, παρατηρούνται αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις REE μέσα σε λίγες κοιτάσματα σιδήρου-οξειδίου-χαλκού-χρυσού (IOCG) ή στο κοιτάσμα μαγνητίτη-απατίτη της περιοχής Kiruna στη βόρεια Σουηδία (Harlov et al. 2002). Τέτοιες κοιτάσματα REE φιλοξενούνται μέσα σε μια ποικιλία πετρωμάτων που κυμαίνονται από ηφαιστειακά μέχρι και ιζηματογενή πετρώματα, με ορυκτά REE όπως απατίτη ή αλλανίτη. Αξίζει να αναφερθούν κάποια άλλα κοιτάσματα REE που σχετίζονται με ιζηματογενή πετρώματα, π.χ. φθορίτης - βαρύτης, μεταλλοφορίες (που διαδίδονται σε φλέβες και λατυποπαγή breccia) ή κοιτάσματα U (Charles et al. 2013) Τα πετρώματα της Ευρώπης και συγκεκριμένα τα παλαιότερα από αυτά βρίσκονται στις περιοχές της Γροιλανδίας, Μεγάλης Βρετανίας και Σκανδιναβίας. Έχουν υποστεί ένα πλήθος ορογενετικών διεργασιών τα οποία δημιούργησαν διαφορετικούς βαθμούς μεταμόρφωσης σε συνδυασμό με μια σειρά από μαγματικές διαδικασίες. Η εξέλιξη αυτή είχε ως αποτέλεσμα την τοποθέτηση ορυκτών σε ζώνες με τη βοήθεια της τεκτονικής πάντα. Χρόνια έρευνα που διεξάγεται μέχρι σήμερα προσπαθεί να κατανοήσει τις εμφανίσεις μετάλλων και των REE. Η σημασία της κατανόησης του

τεκτονικού περιβάλλοντος στην εξερεύνηση REE αναπτύσσεται περαιτέρω (Goodenough et al. 2014)

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΓΡΟΙΛΑΝΔΙΑΣ: Το δυναμικό REE της Γροιλανδίας θεωρείται εξαιρετικό αποτελούμενο από 3 γιγαντιαία κοιτάσματα και αρκετά μικρότερα, συμπεριλαμβανομένου και τις εξαιρετικές ευνοϊκές συνθήκες για ανεξερεύνητες προς το παρόν περιοχές πλούσιες σε REE. Λαμβάνοντας υπόψη τις τρέχουσες έρευνες αναφέρεται πως η Γροιλανδία μπορεί να αντιπροσωπεύσει ένα δυναμικό REE που θα ικανοποιεί μελλοντικά το 25% της παγκόσμιας ζήτησης (Charles, et al. 2013) Η Γροιλανδία περιλαμβάνει πολλά μεγάλα κοιτάσματα REE σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα φιλοξενούνται σε υπερακαλκικά πετρώματα που σχετίζονται με την επαρχία Gardar στη Νότια Γροιλανδία, συμπεριλαμβανομένων των κοιτασμάτων γύρω από το Kvanefjeld, το Kringlerne και το Motzfeldt. Επιπλέον, τρία κοιτάσματα καρμωνατίτη είναι γνωστά στη δυτική ακτή, μαζί με τις χαλαζιακές φλέβες του Bjørnedal. Μια επισκόπηση των τύπων κοιτασμάτων REE και των βασικών ορυκτών REE παρατίθενται στον πίνακα 3.3. Επίσης, η Γροιλανδία έχει δυνατότητες για μη ανακαλυφθείσες κοιτάσματα REE οι οποίες σχετίζονται με καρμωνατίτες, και με αλκαλικές διεισδύσεις (Thrane et al. 2014).



Σχ. 3.2. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Γροιλανδίας που δείχνει τις κύριες κοιτάσματα και εμφανίσεις REE. Βασικός γεωλογικός χάρτης από το GEUS.

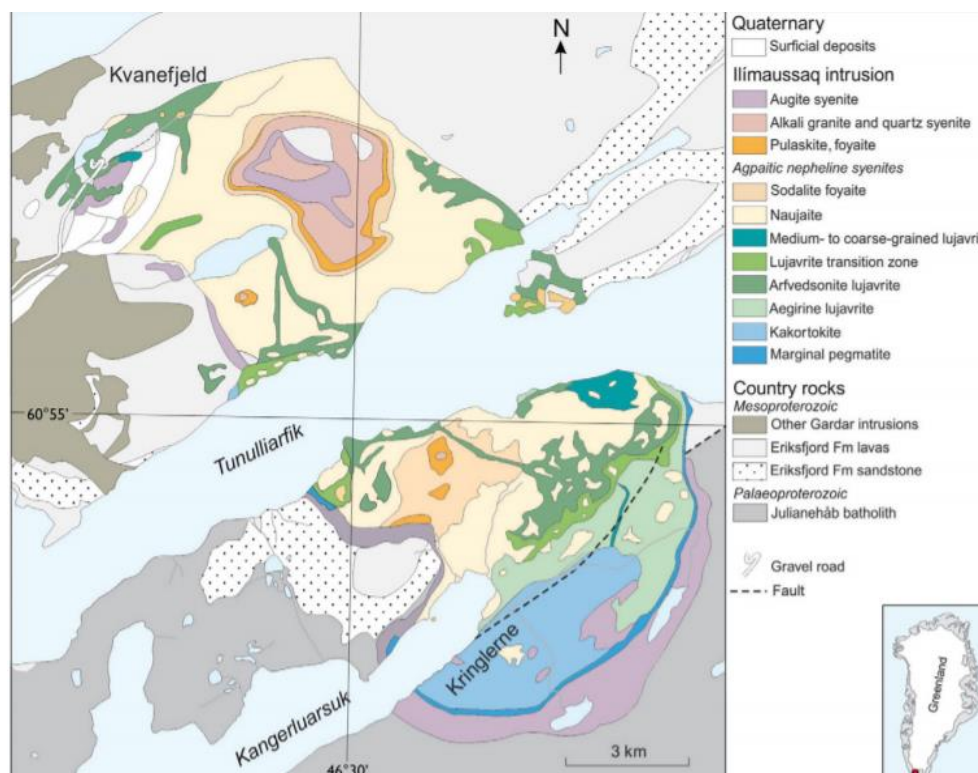
Ακόμα, υπάρχουν 4 κοιτάσματα REE που συνδέονται με καρμπονατίτη και είναι γνωστά στη δυτική ακτή. (Σχ. 3.2) Οι πρώτες επιστημονικές περιγραφές των ορυκτών REE στη Γροιλανδία πραγματοποιήθηκαν από τον K L Giesecke το 1806. Η νοτιοδυτική Γροιλανδία και η νοτιοανατολική Γροιλανδία ανήκουν στο κρατονική πλατφόρμα του Βόρειου Ατλαντικού και αποτελούνται κυρίως από ορθογνεύσιους. Τμήματα των πετρωμάτων της κρατονικής πλατφόρμας υπέστη κατά το Παλαιοπροτεροζωικό ορογενετικές διαδικασίες. Η μεσοπροτεροζωική επαρχία Gardar στη νότια Γροιλανδία είναι μια

ενδοκρατονική περιοχή ρήγματος που περιλαμβάνει ψαμμίτες και μια ποικιλία ηφαιστειακών και πλουτωνικών πυριγενών πετρωμάτων με αλκαλική και υπεραλκαλική σύσταση και αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια 2 ξεχωριστών περιόδων δραστηριότητας, 1290-1250 Ma και 1180-1140 Ma (Upton and Emelus 1987). Τα 2 αυτά γεγονότα περιλαμβάνουν ηφαιστειακά πετρώματα και μεγάλους όγκους πλουτωνιτών με υψηλό ποσοστό σε πυρίτιο και υπεραλκαλικούς γρανίτες. Ο αλκαλικός μαγματισμός θεωρείται ότι εκτείνεται μέχρι τον Καναδά (Miller et al. 1997) και στη Σουηδία (Kresten et al. 1981), υποδεικνύοντας έτσι ένα ευρύ δίκτυο ζωνών ρήγματος και αλκαλικού μαγματισμού. Μέχρι και σήμερα θεωρείται ότι η περιοχή Gardar αποτελεί την πιο σημαντική περιοχή πόρων REE στην Ευρώπη.

Τα πιο γνωστά κοιτάσματα REE στην Gardar βρίσκονται μέσα στο συνηθισμένο συγκρότημα Ilimaussag το οποίο εκτείνεται ως και 18 χλμ (Larsen and Sørensen 1987, Markl et al. 2001). Το συγκρότημα έχει ηλικία 1160 ± 5 Ma (Krumrei et al. 2006) και είναι έτσι μια από τις νεότερες διεισδύσεις μέσα στην επαρχία Gardar. Οι ακραίες και ασυνήθιστες συνθήκες και διεισδύσεις μάγματος που ακολούθησαν μετέπειτα παρήγαγαν μια σειρά από σπάνια μέταλλα, πολλά από τα οποία είναι εμπλουτισμένα σε REE (Sørensen, 1992). Το ενδιαφέρον της εξερεύνησης έχει επικεντρωθεί στους αργαίτους (αργαίτος είναι ένα υπεραλκαλικό πυριγενές πέτρωμα, συνήθως νεφελινικός συηνίτης ή φωνόλιθος και συνήθως περιέχουν ζirkόνιο, τιτάνιο, REE) και νεφελινικούς συηνίτες, κυρίως κάτω από τα 300 μ. Το Ilimaussag φιλοξενεί δύο σημεία εξερεύνησης REE, το Kringlerne και Kvanefjeld (Σχ. 3.3.) (Thrane et al. 2014). Το κοιτάσμα Kvanefjeld βρίσκεται στη νότια Γροιλανδία και είναι ένα πολύ μεγάλο και πολύ γνωστό κοιτάσμα με Zn και U. Αυτή τη στιγμή διερευνάται από την Greenland Minerals and Energy Ltd. Περιγράφει μια παραγωγή 40.200 tpa TREO (εκ των οποίων 5600 t HREO) με απόδοση ορυχείου 7,2 Mt/έτος. Η μελέτη Kvanefjeld περιγράφει ένα σενάριο για την παραγωγή REE, με εξόρυξη Zn-U καθώς και συμπύκνωμα θειούχου ψευδαργύρου υψηλής ποιότητας. Το έργο έχει αρχική διάρκεια ζωής άνω των 33 ετών, με βάση τους αναφερόμενους ορυκτούς πόρους η εκμετάλλευση αναμένεται να γίνει κοντά στην επιφάνεια του μεγαλύτερου κοιτάσματος Kvanefjeld. Τα τελευταία σχέδια στόχευαν η έναρξη της παραγωγής να γίνει το 2018-2019. Περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με τα ραδιενεργά απόβλητα, η παραγωγή και η μεταφορά στο δυλιστήριο είναι πιθανώς τα μεγαλύτερα εμπόδια. Ο διαχωρισμός των κρίσιμων REE προγραμματίζεται αυτή τη στιγμή να πραγματοποιηθεί στην Κίνα.

Κατόπιν η απόθεση πολλών REE στο Kringlerne φιλοξενείται σε κακορτοκίτη (μια ποικιλία αργαίτου νεφελινικού συηνίτη) και αποτελείται από ένα σύνολο 29 εκτεθειμένων

κυκλικών στρωμάτων με συνολικό πάχος περίπου 200 μ, όπου κυριαρχεί ο κακορτοκίτης. Ο ευδιαλύτης είναι το κύριο οικονομικό ορυκτό και είναι εμπλουτισμένο σε REE, Zr, Nb, Ta. Ο TANBREEZ είναι ο τρέχων κάτοχος άδειας και αναφέρει ότι ο συμπερασματικός πόρος JORC πρέπει να είναι τουλάχιστον 4.300 Mt βαθμολογώντας το ως 0,65 % TREO, 0,2 % Nb₂O₃ και 1,8 % Zr₂O₅ ίσο με 28 Mt TREO. Το προτεινόμενο έργο εξόρυξης περιλαμβάνει ένα ανοιχτό ορυχείο κοντά στα φιόρδ, μεταφέροντας το μέταλλευμα σε ένα κοντινό εργοστάσιο εμπλουτισμού, όπου θα παράγουν προϊόντα όλα προς αποστολή για περαιτέρω επεξεργασία ή/και χρήση εκτός Γροιλανδίας. Η προγραμματισμένη ετήσια παραγωγή ορίζεται σε 500.000 τόνους μεταλλεύματος, ίσο με 3.250 τόνους TREO (ισοδύναμο με 400 τόνους Nd₂O₃ και περίπου 90 τόνους Dy₂O₃) και 9.000 τόνο Zr₂O₅. Η έρευνα βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη για αυτό και δεν υπάρχουν άλλες πληροφορίες σχετικά με αυτή τη θέση (Thrane et al. 2014).



Σχ. 3.3. Γεωλογικός χάρτης του συγκροτήματος Ιλίμασσακ που δείχνει τη θέση των κύριων κοιτασμάτων REE (Upton 2013).

Η επαρχία Gardar περιέχει πολλά άλλα συγκροτήματα συνηίτη που έχουν τη δυνατότητα για εξόρυξη πόρων REE. Εξίσου σημαντικό αποτελεί και το συγκρότημα Igaliko (Σχ. 3.2), το οποίο περιέχει τέσσερα ξεχωριστά παρεμβατικά κέντρα. Ένα από αυτά, το κέντρο Motzfeldt, είναι γνωστό για τη φιλοξενία της εξόρυξης Th – U – Nb – Ta – Zr – REE

(Tukiainen 1985). Το κοίτασμα REE Motzfeldt Sø είναι μέρος του Motzfeldt Center (1273 ± 6 Ma (Mc Creath et al. 2012) το οποίο με τη σειρά του είναι κομμάτι του συγκροτήματος Igaliko. Αποτελείται από πολλαπλές διεισδύσεις νεφελινικού συηνίτη, η πλειοψηφία των οποίων είναι μισκίτες (Goodenough et al. 2016) και περιέχει U- Nb-Ta-Zr. Σημαντικές ζώνες εμπλουτισμένες σε Ta - Nb σχετίζονται με αλλοιωμένο συηνίτη και διασταυρώσεις REE υψηλής ποιότητας σχετίζονται με πηγματίτες και διορίτες σε βάθος. Προς το παρόν, η RAM Resources Ltd. έχει άδεια για την περιοχή και οι εκθέσεις της δίνουν εκτίμηση πόρων 340 Mt βαθμολόγησης 0,26 % TREO, 0,19 % Nb₂O₃, 0,012 % Ta₂O₃ και 0,46 % ZrO₂. Παρομοίως και σε αυτή τη περιοχή βρίσκεται σε εξέλιξη μια μελέτη πεδίου εφαρμογής (Thrane, et al. 2014). Περαιτέρω πόροι είναι πιθανό να υπάρχουν και σε άλλες περιοχές μέσα στο συγκρότημα, ιδιαίτερα στο Βόρειο και Νοτιοανατολικό Motzfeldt (Tukiainen 2014). Το κεντρικό North Qôroq (Σχ. 3.2.) του συγκροτήματος Igaliko έχει πολλές ομοιότητες με το κεντρικό Motzfeldt, αποτελούμενο από αρκετές διεισδύσεις εκ των οποίων οι τελευταίες είναι αгаιτικές και περιέχουν σημαντικές αναλογίες ορυκτών της ομάδας ευδιαλυτών (Coulson and Chambers 1996, Coulson 2003). Όπως και στο Motzfeldt, η μετασωματική αλλοίωση των παλαιότερων συηνιτών είναι εκτεταμένη, με στοιχεία τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό ορυκτών REE-φθορίου όπως συγχυσίτης, παρισίτης και μαστναζίτης (Coulson and Chambers 1996). Υπάρχει επίσης δυνατότητα αναγνώρισης πόρων REE στο Βόρειο Qôroq. Αгаιτικές συνθέσεις δεν έχουν αποδειχτεί αναγνωρισμένα σε άλλα κέντρα του συγκροτήματος Igaliko, ή κάπου αλλού στην επαρχία Gardnar. Οι υπεραλκαλικοί γρανίτες είναι δευτερεύοντα συστατικά στην επαρχία Gardar, με τον διάσημο γρανίτη Ivigtut, ο οποίος φιλοξενούσε στον κόσμο το πιο σημαντικό κοίτασμα κρυολίτη (τώρα εξορύσσεται σε μεγάλο βαθμό). Αυτό το κοίτασμα του γρανίτη επηρεάστηκε έντονα από μια μετασωματική μεταβολή (Goodenough et al. 2000, Köhler et al. 2008) αλλά δεν έχει γίνει λεπτομερής μελέτη ορυκτών REE. Οι καρμπονατίτες είναι επίσης γνωστοί στην επαρχία Gardar, ιδιαίτερα στο Grønnedal-Ika (Pearce et al. 1997) και Qassiarsuk (Andersen 1997). Αυτοί οι καρμπονατίτες παρουσιάζουν εμπλουτισμό στο LREE (Coulson et al. 2003) αλλά δεν έχουν διερευνηθεί λεπτομερώς (Goodenough et al 2016).

Κατά τη διάρκεια του Ιουρασικού, άρχισε να αναπτύσσεται βόρεια η ηπειρωτική επέκταση, η οποία χαρακτηρίστηκε στην Ευρώπη από την τοποθέτηση καρμπονατιτών στη δυτική Γροιλανδία στα 165-145 Ma (Secher et al. 2009) τόσο στο Qaqarssuk (Qeqertaasaq) όσο και στο Tikiusaaq (Σχ. 3.2.) και παρουσιάζουν περιεκτικότητα σε REO 2,4 και 9,6%, αντίστοιχα (Charles, et al. 2013) και εμπλουτισμό σε REE. Για το Tikiusaaq εκτός από τα

REE, ο καρμπονατίτης περιέχει P, Nb και Ta. Τα REE υψηλότερης ποιότητας σχετίζονται με ανωμαλία στο Th, ενώ για το Qaqarssuk ο καρμπονατίτης καλύπτει έκταση 15 τετραγωνικά χιλιόμετρα (Thrane, et al. 2014).

Επιπροσθέτως η Δυτική Γροιλανδία διαθέτει έναν αριθμό κοιτασμάτων REE που σχετίζονται με καρμπονατίτες μεταξύ Νεοπροτεροζωικού και Ιουρασικού. Το πιο σημαντικό από αυτά, όσον αφορά το REE, εκτός από τα Qawarssuk και Tikiussag που αναλύθηκαν αποτελεί το Sarfartoq. Επιπλέον, η Δυτική Γροιλανδία φιλοξενεί μικρά κοιτάσματα REE στο Niaqornakavsak, Attu και Nassuttooq. Η διείδυση Sarfartoq βρίσκεται σε μια Προκάμβρια ρηξιγενής ζώνη η οποία έγινε περίπου στα 560 ± 13 Ma κατά το άνοιγμα του ωκεανού. Το συγκρότημα έχει ελλειψοειδή σχήμα και καλύπτει περίπου 90 τετραγωνικών χλμ., εκ των οποίων τα 15 είναι οι καρμπονατίτες. Ο καρμπονατίτης περιέχει ορυκτά που φέρουν REE σε φλέβες δολομίτη. Ένα από τα πιο κοινά ορυκτά REE είναι ο συγχυσίτης και που είναι εμπλουτισμένα σε LREE κυρίως σε Ce, La και Nd. Η υδροθερμική δραστηριότητα προκάλεσε έναν εμπλουτισμό σε Nb στις φλέβες και στις διατμητικές ζώνες, που έχουν γίνει στο παρελθόν. Η Hudson Resources Ltd. κατέχει σήμερα την άδεια της περιοχής και εκθέσεις εκτιμήσεων πόρων περιλαμβάνουν ενδεικτικούς πόρους συμβατούς με 5,9 Mt κατά μέσο όρο 1,8 % TREO και ένας επιπλέον συμπερασματικός πόρος 2,5 Mt κατά μέσο όρο 1,6 % TREO (Thrane, et al. 2014).

Το κοιτάσμα Niaqornakavsak (Σχ. 3.2.) ανακαλύφθηκε το 2007 από την Avannaa Resources που κατέχει την άδεια στην περιοχή. Η μεταλλοφορία φιλοξενείται σε Πρωτεροζωικά πετρώματα. Η μεταλλοφορία είναι ένας λιθολογικά διακριτός ορίζοντας ζώνης ανθρακικών μέσα σε αμφιβολίτες. Ο ορίζοντας είναι περίπου 1,5 χιλιόμετρα και βυθίζεται 32 μούρες. Τά αποθέματα εκτιμάται ότι περιέχει εκατομμύρια τόνους μεταλλεύματος. Τα REE φιλοξενούνται κυρίως από μπαστναζίτης. Η μεταλλουργική ανάλυση και η ανάπτυξη βρίσκεται σε εξέλιξη (Thrane, et al, 2014).

Τέλος στην ανατολική Γροιλανδία (Σχ. 3.2.), υπάρχουν Ιουρασικά κοιτάσματα στο Milne Land και αποτελεί μια άλλη πιθανή πηγή για το REE. Το κοιτάσμα βρίσκεται μέσα σε λεκάνες του Μεσοζωικού που σχηματίστηκαν κατά το άνοιγμα του Βόρειου Ατλαντικού Ωκεανού. Το κοιτάσμα αποτελείται από βαριά ορυκτά πλούσια σε αρκόζικους ψαμμίτες, λατυποπαγή και από ορυκτά περιέχει ζirkόνιο, μοναζίτη και τιτάνιο, εκ των οποίων ο μοναζίτης είναι το κύριο ορυκτό REE. Η Ανατολική Γροιλανδία φιλοξενεί μια σειρά παλαιογενών συηνιτών και νεφελινών που σχηματίστηκαν και αυτές κατά το άνοιγμα του Ατλαντικού Ωκεανού. Το πιο σημαντικό από αυτά, όσον αφορά τα REE, είναι το

συγκρότημα Gardiner. Σε αυτό το συγκρότημα, οι σημαντικότερες φάσεις που φέρουν REE είναι ο περοβσκίτης, ο τιτανίτης και ο απατίτης (EuRare, 2017)

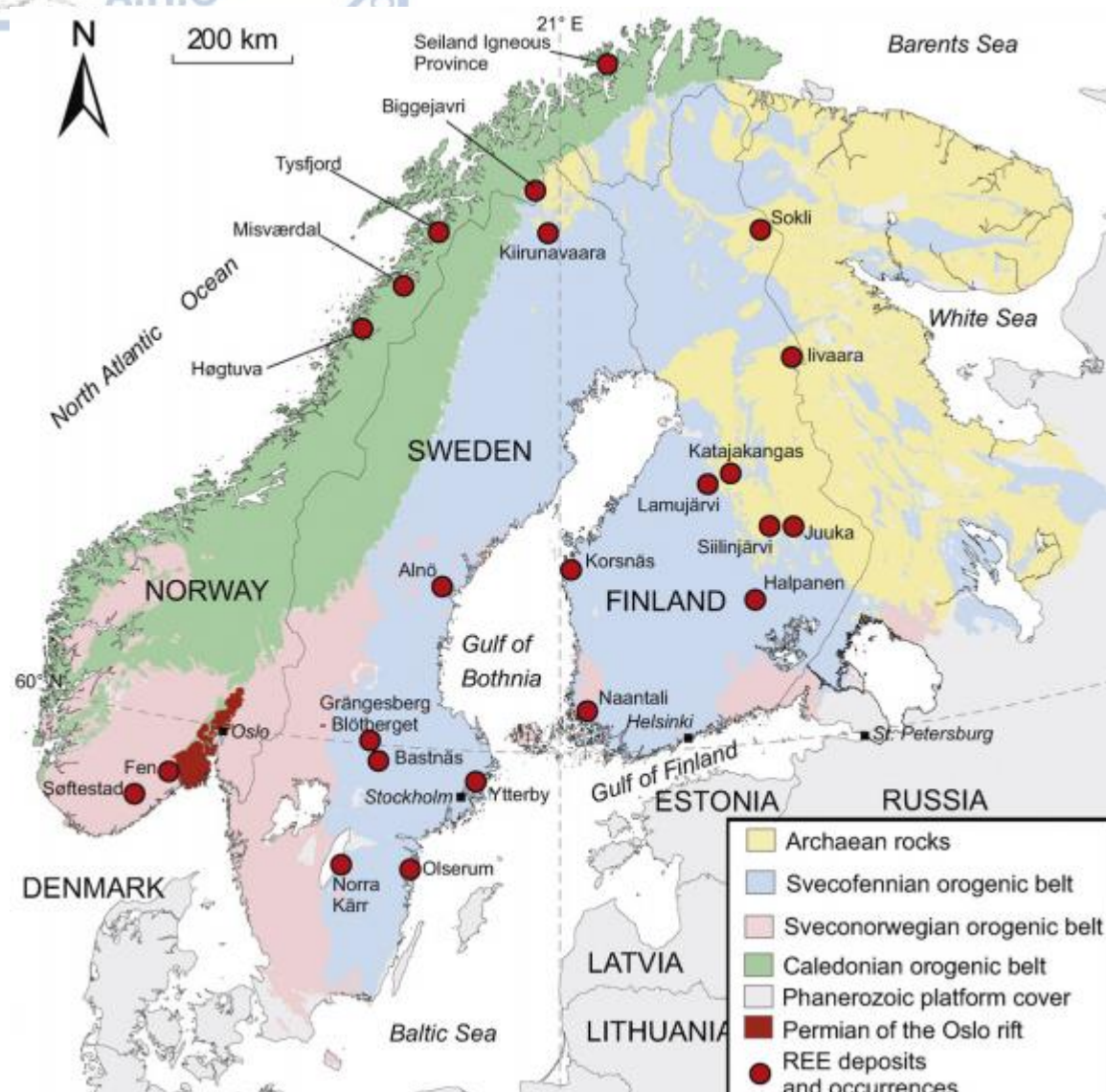
Η ανασκόπηση των REE στην Ευρώπη και συγκεκριμένα για την Γροιλανδία απεικονίζει τη σχετικές πανταχού εμφανίσεις REE. Προς το παρόν, ωστόσο, το πιο το ελπιδοφόρο δυναμικό συγκεντρώνεται μόνο στη νότιο Γροιλανδία (και στην ασπίδα της Βαλτικής) με μερικά πολύ μεγάλα αποθέματα REE. Περαιτέρω εργασία σε διαδικασίες σχηματισμού μεταλλεύματος REE θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε συγκεκριμένες θέσεις και να βοηθήσει στην εξερεύνηση και να επιτρέψει νέες ανακαλύψεις (παράδειγμα τις αλκαλικές διεισδύσεις του συγκροτήματος Gardar στη Γροιλανδία, κλπ.).

Occurrence	REE-deposit type	Main REE minerals	Chemical formula
Attu	Granitic	Allanite	$(Ce,Ca,Y,La)_2(Al,Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$
Bjørnedal	Granitic	Euxenite Samarskite Fergusonite Monazite Bastnaesite	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$ $(YFe^{3+}+Fe^{2+}+U,Th,Ca)_2(Nb,Ta)_2O_8$ $REENbO_4$ $(Ce,La)PO_4$ $(Ce,La,Y)CO_3F$
Gardiner	Alkaline	Perovskite Apatite	$CaTiO_3$ $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$
Grønnedal-Ika	Carbonate	Bastnaesite	$(Ce,La,Y)CO_3F$
Kringlerne	Alkaline	Eudialyte	$Na_{15}Ca_6(Fe,Mn)_3Zr_3SiO(O,OH,H_2O)_3(Si_3O_9)_2(Si_9O_{27})_2(OH,Cl)_2$
Kvanefjeld	Alkaline	Steenstrupine Lovozerite	$Na_{14}REE_6(Mn,Fe)_3(Th,U,Zr)(Si_6O_{18})_2(PO_4)_7 \cdot 3H_2O$ $Na_2CaZrREE(H_4Si_6O_{18})H_2O$
Milne Land	Palaeoproterozoic	Monazite	$(Ce,La)PO_4$
Motzfjeldt Sø	Alkaline	Pyrochlore, Bastnaesite, Monazite Eudialyte	$(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$ $(Ce,La,Y)CO_3F$ $(Ce,La)PO_4$ $Na_{15}Ca_6(Fe,Mn)_3Zr_3SiO(O,OH,H_2O)_3(Si_3O_9)_2(Si_9O_{27})_2(OH,Cl)_2$
Nassuttooq	Granitic	Monazite	$(Ce,La)PO_4$
Niaqornakavak	Carbonate?	Bastnaesite Monazite Allanite	$(Ce,La,Y)CO_3F$ $(Ce,La)PO_4$ $(Ce,Ca,Y,La)_2(Al,Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$
Qaqarssuk	Carbonate	Ancylite Burbankite Huanghioite Qaqarssukite	$Sr(Ce,La)(CO_3)_2(OH)H_2O$ $(Na,Ca)_3(Sr,Ba,Ce)(CO_3)_2$ $BaCe(CO_3)_2F$ $Ba(Ce,REE)(CO_3)_2F$
Sarfartoq	Carbonate	Synchysite Zhonghuacirite	$Ca(Ce,La,Nd,Y)(CO_3)_2F$ $Ba_2(Ce,La,Nd)(CO_3)_3F$
Tikusaaq	Carbonate	Monazite	$(Ce,La)PO_4$

Πίνακας 3.3. που δείχνει τον τύπο κοιτάσματος και τα REE που έχουν βρεθεί στην Γροιλανδία (Thrane, et al. 2014).

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΣΚΑΝΔΙΝΑΒΙΑΣ: Στα ίδια πλαίσια δυναμικότητας κυμαίνεται και ο χώρος της Σκανδιναβίας. Στην υποενοότητα αυτή αναφέρονται τα κοιτάσματα αυτής της περιοχής και αν μπορεί να υπάρξει μελλοντικά εκμετάλλευση και

εξόρυξη που θα αποφέρει οικονομικό κέρδος για 3 χώρες. Την Σουηδία, Φινλανδία και την Νορβηγία.



Σχ.3.4. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης των σκανδιναβικών χωρών που δείχνει τις κύριες κοιτάσματα και εμφανίσεις REE (Poulsen, 2012).

Αρχικά είναι γνωστό πως η Σουηδία ονομάζεται ως "το σπίτι των REE", λόγω του ότι τόσο το πρώτο LREE όσο και το πρώτο HREE ανακαλύφθηκαν εδώ στα τέλη του 18ου και στις αρχές του 19ου αιώνα. Το ύτριο (Y), το Υτέρβιο (Tb) και το Έρβιο (Er) ανακαλύφθηκαν στο ορυχείο Ytterby βόρεια της Στοκχόλμης και ονομάστηκαν έτσι λόγω της τοποθεσίας. Επιπλέον HREE (όπως το Όλμιο, Ho), που πήρε το όνομά του από τη Στοκχόλμη ανακαλύφθηκαν επίσης στη συνέχεια στο Ytterby. Στα ορυχεία του Bastnäs κοντά στο Riddarhyttan στην επαρχία Bergslagen ανακαλύφθηκε και το Δημήτριο (Ce) και

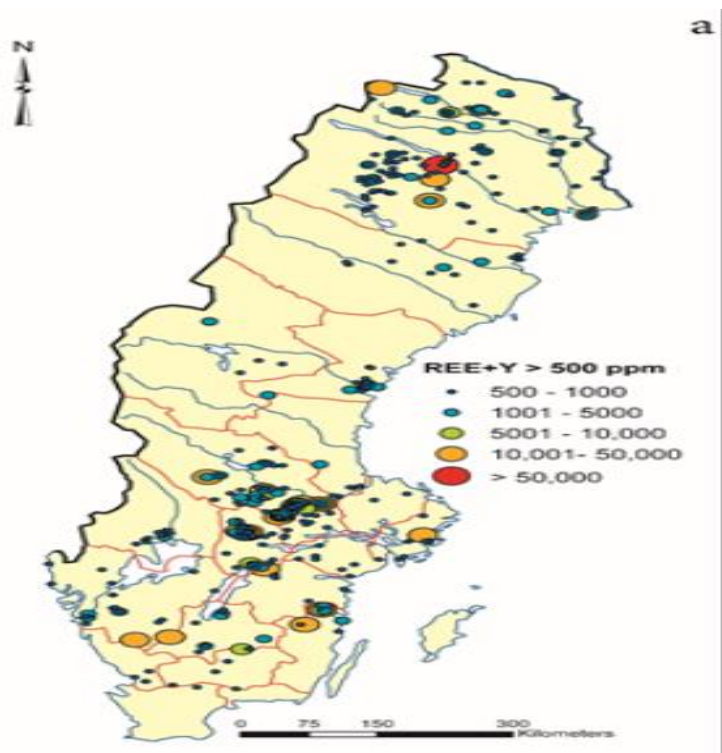
περιγράφηκε το 1804, ακολουθούμενο από αρκετά άλλα LREE. Η Σουηδία είναι πλέον γνωστό ότι φιλοξενεί μεγάλο αριθμό περιπτώσεων REE διαφορετικών γενετικών τύπων και πολλά ορυκτά που φέρουν REE ανακαλύφθηκαν αρχικά σε αυτή τη χώρα (EuRare 2017). Κοιτάσματα με REE σχετίζονται με πολλά τμήματα της ορογενικής ζώνης Svecofennian, η οποία αντιπροσωπεύει τις παλαιότερες μεταλλογενετικές περιοχές της Ευρώπης σε REE. Αυτή η ζώνη σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια ηπειρωτικής σύγκρουσης στο Παλαιοπρωτεροζωικό (2000–1700 Ma) (Korja et al. 2006, Roberts 2013). Αλλά σημαντικά κοιτάσματα REE είναι επιβεβαιωμένα γνωστά στο Svecofennian (Σχ. 3.4.). Ιστορικά, τα πιο σημαντικά κοιτάσματα REE στη Σουηδία ήταν τα κοιτάσματα τύπου Bastnäs και ο πηγματίτης Ytterby στην περιοχή Bergslagen (Σχ. 3.4), η οποία παρείχε τα δείγματα όπου πολλά από τα REE ήταν αρχικά απομονωμένα (Williams-Jones et al. 2012). Τα κοιτάσματα τύπου Bastnäs εμφανίζονται κατά μήκος μιας στενής ζώνης που εκτείνεται για περίπου 100 χλμ. BA-ΝΔ (Jonsson et al. 2014) και πιθανότατα ήταν τα πρώτα κοιτάσματα στον κόσμο όπου θα μπορούσαν να εξορυχθούν REE. Βρίσκονται εντός Παλαιοπρωτεροζωικών (1910–1880 Ma) πετρωμάτων που σχηματίστηκαν σε ένα ηπειρωτικό περιβάλλον πίσω από το τόξο (Allen et al. 1996, Holtstam et al. 2014). Αυτά τα κοιτάσματα REE μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο τύπους. Ένας εμπλουτισμένος σε LREE ορυκτά, στην περιοχή Riddarhyttan -Bastnäs, και ένας άλλος τύπος εμπλουτισμένος σε ορυκτά HREE + Y, στην περιοχή Norberg (Holtstam and Andersson 2007). Οι δύο τύποι είναι πλούσια σε Fe και υπάγονται στη κατηγορία κοιτασμάτων REE τύπου skarn και σχηματίζεται από υδροθερμική δραστηριότητα που σχετίζεται με τον όξινο μαγματισμό (Holtstam et al. 2014). Η ιστορική εξόρυξη στην περιοχή επικεντρώθηκε συνήθως στο σιδηρομετάλλευμα, με μικρή παραγωγή REE. Ο τύπος LREE εξορύχθηκε στο Bastnäs, όπου τα βασικά ορυκτά μεταλλεύματος περιελάμβαναν κερίτη- (Ce), φερριαλανίτη- (Ce), και μαστναζίτη (Ce), που απαντώνται σε ένα σκάρν που σχετίζεται με μαγνητίτη, αιματίτη και σουλφίδια (Holtstam et al. 2014, Jonsson et al. 2014). Ο τύπος που ήταν εμπλουτισμένος με HREE στην περιοχή Norberg είναι πιο πλούσιος σε Mg και F, και τα REE περιλαμβάνουν βαστμανλανδίτη- (Ce), δολασεΐτη-(Ce), γαδολινίτης- (Ce) και γαδολινίτης- (Y) (Holtstam et al. 2014, Jonsson et al. 2014).

Κοιτάσματα σιδήρου-απατίτη τύπου Kiruna στη ζώνη Svecofennian είναι επίσης εμπλουτισμένα σε REE (Frietsch and Perdahl 1995, Smith et al. 2009, Jonsson et al. 2013). Αυτά περιλαμβάνουν την Kiruna και Malmberget στην περιοχή Norrbotten της βόρειας Σουηδίας και τα κοιτάσματα Grängesberg – Blötberget στο Bergslagen στη Νοτιοκεντρική

Σουηδία (Σχ. 3.4.). Η προέλευση αυτών των κοιτασμάτων, είτε ορθομαγματικών είτε υδροθερμικών, συνεχίζει να συζητείται. Πρόσφατες εργασίες δείχνουν ότι η μεταλλοφορία στη Kiruna σχηματίστηκε κατά την περίοδο 1920–1860 Ma, μέσω υδροθερμικής αλλοίωσης ηφαιστειακών πετρωμάτων, με επακόλουθο την επανεπεξεργασία της μεταλλοφορίας μέχρι το 1750 Ma (Smith et al. 2009). Σε μεγάλο βαθμό τα κοιτάσματα σιδηρομεταλλεύματος είναι μεταλλεύματα που κυριαρχούνται από μαγνητίτη και φιλοξενούν υψηλές συγκεντρώσεις REE σε φθοραπατίτη, μονοζατίτη- (Ce), αλλανίτη- (Ce), ξενότιμο (Y), και μικρούς φθοράνθρακες REE (Harlov et al. 2002, Jonsson et al. 2013, Majka et al. 2013). Επιπλέον, το κοιτάσμα Olserum (Σχ. 3.4.) διαθέτει πόρους που ανέρχονται σε 4,5 Mt. με 0,6% TREO και συμπεραίνεται πόρος 3,3 Mt. με 0,63% TREO (χρησιμοποιώντας αποκοπή TREO 0,4%), (Reed 2013). Ακόμα στη Σουηδία, το σύμπλεγμα καρμπονατιτών Alnö (Σχ.3.4.) τοποθετήθηκε ταυτόχρονα με τα καρμπονατιτικά του Fen, στα 585 Ma (Meert et al. 2007, Rukhlov and Bell 2009). Έχουν συνολικό REE έως 350 ppm και τυπικά εμπλουτίζονται σε LREE περισσότερο από HREE. Οι καρμπονατίτες αυτοί περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ορυκτών που φέρουν REE, όπως ο απατίτης, ο μοναζίτης, τιτανίτης, μαστναζίτης. Εκτός από μία πρόσφατη έρευνα στην περιοχή Söråker, δεν έχει γίνει επίσημη εξερεύνηση εντός του συγκροτήματος. Μικρές φλέβες καρμπονατίτη εμφανίζονται επίσης στην περιοχή Kalix, κοντά στα Φινλανδικά σύνορα στη βορειοανατολική Σουηδία (EuRare 2017).

Το υπεραλκαλικό συγκρότημα Norra Kärr απέχει περίπου 300 χλμ νοτιοδυτικά της Στοκχόλμης στη νότια Σουηδία (Σχ. 3.4.). και είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την ασφάλεια του μελλοντικού REE, ζirkονίου (Zr) και προμήθεια Hf (ERECON 2015). Το έργο αυτό εξυπηρετείται επαρκώς από ρεύμα και άλλες υποδομές που θα επιτρέψουν εξόρυξη και επεξεργασία όλο το χρόνο. Συνδέει έναν αυτοκινητόδρομο τεσσάρων λωρίδων στην Σκανδιναβία με την υπόλοιπη ηπειρωτική Ευρώπη. Το Norra Kärr χαρακτηρίζεται ως ένα υπεραλκαλικό κοιτάσμα HREE όπου το κύριο ορυκτό του μεταλλεύματος είναι ο ευδιαλύτης. Το έργο βρίσκεται σε προχωρημένο στάδιο ανάπτυξης με καθιερωμένα πιθανά αποθέματα που φημολογείται ότι αρκούν για να ικανοποιηθούν όλες οι ανάγκες της ΕΕ σε REE για αρκετές δεκαετίες. Πιο συγκεκριμένα, αυτό έχει τη δυνατότητα να παράγει περισσότερους από 250 τόνους ετησίως του Dy για το ίδιο χρονικό διάστημα. Άμεσοι στόχοι για την έρευνα περιλαμβάνει, την αφαίρεση του Ce ή/και La στο χώρο του ορυχείου, την εξέταση εναλλακτικών οξέων για τον περιορισμό των ροών αποβλήτων και βελτίωση της ανακυκλωσιμότητας αντιδραστηρίων (Saxon et al. 2015). Άλλα αλκαλικά πετρώματα με

πιθανότητα REE είναι οι εμφανίσεις στην περιοχή Särna στη δυτικοκεντρική Σουηδία, που αποτελούνται από μερικώς νεφελινικούς συηνίτες και το ίδιο λιθολογικά σύμπλεγμα Almunge ανατολικά της Ουψάλας, το οποίο αποτελείται από διάφορους τύπους συνιιτικών πετρωμάτων (EuRare 2017). Τέλος για τον χώρο της Σουηδίας το πρότζεκτ Näverån, στη δυτική κεντρική Σουηδία, είναι ένα λατυποπαγές τύπου breccia που φιλοξενείται από πέτρωμα γρανίτη με σύσταση κοντά σε γρανοδιορίτη. Εδώ, τα ορυκτά που φέρουν REE περιλαμβάνουν, ξενότιμο- (Y), μοναζαίτη - (Ce) και αλλανίτη. Αν εξαιρεθούν τα μεγάλα κοιτάσματα που είναι ήδη γνωστό πως είναι ικανά για εκμετάλλευση, όπως το Bastnas, τα υπόλοιπα που φέρουν απλα υποψίες είναι απαραίτητο να διερευνηθούν παραπάνω (EuRare 2017). Για τη χώρα της Σουηδίας παρατίθεται στο Σχ. 3.5. ένας πρόσφατος χάρτης που δείχνει τις περιοχές με μεγάλες δυνατότητες βάση το ppm για $REE + Y > 500\text{ppm}$.



Σχ. 3.5. Απλοποιημένος γεωχημικός χάρτης στη Σουηδία (GSS 2020).

Επόμενη στη σειρά είναι η χώρα της Φινλανδίας. Μέχρι τώρα δεν υπάρχουν γνωστές οικονομικές θέσεις για REE στη Φινλανδία. Ωστόσο, τα REE έχουν εξαχθεί στη Φινλανδία ήδη από τη δεκαετία του 1950. Το 1958, ξεκίνησε η έρευνα για λανθανίδες σε ένα εργοστάσιο στο Oulu. Τα REE διαχωρίστηκαν στη διαδικασία από συμπύκνωμα απατίτη που εισάγεται από την περιοχή Kola (Lounamaa 1972). Τα REE εξήχθησαν επίσης από συμπύκνωμα απατίτη που εξορύχθηκε ως υποπροϊόν στο ορυχείο Pb Korsnäs στη δυτική

Φινλανδία (Σχ. 3.4.). Εκτός από την μεταλλοφορία Pb του Korsnäs, υπήρχε μια άλλη πιθανή θέση για REE στη Φινλανδία. Ο αλκαλικός γρανίτης στο Otanmäki, στη κεντρική Φινλανδία, φιλοξενεί μια μικρή εναπόθεση Nb – REE με το μέσο οξείδιο του λανθάνιου να έχει περιεκτικότητα 2,4%. Η Φινλανδία βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της ασπίδας Fennoscandian. Η ασπίδα φιλοξενεί μερικώς οικονομικές κοιτάσματα REE με τις διεισδύσεις της αλκαλικής περιοχής Devonian Kola στη Ρωσία (Arzamastsev et al. 2008). Η Γεωλογική Υπηρεσία της Φινλανδίας (GTK) σε αυτή την έρευνα συγκέντρωσε γεωχημικές μελέτες και έκανε νέες γεωτρήσεις οι οποίες επικεντρώθηκαν σε περιοχές που θα αναλυθούν παρακάτω. Η περιγραφή βασίζεται ως επί το πλείστον σε προηγούμενες μελέτες σε συνδυασμό με νεότερες που διεξήχθησαν (Sarapää et al. 2013).

Το κοιτάσμα Pb του Korsn στη δυτική Φινλανδία (Σχ. 3.4.) λειτουργούσε από την εξορυκτική εταιρεία Outokumpu Oy το 1961-1972, αποδίδοντας συνολικά 45.000 τόνους Pb και 36.000 τόνους συμπυκνώματος La. Η μέση ποιότητα του μεταλλεύματος ήταν 3,57% Pb και 0,91% RE₂O₃, και τα κύρια μεταλλεύματα μετάλλων ήταν ο γαληνίτης, ο απατίτης, μοναζίτης και αλλανίτης (Parunen and Lindsjö 1972). Το μέταλλευμα ανακαλύφθηκε από μια εκτεταμένη έρευνα βαθιάς γεώτρησης από την GTK το 1955. Η απόθεση περιλαμβάνει ένα δίκτυο στενών καρμπονατιτικών φλεβών και των αποστάξεων τους σε μια περιοχή περίπου 10 τετραγωνικών χλμ και μια μεγαλύτερη καρμπονατιτική φλέβα στο Svartören που φιλοξενεί τη κύρια μεταλλοφορία με διάμετρο 5–30 m, μήκος έως 1,5 χλμ και εκτείνεται σε βάθος περίπου 350 μ. Ο Parunen (1986) ανέφερε τιτανίτη ηλικίας U - Pb περίπου. 1,83 Ga για τη φλέβα Svartören. Συνδεδεμένα αλκαλικά πετρώματα παρόμοιας ηλικίας δεν έχουν αναφερθεί στην γύρω περιοχή. Το κοιτάσμα είναι ένα ετερογενές σώμα σε έντονα διατμημένη ζώνη. Το περιεχόμενο REE στον απατίτη είναι πάνω από 6%, με μια μικρή περίσσεια HREE σε σχέση με τον μοναζίτη και τον αλλανίτη (Parunen and Lindsjö 1972). Επιπλέον, πάνω από 50 διαφορετικά ορυκτά έχουν εντοπιστεί στο κοιτάσμα αυτό (Sarapää et al. 2013).

Η περιοχή Otanmäki νότια της λίμνης Oulujärvi στην κεντρική Φινλανδία (Σχ. 3.4.) περιέχει μια μικρή απόθεση σε Nb εντός γρανίτη. Οι γάββρο-ανορθοσίτες φιλοξενούν κοιτάσματα Fe – Ti – V, ορισμένα εκ των οποίων εξορύχθηκαν τη δεκαετία του 1950 έως το 1980 από την εταιρεία Otanmäki Oy. Η μεταλλοφορία εμφανίζεται ως στενοί φακοί ή σε στρώσεις μόνο λίγων μέτρων. Τα κυριότερα ορυκτά είναι το ζirkόνιο, ο μπαστναζίτης, ο κολουμπίτης και ο θορίτης. Η ζώνη Katajakangas περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις Nb, Zr, Y, Th και REE, με εκτιμώμενο πόρο Nb-YREE 0,46 Mt σε 2,4% RE₂O₃, 0,31% Y₂O₃ και

0,76% NbO. Η ανάλυση δείχνει υψηλό συνολικό περιεχόμενο σε REE. Τα δείγματα έχουν σχετικά υψηλό περιεχόμενο HREE σε σύγκριση με τα δείγματα στους καρμπονατίτες. Στο Katajakangas η αναλογία (La/Yb) είναι μεταξύ 16 και 20 και το μέγιστο περιεχόμενο Dy είναι έως > 700 ppm (Sarapää et al. 2013).

Η διείσδυση καρμπονατιτών Sokli είναι διαμέτρου περίπου 5 χλμ. Οι καρμπονατίτες Sokli φιλοξενούν μια ανεκμετάλλευτη εναπόθεση φωσφορικών, εμπλουτισμένη σε Nb, Ta, Zr, REE και U (Korsakova et al. 2012). Οι συηνίτες Lamujärvi στην κεντρική Φινλανδία εμφανίζουν ισχυρό εμπλουτισμό σε Zr (1587 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm), Nb (έως 685 ppm), Ta (έως 82 ppm) και REE (έως 5350 ppm), αλλά οι περιεκτικότητες αυτών των πετρωμάτων φαίνονται πολύ μικρές για να είναι σήμερα οικονομικά εκμεταλλεύσιμες. Τα κυριότερα ορυκτά που φέρουν REE είναι ο αλλανίτης και ο μοναζίτης. Στη συνέχεια, στο Iivaara είναι εκεί που εντοπίζεται ο ιζολίτης (ένα πυριγενές πέτρωμα που αποτελείται ουσιαστικά από νεφελίνη και ουγκίτη). Ο ιζολίτης είναι ένας σπάνιος τύπος πετρώματος μεγάλης σημασίας από ορυκτολογική και πετρολογική άποψη. Το δυναμικό REE είναι ακόμη υπό μελέτη. Η διείσδυση Iivaara δείχνει πολλές ομοιότητες με αυτή στο Lovozero της Ρωσίας, ο οποίος εξορύσσεται σε μικρή κλίμακα για το REE. Η γεωφυσική ερμηνεία αποκάλυψε δομές δακτυλίων γύρω από τα πετρώματα Iivaara, οι οποίες θα μπορούσαν να είναι πιθανοί στόχοι REE. Τα κοιτάσματα καολίνη Virtasalmi στη νοτιοανατολική Φινλανδία έχουν πάχος 30 - 40 m, τοπικά έως 100 m. Η συνολική περιεκτικότητα σε καολίνη REE στο βασικό τμήμα του προφίλ διάβρωσης φτάνει το πολύ 0,1 - 0,2 % REE. Τέλος η ζώνη Tana μήκους 200 χιλιομέτρων στα νότια περιλαμβάνει ανωμαλίες σε HREE και LREE. Το περιεχόμενο REE στον σαπρολίτη Mäkära Au που φέρει είναι 0,05 τοις εκατό, τοπικά έως 0,4 τοις εκατό REE σε σαπρολίτη. Χαρακτηριστικά ορυκτά πλούσια σε REE είναι ο μοναζίτης, το ξενότιμο κ.ά. (EuRare 2017).

Συνοψίζοντας, κατά τη διάρκεια των ετών 2009–2012 όπου μελετήθηκε η χώρα, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν υψηλότερο δυναμικό για REE στο, Korsnäs και στα αλκαλικά πετρώματα Otanmäki, Lamujärvi, Iivaara και μέτρια δυναμική στη ζώνη Τάνα και Βιρτσάλμι. Στον πίνακα 3.6. παρουσιάζονται τα REE με το μεγαλύτερο δυναμικό που έχουν μέχρι τώρα μελετηθεί. Το πιο πιθανό είναι η παραγωγή REE στη Φινλανδία να είναι μέσω υποπροϊόντων παράλληλα με την εξαγωγή άλλων εμπορευμάτων όπως P, Nb, Ta και Au (Sarapää et al. 2013)

Locality, category	Rock type	Dominant mineral phases
Korsnäs Pb-REE deposit (closed mine)	Carbonatite veins	Apatite, monazite, carbocearnite, calcio-ancylite, bastnaesite, barite
Katajakangas REE-Nb deposit	Alkaline gneiss	Fergusonite(Y), allanite, bastnaesite(Ce), columbite
Jammi, Sokli, P-REE prospect	Carbonatite veins	Fluorapatite, Sr-apatite, monazite, bastnaesite, ancylite, strontianite, barite, brabantite
Lamujärvi REE prospect	Syenite	Allanite, monazite
Kovela REE-Th prospect	Monazite granite	Monazite, thorite, REE-carbonate
Iivaara P-REE prospect	Nepheline-syenite	Allanite
Kortejärvi P-REE prospect	Carbonatite	Allanite, monazite, bastnaesite, columbite
Laivajoki P-REE prospect	Silicocarbonatite	Monazite, allanite, bastnaesite
Mäkärä-Vaalo Au-REE prospect	Arkosic gneiss, saprolite	Monazite, rhabdophane, bastnaesite, allanite, xenotime, zircon,
Virtasalmi REE prospect	Kaolin deposit	Monazite, zircon
Eurajoki REE-Sn-Be prospect	Rapakivi granite	Bastnaesite, monazite, xenotime, thorite, zircon
Suhvaara P-REE-prospect	Appinitic diorite	Monazite, allanite
Vanttaus REE showing	Appinitic diorite	Allanite, sphene, zircon
Lehmikari REE showing	Appinitic diorite	Fluorapatite, monazite, allanite, ancylite, thorite, zircon, baryte
Uuniniemi REE-showing	Carbonatite and albitite	Euxenite, Fe-columbite, Fe-thorite
Honkilehto Au-Co-REE showing	Carbonate-sericite-schist	Bastnaesite, allanite, davidite
Palovaara showing	Albite-carbonate-rock	Allanite, ancylite, bastnaesite, xenotime
Palkiskuru showing	Albitite	Bastnaesite, allanite, monazite, ancylite, davidite
Karhukoski, showing	Garnet-cordierite-mica gneisses	Monazite, zircon, rutile

Πίνακας 3.6. που δείχνει τα κυρίαρχα REE στο χώρο της Φινλανδίας (Sarapää et al. 2013).

Τελευταία στη λίστα από τις χώρες της Σκανδιναβίας είναι η Νορβηγία ως μέρος της ασπίδας Fennoscandian. Θεωρείται μια περιοχή υψηλού δυναμικού για εξερεύνηση μετάλλων στην Ευρώπη, συμπεριλαμβανομένων και REE. Η σημερινή γνώση των νορβηγικών κοιτασμάτων REE βασίζεται κυρίως σε δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά την εξερεύνηση και εκμετάλλευση για την εξόρυξη ουρανίου (U), βηρύλλου (Be) και νιοβίου (Nb) και από την εξόρυξη χαλαζία και ασβέστιο σε πηγματίτες. Η μεταλλοφορία REE στη Νορβηγία περιλαμβάνει παραδείγματα που σχετίζονται με μαγματικές και υδροθερμικές διαδικασίες (EuRare 2017). Τα κοιτάσματα Fe-οξειδίου-απατίτη αποτελούν μέρος μιας ομάδας σχηματισμών σιδήρου που αναπτύχθηκαν παγκοσμίως κατά το τέλος του Νεοπροτεροζωικού. Αυτά τα κοιτάσματα χαρακτηρίζονται από εμπλουτισμό μαγγανίου και φωσφόρου και αποτέθηκαν σε συνδυασμό με περιόδους δραστηριότητας ανόδου μανδυακού υλικού και σε περιόδους παγετώνων (Bekker et al. 2010). Συνδυάζονται με διαφορετικούς τύπους αμφιβολίτων, σχιστόλιθους και ασβεστολιθικά έως δολομιτικά μάρμαρα που κυμαίνονται στη Νεοπροτεροζωική ηλικία, δηλαδή 700-590 Ma (Melezhik et al. 2003). Δευτερεύοντα ηφαιστειακά πετρώματα συνήθως βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από τους ορίζοντες του μεταλλεύματος. Έπειτα ακολουθούν οι φωσφορικές εμφανίσεις στις οποίες αν και οι πιθανές κοιτάσματα REE δεν έχουν ακόμη αναλυθεί, όλα τα γνωστά κοιτάσματα έχουν μικρές διαστάσεις και περιεκτικότητες φωσφόρου για να θεωρηθούν πως έχουν οικονομικό ενδιαφέρον.

Από τα πιο ενδιαφέροντα σημεία για έρευνα REE στη Νορβηγία αποτελεί το σύμπλεγμα Fen (Σχ. 3.4.). Ο καρμπονατίτης Fen ενσωματώθηκε σε Μεσοπροτεροζωικούς ορθογενείς στα 580 Ma (Meert et al. 1998). Οι γενέσιες γύρω από το συγκρότημα έχουν αλλάξει έντονα από μετασωματικά υγρά, δημιουργώντας τον όρο «Φαινίτιδα». Τα υψηλότερα περιεχόμενα REE βρίσκονται στον σιδηροκαρμπονατίτη και αιματίτη-

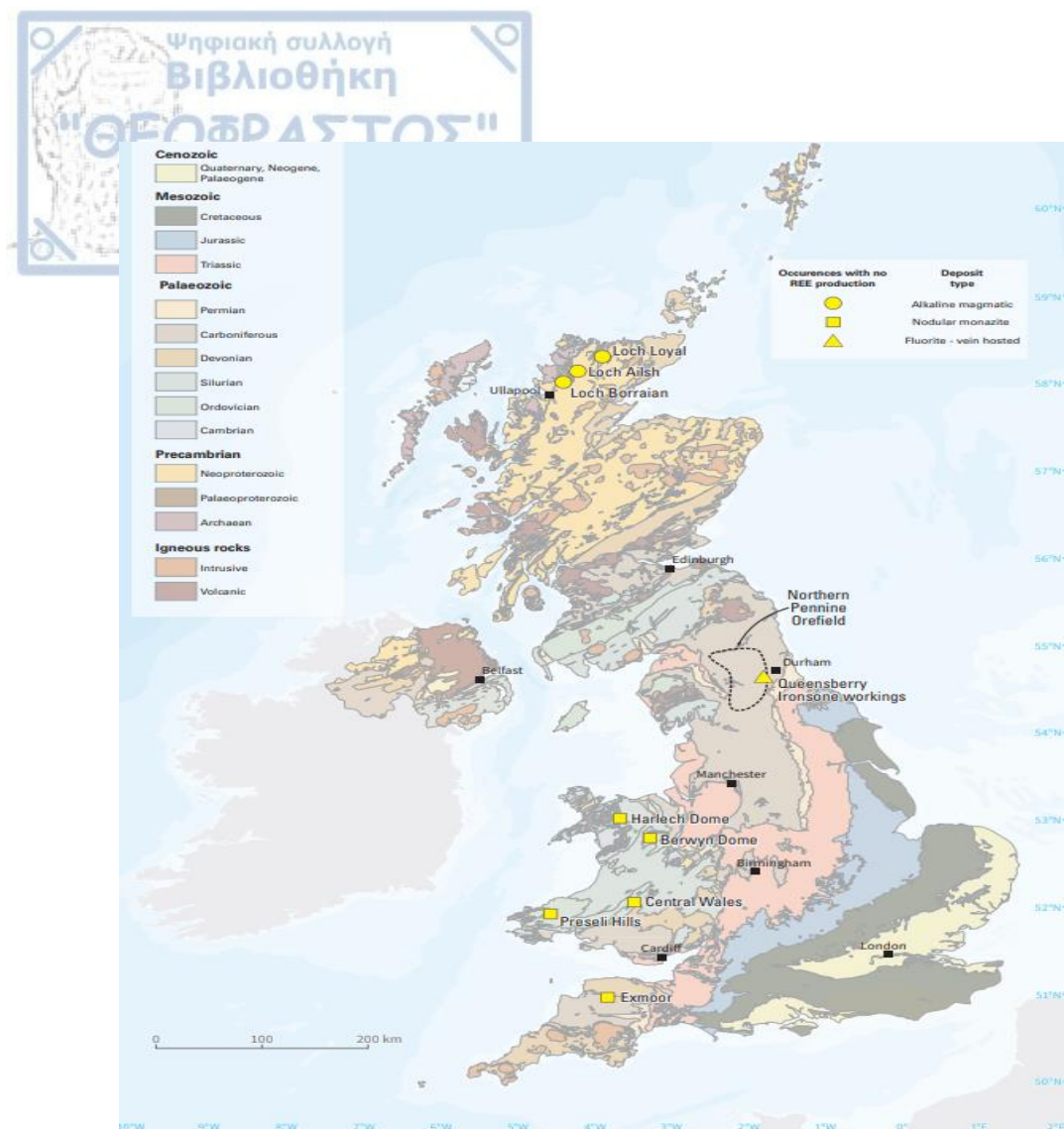
καρμπονατίτη, οι οποίοι είναι εμπλουτισμένοι με LREE. Τα κύρια ορυκτά REE είναι ο μοναζίτης, ο μπασναζίτης, ο παρισίτης και ο απατίτης (Ihlen et al. 2014). Στα νοτιοανατολικά του συγκροτήματος, ένας πόρος 84 Mt. βαθμολογείται 1,08% TREO (0,8% TREO cut-off) και περιγράφονται (Ihlen et al. 2014) και άλλοι πόροι στο συγκρότημα που στο σύνολό τους είναι πιθανό να είναι μεγαλύτεροι (Goodenough et al. 2016). Είναι το κοίτασμα με το υψηλότερο οικονομικό δυναμικό για REE στη Νορβηγία, αλλά η πιθανή επέκταση της εξόρυξης είναι ελάχιστα γνωστή. Επίσης Στη Νορβηγία βρίσκεται το σύμπλεγμα Misværdal περίπου 440 Ma το οποίο περιλαμβάνει επίσης διεσδύσεις πυροξενίτη και γρανίτη υψηλής K, που διεισδύουν στη ζώνη της Καληδονίας (Σχ. 3.4.). Οι πυροξενίτες δείχνουν τοπικούς εμπλουτισμούς σε αλλανίτη και απατίτη, με σημαντικά περιεχόμενα REE (περ. 0,5% κ.β. TREO) (Ihlen et al. 2014). Παρόμοιος μαγματισμός υψηλής K επίσης εμφανίζεται στην ανατολική Γροιλανδία που αναλύθηκε με παραδείγματα στο συγκρότημα Batbjerg (Brooks et al. 1981) και στο Milne Land (Kalsbeek et al. 2008). Από την άλλη πλευρά εμπλουτισμένα με REE αλκαλικά έως υπεραλκαλικά σύμπλοκα κάνουν την εμφάνιση τους στα Sæteråsen, Misværdalen (Σχ. 3.4). Αυτές οι μάζες είναι γενικά εμπλουτισμένες σε REE - Nb, (Th) και/ή (Zr). Στο κοίτασμα Sæteråsen, υπάρχουν λεπτόκοκκες διασπορές πυριτικών και οξειδίων REE-Nb-Th. Η πιθανότητα εύρεσης παρόμοιων κοιτασμάτων στο οροπέδιο Vestfold είναι καλή. Ένα άλλο πιθανό κοίτασμα είναι το σύμπλεγμα Silurian Misværdal, όπου ο απατίτης φέρει REE που περιέχει πυροξενίτη έως και 10 % κατά βάρος. Σχηματίστηκαν επίσης κοιτάσματα απατίτη τύπου φλέβας στο Sveconor της Νορβηγίας και μπορεί να έχει κάποιες ομοιότητες με τα κοιτάσματα τύπου Kiruna εμπλουτισμένες με REE.

Συγκεκριμενοποιώντας, η Νορβηγία παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών γενετικών τύπων κοιτασμάτων απατίτη που κυμαίνονται σε ηλικία από την Παλαιοπροτεροζωική έως την Πέρμια (Ihlen et al. 2014). Η πιθανή εκμετάλλευση οποιουδήποτε από αυτά τα κοιτάσματα εξαρτάται από την αγορά. Τα ευκολότερα εξαγόμενα ορυκτά που φέρουν REE, όπως ο μπασναζίτης, μοναζίτης και ξενότιμο προτιμούνται σε σύγκριση με τα λιγότερο διαλυτά οξείδια και πυριτικά άλατα στην τρέχουσα τεχνολογία. Για ορισμένες περιοχές της Νορβηγίας πρέπει να ληφθεί υπόψη η παραγωγή υποπροϊόντων προκειμένου να αυξηθεί η οικονομική αξία. Αυτό ισχύει για παράδειγμα στο Nb στο Fen και Sæteråsen. Η αγορά REE αυξάνεται, αλλά υπάρχουν τεχνολογικές προκλήσεις σχετικά με την πιθανή εκμετάλλευση οποιουδήποτε από τους νορβηγικούς πόρους REE. Παρουσιάζεται στον πίνακα 3.7. αναλυτική έκθεση.

Deposit name	Geological district	REE deposit type	Major REE minerals	Host rock	Age (Ga)	Resources (mill tons)	REO (tons)	REO grade (wt.%)
Biggejavri	Kautokeino greenstone belt	Hydrothermal/metasomatic	Davidite, xenotime, monazite	Albitite	1.76	0.05	100	0.20
Fen	Telemark block	Carbonatite	Bastnäsité, parisite, monazite	Søvite	0.58	486?	4.4 mill?	0.90?
Gloserhei	Bamble block	Pegmatitic	Allanite	Pegmatite	1.06	4	800?	0.02?
Høgtuva	Trans-Scandinavian igneous belt	Granitic	Zircon, allanite, gadolinite	Granitic gneiss	1.80	0.35	525	0.15
Kodal	Oslo graben	Iron REE	Apatite	Pyroxenite	0.29	70	120 000	0.17
Misværdalen	Caledonides	Alkaline igneous-associated	Apatite	Pyroxenite	0.44	30	21 000	0.07
Sæteråsen	Oslo graben	Alkaline igneous-associated	Euxenite, pyrochlore, apatite	Aphyric trachyte	0.29	8	41 600	0.52
Tysfjord	Trans-Scandinavian igneous belt	Granitic	Zircon, allanite, titanite	Granitic gneiss	1.80	>100	>130 000	0.13

Πίνακας 3.7. που δείχνει τα REE στη Νορβηγία που έχουν υψηλό οικονομικό δυναμικό (EuRare 2017).

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΣΤΗ ΜΕΓΑΛΗ ΒΡΕΤΑΝΙΑ : Επόμενη περιοχή στην Ευρώπη με πιθανότητες για εξόρυξη REE είναι το Ηνωμένο Βασίλειο. Στο Ηνωμένο Βασίλειο υπάρχουν πολλά γνωστά κοιτάσματα που φέρουν REE, τα οποία περιλαμβάνουν: μοναζίτη, αλλανίτη (Ce, Ca, Y) $2 (Al, Fe^{3+}) 3 (SiO_4) 3OH$), φεργουσονίτη (Ce, La, Nd) NbO_4), chevkinite (Ce, La, Ca) $4 (Fe^{2+}, Mg) 2 (Ti, Fe^{3+}) 3Si_4O_{22}$), γαδολινίτη (Ce, La, Nd, Y) $2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$) και συγχυσίτη (Ca (Ce, La) $(CO_3) 2F$). Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις αυτά περιλαμβάνουν μόνο μικρές ποσότητες εμπλουτισμένες σε REE και σε περιορισμένες περιοχές. Για παράδειγμα, πολλά από αυτά τα ορυκτά βρίσκονται ως σπάνιες βοηθητικές φάσεις σε μερικούς Τριτογενείς γρανίτες ή λειτουργούν ως υποπροϊόντα στην εξόρυξη μολύβδου-ψευδαργύρου-φθορίτη στο Borra Pennine Orefield (Walters and Lusty 2011). Κατά τη διάρκεια προηγούμενων χρόνων Η BGS της δεκαετίας του 1990 προέβη σε προκαταρκτική αξιολόγηση για περιεχόμενα REE τριών αλκαλικών υστεροκαληδονίων ενοτήτων στη βορειοδυτική Σκωτία. Πετρώματα και δείγματα από το Loch Borralan, Loch Ailsh και Loch Loyal αναλύθηκαν για Ce, La και Y (Shaw and Gunn 1993).



Σχ. 3.8. Χάρτης που δείχνει τις εμφανίσεις REE στο Ηνωμένο Βασίλειο (BGS 2020).

Αρχικά στην Ουαλία (Σχ. 3.8) μικρές εμφανίσεις μοναζίτη είναι τοπικά σε Κάτω Παλαιοζωικά ιζηματογενή πετρώματα στη λεκάνη της Ουαλίας. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις REE (> 5000 ppm Ce) που εντοπίστηκαν σε ορισμένα συμπυκνώματα βρέθηκε ότι οφείλονται την παρουσία μοναζίτη. Οι περιοχές με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις REE (> 10.000 ppm Ce) περιλαμβάνουν: το Harlech, στο Εθνικό Πάρκο Snowdonia, τους λόφους Preseli νοτιοανατολικά του Newport, και στο Berwyn δυτικά του Llangollen. Ωστόσο, η πιο εκτεταμένη περιοχή ανωμαλιών υψηλού δημητρίου βρίσκεται στη νότιο-κεντρική Ουαλία, βόρεια του εθνικού πάρκου Brecon Beacons, όπου είναι γνωστό ότι εμφανίζεται μοναζίτης σε λεκάνες απορροής σε Ορδοβίσια και Σιλούρια ιζηματογενή πετρώματα (Smith et al. 1994). Αυτός ο τύπος μοναζίτη έχει μια ξεχωριστή εμφάνιση, από τη διάβρωση των πυριγενών γρανιτικών πετρωμάτων. Το LREE συνήθως μειώνεται προς τον πυρήνα ενώ HREE τείνει να αυξάνεται. Όσον αφορά το REE Το 1994 η BGS ανέλαβε μια προκαταρκτική οικονομική αξιολόγηση στη περιοχή Newcastle Emlyn της νοτιοκεντρικής

Ουαλίας. Παρά τις ευνοϊκές προϋποθέσεις, δηλαδή τα υψηλά επίπεδα Eu και πολύ χαμηλά επίπεδα Th και U), η πυκνότητα του ενός δείγματος ανά 15 τετραγωνικά εκ. σε πετρώματα στην περιοχή Newcastle Emlyn είναι πολύ χαμηλή για να έχει οικονομικό ενδιαφέρον. Σε ορισμένες περιοχές βρέθηκαν συγκεντρώσεις οι οποίες υπερβαίνουν το 1% του μοναζίτη σε ίζημα <2mm, το οποίο ισοδυναμεί με 20 κιλά μοναζίτη ανά κυβικό μέτρο σε αποχέτευση παραπόταμου. Ωστόσο, πέντε κιλά μοναζίτη ανά κυβικό μέτρο είναι το πιο χαρακτηριστικό. Αυτές οι περιεκτικότητες είναι συγκρίσιμες με την ελάχιστη περιεκτικότητα εκμετάλλευσης σε άλλα μέρη του κόσμου όπου εξάγεται μοναζίτης (Smith et al. 1994).

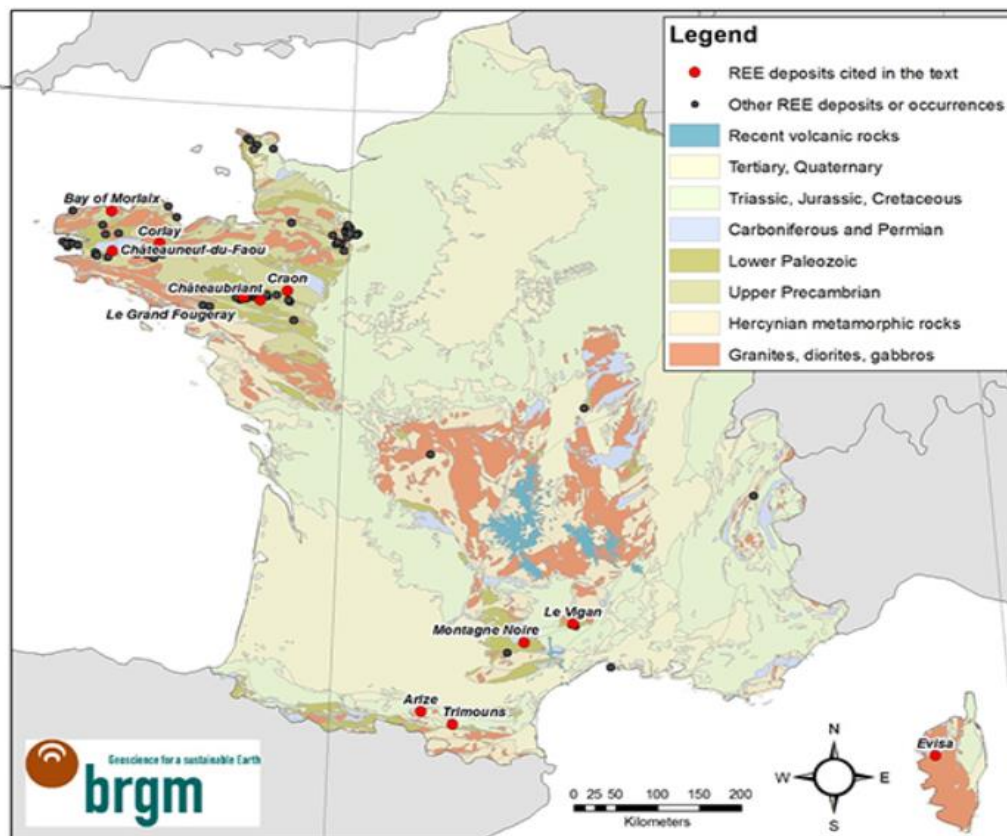
Επειτα, στη νοτιοδυτική Σκωτία στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και στις αρχές της δεκαετίας του 1990 Καληδονικά τμήματα όπως τα συγκροτήματα Loch Ailsh και το Loch Borrallan διερευνήθηκαν από την BGS για το μέταλλα της ομάδας πλατίνας (PGM) (Gunn and Styles 2002). Χημικές έρευνες από το Loch Ailsh δείχνουν ότι το συγκρότημα είναι εμπλουτισμένο στο REE. Οι τιμές του La και του Ce είναι υψηλότερες στους λευκοσηνίτες, με συγκεντρώσεις έως 3239 ppm La και 3956 ppm Ce (BGS 2020). Οι συγκεντρώσεις REE είναι τυπικά χαμηλότερες στους πυροξενίτες με μέγιστες τιμές 840 ppm La και 1456 ppm Ce. Αυτά τα πετρώματα είναι επίσης εμπλουτισμένα σε Th (έως 244 ppm) και U (μέχρι έως 65 ppm). Στον πυροξενίτη υπάρχει μια σημαντική συσχέτιση μεταξύ Y και Zr. Ωστόσο, σε δείγματα του συνηνίτη Y σχετίζεται με La, Ce, Zn, Ti, Mn, V και Ca, υποδεικνύοντας την πιθανή παρουσία σύνθετων ορυκτών REE όπως ο αλλανίτης (Shaw and Gunn 1993). Παρόλα αυτά απαιτείται πιο λεπτομερής εργασία για κατανοήσει πλήρως την κατανομή του REE στη περιοχή.

Από την άλλη όψη του νομίσματος, το συγκρότημα Loch Borrallan βρίσκεται περίπου 2 χλμ. νοτιοδυτικά του Loch Ailish και περιλαμβάνει παρόμοια πετρώματα. Το συγκρότημα έχει έκταση περίπου 26 τετραγωνικά χλμ. Η παρουσία των REE στον απατίτη ανακαλύφθηκε επίσης εκείνη την εποχή με ανάλυση XRFS (BGS 2020). Γεωτρητικά προγράμματα εντόπισαν μικρό εμπλουτισμό REE, με μέγιστο τιμές 739 ppm La και 1764 ppm Ce. Ο εμπλουτισμός REE συνδέεται με υψηλές συγκεντρώσεις απατίτη, καθιστώντας την ως την πιο άφθονη REE φάση στο συγκρότημα Loch Borrallan (Shaw and Gunn 1994). Πιο πρόσφατα η BGS επαναξιολόγησε δεδομένα από το Loch Borrallan χρησιμοποιώντας σύγχρονες μεθόδους. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν (n = 33) επίσης αναλύθηκαν εκ νέου με ICP-MS για τον προσδιορισμό του περιεχομένου REE. Αυτή η μελέτη διαπίστωσε ότι οι συγκεντρώσεις στο υπόβαθρο REE (La+Ce) είναι υψηλότερη στις μονάδες πυροξενίτη (345 ppm) και χαμηλότερα στις μονάδες συνηνίτη (277 ppm). Επίσης διαπίστωσε ότι ο απατίτης

είναι το πιο σημαντικό REE στον πυροξενίτη, ενώ στον συνιίτη, ο αλλανίτης είναι αυτός που είναι πιο άφθονος. Ωστόσο, αυτά τα μέταλλα βρέθηκαν να είναι παρόντα σε πολύ μικρές περιπτώσεις ποσά και δεν προτείνεται για εκμετάλλευση (Griffith 2011).

Τέλος δείγματα μοναζίτη από τη νοτιοδυτική Αγγλία είναι αρκετά παρόμοια με αυτά που βρέθηκαν στη νότια-κεντρική Ουαλία (Cooper and Read 1983) Ωστόσο, έχουν χαμηλή δυναμική και δεν έχουν μελετηθεί σωστά όπως στην Ουαλία (Smith et al. 1994). Αρα, ακόμα κι αν είναι γνωστό ότι εμφανίζονται ορυκτά REE στο Ηνωμένο Βασίλειο, πολλά από αυτά είναι αρκετά σπάνια και συνήθως βρίσκονται σε μικρές ποσότητες και σε περιορισμένες περιοχές. Αξίζει να σημειωθεί ότι REE δεν υπήρξαν ποτέ εμπορικά εξαγωγίμα προϊόντα στο Ηνωμένο Βασίλειο. Ένας επιπλέον στόχος προτεραιότητας για περαιτέρω έρευνα είναι στο Cnoc nan Cuilean στη βορειοδυτική Σκωτία. όπου υδροθερμικές φλέβες οι οποίες φέρουν αλλανίτη περιέχουν τις υψηλότερες περιεκτικότητες REE που καταγράφονται στο Ηνωμένο Βασίλειο (έως 2 % κατά βάρος TREO), (Walters et al. 2013). Όμως, οι φλέβες αυτές είναι ασυνεχείς και λεπτές και καθιστά απίθανο να είναι οικονομικά επικερδείς. Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι η προηγούμενη εργασία από την BGS για τις αλκαλικές διεισδύσεις στη βορειοδυτική Σκωτία επικεντρώθηκε στο δυναμικό PGM αυτών των ενοτήτων. Συστηματικές έρευνες για το σύνολο αυτό είναι επιτακτική ανάγκη να διεξαχθούν με στόχο να αξιολογήσουν το δυναμικό τους σε REE αυτή τη φορά (BGS 2020).

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΓΑΛΛΙΑΣ: Σχετικά λίγες περιοχές με πιθανά κοιτάσματα REE είναι γνωστά μέχρι στιγμής στη Γαλλία, αν και η παρουσία αλκαλικού μαγματισμού στο Massif Central, στα Πυρηναία και την Κορσική αυξάνει την πιθανότητα να αποκαλυφθούν περαιτέρω κοιτάσματα. Πάντως, έως τώρα οι μοναδικές και αυτές σχετικά καλά τεκμηριωμένες κοιτάσματα REE είναι μικρές ποσότητες μοναζίτη οξειδωτικής προέλευσης σε σχιστόλιθους στην Κεντρική Βρετάνη.

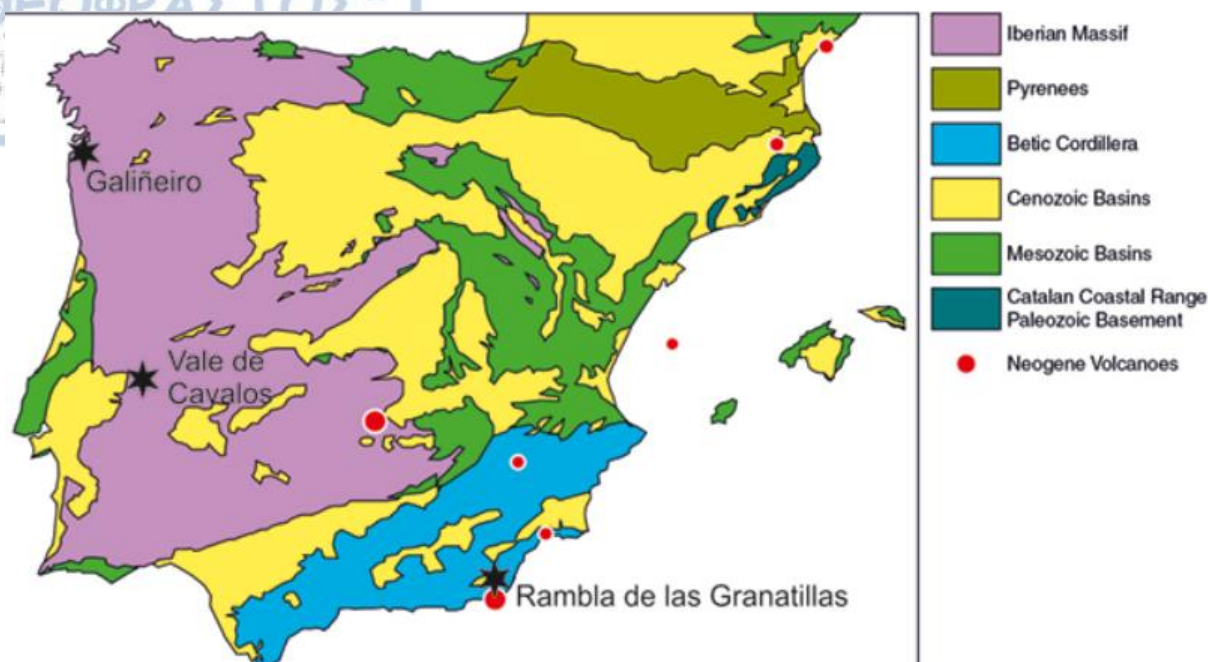


Σχ. 3.9 Χάρτης που δείχνει τα πιθανά κοιτάσματα και εμφανίσεις REE στη Γαλλία

Αρχικά, το κοιτάσμα Le Grand-Fougeray, (Σχ. 3.8.) που προέρχεται από σχιστόλιθους είναι το μεγαλύτερο και το καλύτερα τεκμηριωμένο κοιτάσμα στον χώρο της Γαλλίας. Οι εκτιμώμενες ποσότητες στις προσχώσεις των ποταμών Aron και Gras είναι σχετικά μέτριες (1900 τόνοι μοναζίτη σε αργιλώδη χαλίκια με περιεκτικότητα από 2 έως 2,6 κιλά μοναζίτη ανά τόνο και αποκοπή 1 kg/t). Παρόλα αυτά, ο μοναζίτης είναι εξαιρετικά πλούσιος σε Eu (0,2 έως 1 τοις εκατό Eu₂O₃). Περιέχει επίσης νεοδύμιο (13 έως 14 % Nd₂O₃) και είναι φτωχό σε θόριο (<1 % ThO₂), (EuRare 2017). Παρόμοια σχιστολιθικά στρώματα με μικρές συγκεντρώσεις σε μοναζίτη αλλά μικρότερου ενδιαφέροντος σε σύγκριση με το Le Grand-Fougeray είναι επίσης γνωστά στην περιοχή Mayenne στο νότιο Massif, στις Αρδέννες και στα Γαλλικά Πυρηναία (Lacomme et al. 1993). Ενδιαφέροντα κοιτάσματα σε ιζήματα υπάρχουν στο Le Vigan, στις Cévennes, όπου οι δολομίτες ηλικίας Καμβρίου περιέχουν παχιά αλλά ασυνεχή στρώματα εμπλουτισμένα με φωσφορικά άλατα με 0,1-0,22 %U, 0,1-0,18 %Th και 0,17-0,25 % REE. Στο Montagne Noire, στρώματα από ασβεστόλιθο και μαύρο σχιστόλιθο πάχους περίπου 30 εκατοστών παρεμβάλλονται μέσα σε ηλικίας Καμβρίου λεπτόκοκκα ιζήματα που περιέχουν κλάστες και συγκεντρώσεις μικρές εμπλουτισμένες με

φωσφορικό άλας με 5–20 ppm Th-U στα 10–40 ppm και 0,03-0,21% REE (Laval et al. 1990). Η πλειοψηφία των άλλων γνωστών κοιτασμάτων REE στη Γαλλία έχουν ορυκτολογικό ενδιαφέρον και όχι πιθανό δυναμικό πόρων (Massif Central, Armorican Massif, Estérel, Pyrenées). Το κοίτασμα Trimouns στο Luzenac στα κεντρικά Πυρηναία όρη είναι ένα κοίτασμα ταλκ παγκόσμιας κλάσης, όπου έχουν περιγραφεί μπασναζίτης και αρκετά άλλα REE. Καταλήγοντας, από οικονομική άποψη, πιθανόν να έχουν ενδιαφέρον μόνο οι μικρές ποσότητες όπου έχουν συγκεντρωθεί στους σχιστόλιθους και αυτά δεν μπορούν να αποδειχτούν με απόλυτη σιγουριά. Όπως και σε όλες τις προαναφερθείσες περιοχές στον χώρο της Ε.Ε και εδώ είναι απαραίτητο να γίνουν έρευνες για να εξεταστούν αν οι περιοχές αυτές θα συμφέρουν οικονομικά για μια ενδεχόμενη εξόρυξη (EuRare 2017).

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΙΒΗΡΙΚΗΣ ΧΕΡΣΟΝΗΣΟΥ: Η Δυτική Ισπανία και η Πορτογαλία χαρακτηρίζονται κυρίως από ιζηματογενή πετρώματα από Προκάμβρια έως Παλαιοζωικά που μεταμορφώθηκαν και παραμορφώθηκαν κατά τη διάρκεια ορογενετικών διεργασιών. Αυτές περιλαμβάνουν αλκαλικές διεισδύσεις τόσο ηλικίας Κάμβριου-Ορδοβίσσιου, όσο και Ανω Κρητιδικής ηλικίας. Οι πρώτες ηλικιακές διεισδύσεις περιλαμβάνουν υψηλά υπεραλκαλικά (πυριγενή πετρώματα που έχουν έλλειψη αλουμινίου έτσι ώστε το νάτριο και το κάλιο να υπερβαίνουν αυτό που απαιτείται για τον άστριο) πετρώματα, εμπλουτισμένα με REE στο σύμπλεγμα Galiñeiro (Montero et al. 1998). Οι Ανω Κρητιδικές διεισδύσεις είναι γνωστές ως Ιβηρική Αλκαλική Επαρχία, που ξεπροβάλλουν κατά μήκος της δυτικής άκρης του Ιβηρικού περιθωρίου (Miranda et al. 2009). Αν και δεν έχουν ανακαλυφθεί ακόμη σημαντικοί εμπλουτισμοί REE σε αυτήν την επαρχία, η αλκαλική σύνθεση τους καθιστά έναν ενδιαφέροντα στόχο για περαιτέρω διερεύνηση. Η Ανατολική Ισπανία κυριαρχείται από πετρώματα Μεσοζωικά έως Καινοζωικά, με την παραμόρφωση που σχετίζεται με την ορογένεση των Άλπεων να είναι ιδιαίτερα εμφανής στα Πυρηναία. Τα αλκαλικά πυριγενή πετρώματα της Κρητιδικής περιόδου, αναγνωρίζονται επίσης στα Πυρηναία, και τα ηφαιστειακά πετρώματα Καινοζωικής ηλικίας, είναι αλκαλικής προέλευσης και εμφανίζονται στη νότια Ισπανία και στα Κανάρια Νησιά (Gibbons et al. 2002).



Σχ. 3.10. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Ιβηρικής Χερσονήσου, που δείχνει τις πιθανές εμφανίσεις REE (EuRare 2017).

Το συγκρότημα Galiñeiro, στην Ιβηρική ζώνη, αποτελείται από γνευσιακά και γρανιτικά πετρώματα που φιλοξενούν υδροθερμική μεταλλοφορία στοιχείων REE. Τα REE και τα HFSE φιλοξενούνται από μια μεγάλη ποικιλία ορυκτών όπως μαστναζίτης, πυριτικά REE αλλανίτης, μοναζίτης, ξενότιμο, μέταλλα πλούσια σε Th και Zr. Το αρχικό μάγμα προήλθε από πηγή μανδύα με βασαλτική σύσταση και πιθανότατα που κρυσταλλώθηκαν σε υψηλά επίπεδα στον φλοιό στα 460-480 Ma. Η μαγματική κλασματοποίηση παρήγαγε υπολειμματικά υγρά εξαιρετικά εμπλουτισμένα σε φθόριο και άλλα υποκατάστατα, τα οποία περιπλέκουν τις REE. Το αυξημένο φθόριο, CO₂ και η περιεκτικότητα σε θειούχα του συστήματος Galiñeiro, μαζί με τις διαφορετικές φάσεις του Ερκήνιου μεταμορφισμού, προκάλεσε επεισοδιακή μετακίνηση, που αντανakλάται από τις αντίστοιχες ηλικίες ζirkονίου U -Pb στα 370 και 310 Ma, και στα γεωχημικά χαρακτηριστικά ($Zr/Hf > 100$, αυξημένα επίπεδα Be, Th και HREE) ορισμένων δειγμάτων (Montero and Castañón 1998).

Τα συγκροτήματα Puerto de la Peña-Cueva de Lobos (PP-CL) και Esquinzo βρίσκονται μέσα σε βασικά ηφαιστειακά πετρώματα της Fuerteventura στα Κανάρια Νησιά. Οι καρμπονατίτες διεισδύουν μέσα στο συγκρότημα και ξεπροβάλλουν σε σχήμα ακανόνιστων φλέβων μερικά εκατοστά ή και μέτρα με πάχος παρόμοιο με αυτά που βρίσκονται κατά μήκος της ακτογραμμής μεταξύ Punta O de Nao και Caleta Mansa (PP-CL). Η χημική ανάλυση που έχει πραγματοποιηθεί σε αντιπροσωπευτικά δείγματα και από τα δύο

συμπλέγματα ανέφερε συγκεντρώσεις Sr, Ba και LREE (Ce, La, Nd και Sm) και σε μικρότερο βαθμό Zr, Y και Y. Μετρήσεις και στους καρμπονατίτες του συγκροτήματος PP-CL τα αποτελέσματα έδειξαν μεταξύ 697 και 7.372 ppm, με θετικές τιμές σε HREE ενώ οι συγκεντρώσεις κατανέμονται με σειρά $Ce > La > Nd > Sm$. Ωστόσο, για τον καθορισμό του οικονομικού-εξορυκτικού δυναμικού των καρμπονατιτών της Fuerteventura είναι αναγκαίο να ληφθούν υπόψη και άλλες εκτιμήσεις, όπως ότι η αξία σε REE αυτών των πετρωμάτων διαφέρουν μεταξύ του ενός και των άλλων, επειδή η κατανομή συγκεκριμένων ορυκτών REE (ειδικότερα: αλλανίτης, πυρόχλωρο και μοναζίτης) είναι ακανόνιστα. Ορισμένα από αυτά τα σώματα βρίσκονται σε περιοχές που προστατεύονται από το νόμο για τις ακτές και από τον νόμο περί φυσικού περιβάλλοντος στα Κανάρια Νησιά. Έχει επιβεβαιωθεί ότι η πραγματική οικονομική αξία της εξόρυξης των REE των καρμπονατιτών της Fuerteventura έχει χαμηλή κερδοφορία (J. Mangas et al. 1997).

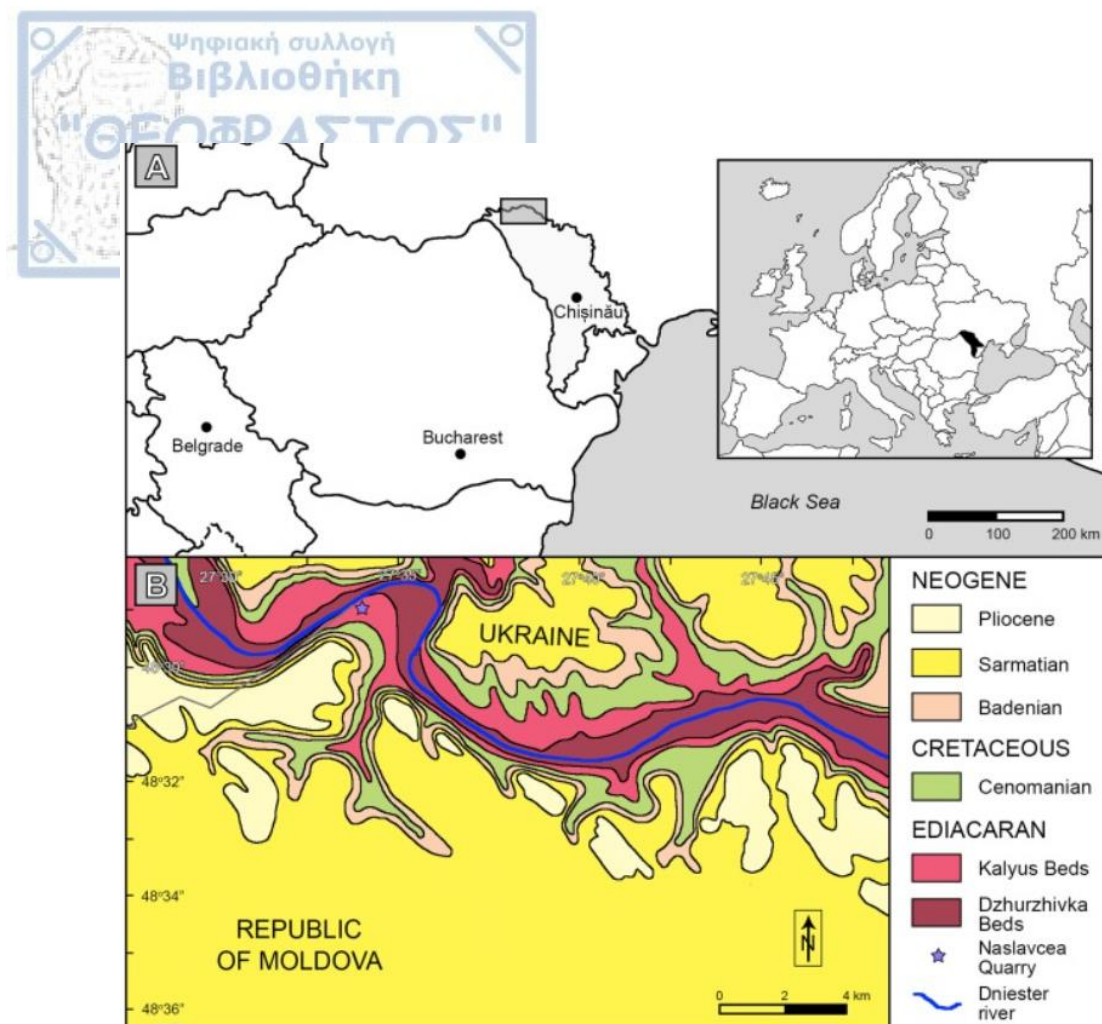
Στη συνέχεια, ακολουθεί η περιοχή της Ανδαλουσίας η οποία είναι μια περιοχή στο νότιο τμήμα της Ισπανίας με μακρά ιστορία εξερεύνησης και εξόρυξης ορυκτών, ιδιαίτερα σε πυρίτη και οξειδία σιδήρου, και αυτή τη στιγμή συνεισφέρει σημαντικά στον παγκόσμιο εφοδιασμό βασικών μετάλλων, κυρίως Cu, Pb και Zn. Ωστόσο, η δυνατότητα για ιχνοστοιχεία τα οποία θεωρούνται κρίσιμα δεν έχει αξιολογηθεί. Η γεωλογία της Ανδαλουσίας είναι σχετικά καλά προικισμένη με μεγάλη ποικιλία κοιτασμάτων ορυκτών και θεωρείται εξαιρετική προοπτική για μια σειρά ορυκτών (García-Cortés 2011). Οι περιοχές με προοπτικές για πόρους REE εντοπίζονται τοπικά στο συγκρότημα Santa Olalla Igneous, όπου υπάρχει δυνατότητα σχηματισμού κοιτασμάτων REE, συμπεριλαμβανομένων μεταλλευμάτων REE προσροφημένων ιόντων, υπολειμματικών πρωτογενών ή/και δευτερογενών ορυκτών REE που φέρουν καλά ανεπτυγμένο προφίλ σε πετρώματα τοναλίτη. Οι γρανοδιορίτες του Los Pedroches και το πλουτωνικό - ηφαιστειακό συγκρότημα Villaviciosa de Córdoba-La Coronada που μπορούν επίσης να αντιπροσωπεύουν ενδιαφέρουσες μελλοντικές προοπτικές για μέταλλα υψηλής τεχνολογίας και θα πρέπει να διερευνηθούν σε πιο λεπτομερή κλίμακα (Fernández – Caliani et al. 2020). Το ηφαιστειακό σύμπλεγμα El Hoyazo ηλικίας Νεογενούς είναι πολύ πλούσιο σε γρανάτες. Τα στρώματα πλούσια σε γρανάτη μέσα στο κοίτασμα μπορούν να έχουν πάχος έως 50 εκατοστά και να περιέχουν έως και 50 % γρανάτη κατ' όγκο. Μοναζίτης και ξενότιμο εμφανίζονται ως εγκλείσματα εντός του γρανάτη (Martínez-Frías et al. 2004) αλλά δεν έχει γίνει εκτίμηση του πόρου των μοναζιτών (EuRare 2017).

Τέλος, στον χώρο της Πορτογαλίας σημαντικοί εμπλουτισμοί REE συνδέονται με ραδιενεργούς χαλαζίτες πλούσιους σε βαρέα ορυκτά. Οι χαλαζίτες Vale de Cavalos βρίσκονται σε μια ακολουθία Ορδοβίσιων πετρωμάτων όπως μετα-πηλίτες που ξεπροβάλλουν στη περιοχή Portalegre. Οι χαλαζίτες περιέχουν άφθονο ζirkόνιο και ρουτίλιο, και λιγότερο ιλμενίτη, τιτανίτη, μαγνητίτη, γραφίτη και σκούρο μοναζίτη (Inverno et al. 1998). Τοπικά, οι συνολικές συγκεντρώσεις REE (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu + Sc και Y) στους πιο εμπλουτισμένους χαλαζίτες είναι της τάξης του 0,65 %κ.β. Μια εκτίμηση πόρων έδειξε αποθέματα 2,4 εκατομμυρίων τόνων, με μέση συνολική βαθμολογία REE 0,46 %κατά βάρος (Inverno et al. 1998). Το κατα πόσο όμως μια εκμετάλλευση θα είναι κερδοφόρα δεν έχει εκτιμηθεί ακόμα τεκμηριωμένα (EuRare 2017).

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ: Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.1. με τις μεταλλογενετικές ζώνες, διακρίνεται και μια μέσα στη χώρα της Γερμανίας. Από τις προηγούμενες έρευνες έχει γίνει αντιληπτό ότι τα εδάφη που αναπτύσσονται σε πετρώματα ηφαιστειακής προέλευσης παρουσιάζουν το υψηλότερο περιεχόμενο REE, αυτό ισχύει και στη Γερμανία. Διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το κλίμα, η βλάστηση και οι οργανισμοί προκαλούν διαφορετική ανάπτυξη του εδάφους. Αυτές οι διαδικασίες τροποποιούν την κατανομή των REE εντός των προφίλ του εδάφους ανάλογα με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Σε γενικές γραμμές, τα περιεχόμενα REE σχετίζονται θετικά με αυτά. Επομένως, οι ιδιότητες του εδάφους θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν απαιτούνται προβλέψεις για τη δυναμική απελευθέρωσης REE και την κινητοποίηση τους. Ωστόσο, αυτές οι διαδικασίες είναι πολύπλοκες και, εν κατακλείδι, απαιτείται περισσότερη γνώση για την κατανόηση των γεωχημικών αλληλεπιδράσεων και της συμπεριφοράς των REE για επαρκή εκτίμηση κινδύνου. Νέες γνώσεις στη δυναμική της REE και τους βασικούς μηχανισμούς που επηρεάζουν την κινητοποίηση της REE θα μπορούσαν να αποκτηθούν με ένα πείραμα υπό προκαθορισμένες συνθήκες οξειδοαναγωγής (Mihajlovic et al. 2017). Οι διακυμάνσεις της περιεκτικότητας σε νερό του εδάφους ή της υγρασίας του εδάφους αλλάζουν τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν το pH. Αυτό είναι υψίστης σημασίας αφού οι όξινες συνθήκες αυξάνουν την κινητοποίηση των ΑΠΕ. Κατά συνέπεια, η απελευθέρωση REE ενισχύθηκε υπό οξειδωτικές και όξινες συνθήκες σε αυτό το πείραμα. Στο μέλλον, συνιστάται η επαλήθευση των αποτελεσμάτων σε περαιτέρω προφίλ εδάφους. Τα υγρά υγρά εδάφη και τα εδάφη με υψηλότερο περιεχόμενο REE θα πρέπει να λάβουν ιδιαίτερη προσοχή. Οι μελλοντικές μελέτες θα πρέπει να

διευκρινίσουν περαιτέρω τον ειδικό ρόλο των μεταβαλλόμενων συνθηκών οξειδοαναγωγής και των παραγόντων που ελέγχουν τη δυναμική απελευθέρωσης REE σε διαφορετικά μέρη σε όλο τον κόσμο. Οι μηχανισμοί βιοδιαθεσιμότητας και μεταφοράς σε φυτά και άλλους οργανισμούς θα πρέπει επίσης να προσδιοριστούν και να διευκρινιστούν. Επίσης, θα ήταν επιθυμητό να συμπεριληφθούν οι REE σε προγράμματα παρακολούθησης του εδάφους, προκειμένου να εντοπιστούν έγκαιρες επιβλαβείς αλλαγές στις συγκεντρώσεις τους και να αποφευχθούν περιβαλλοντικά προβλήματα (Mihajlovic and Rinklebe 2018).

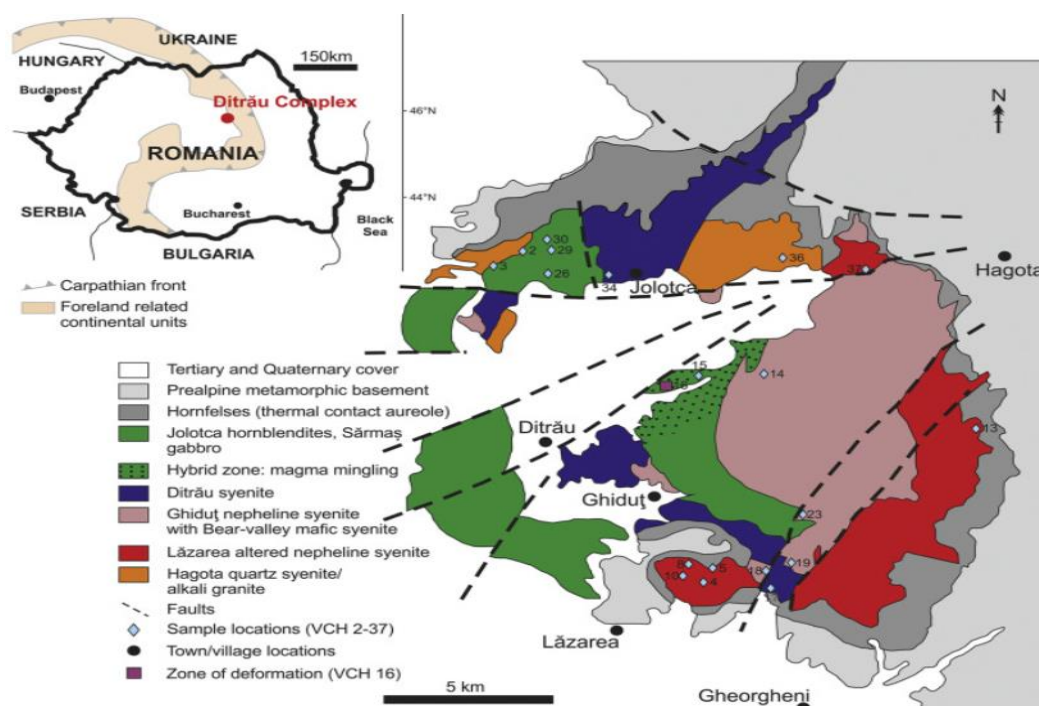
ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΥΠΟΛΟΙΠΗ ΕΥΡΩΠΗ: Τα στρώματα Kalyus του όπου εμφανίζονται στο βορειοανατολικό τμήμα της Δημοκρατίας της Μολδαβίας κυριαρχούνται από μαύρους αργιλίτες και ασβεστολιθικά πετρώματα. Τέσσερις λιθολογικές ομάδες εξετάστηκαν σε σχέση με τα REE και τη γεωχημεία των κύριων και ιχνοστοιχείων: φωσφορίτες, εμπλουτισμένοι αργιλίτες, καθαροί αργιλίτες και ανθρακικά. Οι ομάδες φωσφοριτών και εμπλουτισμένων αργιλιτών στα στρώματα Kalyus παρουσιάζουν υψηλό εμπλουτισμό REE συγκρίσιμο με εκείνους άλλων γνωστών παγκόσμιων κοιτασμάτων φωσφορίτη. Το συνολικό περιεχόμενό τους σε REE είναι υψηλό (793–1735 ppm) και έχουν οικονομικό ενδιαφέρον. Αυτά τα αποτελέσματα παρέχουν πληροφορίες για την παγκόσμια εξερεύνηση σε REE και μπορεί να έχουν επιπτώσεις στην καλύτερη κατανόηση των περιβαλλοντικών κοιτασμάτων κατά τη διάρκεια του Ediacaran. Η έρευνα μελέτης εστιάζει στο νοτιοδυτικό τμήμα της πλατφόρμας της Ανατολικής Ευρώπης, εντός της Μολδαβίας (Σχ. 3.11.). Η περιοχή του ποταμού Δνείστερου, η οποία εκτείνεται τόσο στην Ουκρανία όσο και στη Δημοκρατία της Μολδαβίας, αποτελεί μία από τις σημαντικές πανίδες Ediacaran μακρο-απολιθωμάτων στον κόσμο (Palij et al. 1979, Gnilovskaya et al. 1988, Fedonkin et al. 2007).



Σχ. 3.11. Α. Η περιοχή που μελετήθηκε Β. Γεωλογικός χάρτης του βορειοανατολικού τμήματος της της Μολδαβίας που περιλαμβάνει τη θέση του λατομείου Naslavcea (Bukatchuk et al. 1988).

Το συνολικό περιεχόμενο REE των στρωμάτων Kaylus είναι υψηλό (793–1735 ppm) με έναν ιδιαίτερο εμπλουτισμό του MREE και θα μπορούσε να έχει δυνητικό οικονομικό ενδιαφέρον (Velikanov et al. 1983). Σε σύγκριση με τους άλλους σχηματισμούς της Ediacaran, τα στρώματα Kalyus παρουσιάζουν έχουν σταθερό γενικό πάχος 20-45 μ. (Velikanov et al. 1983). Δύο τύποι σχεδίων REE έχουν διακριθεί στα στρώματα Ediacaran Kalyus στο νοτιοδυτικό τμήμα της Ανατολικής Ευρωπαϊκής Πλατφόρμα. Υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων φωσφόρου και REE στις εμπλουτισμένες ομάδες αργιλίτη και φωσφορίτη. Επίσης, απαιτούνται πρόσθετες έρευνες για να καθοριστούν ορισμένες οικονομικά εφικτές περιοχές για εκμετάλλευση open-pit. Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι REE συγκεντρώσεις φωσφοριτών και εμπλουτισμένων ομάδων αργιλίτη (793-1735 ppm) είναι υψηλές. Παρόλο που το πέτρωμα ξενιστής έχει χαμηλότερα περιεχόμενα REE (198–296 ppm), θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι μια διαδικασία ανοικτής υπαίθριας εκμετάλλευσης ολόκληρης της ενότητας μπορεί να είναι οικονομικά εφικτή (Francovschia et al. 2020).

Το πυριγενές συγκρότημα Ditrău (βορειοανατολική Ρουμανία) είναι μια μεσοζωική αλκαλική διείσδυση με 19 χλμ διάμετρο, με εμπλουτισμό REE σε νιόβιο και μολυβδαίνιο. Έχει τη δυνατότητα να συμβάλει σε μια ασφαλή και βιώσιμη ευρωπαϊκή βιομηχανία εξόρυξης REE, εξασφαλίζοντας ασφάλεια εφοδιασμού για αυτά τα κρίσιμα μέταλλα. Το συγκρότημα Ditrău διείσδυσε στα μέσα του Τριαδικού, κατά τη διάρκεια εκτεταμένης δραστηριότητας που σχετίζεται με το ρήγμα Tethyan. Το ρήγμα των Άλπεων Tethyan δημιούργησε ελάχιστη μαγματική δραστηριότητα, οπότε το συγκρότημα Ditrău δεν αποτελεί μέρος μιας αναγνωρισμένης αλκαλικής επαρχίας (Francovschia et al. 2020).

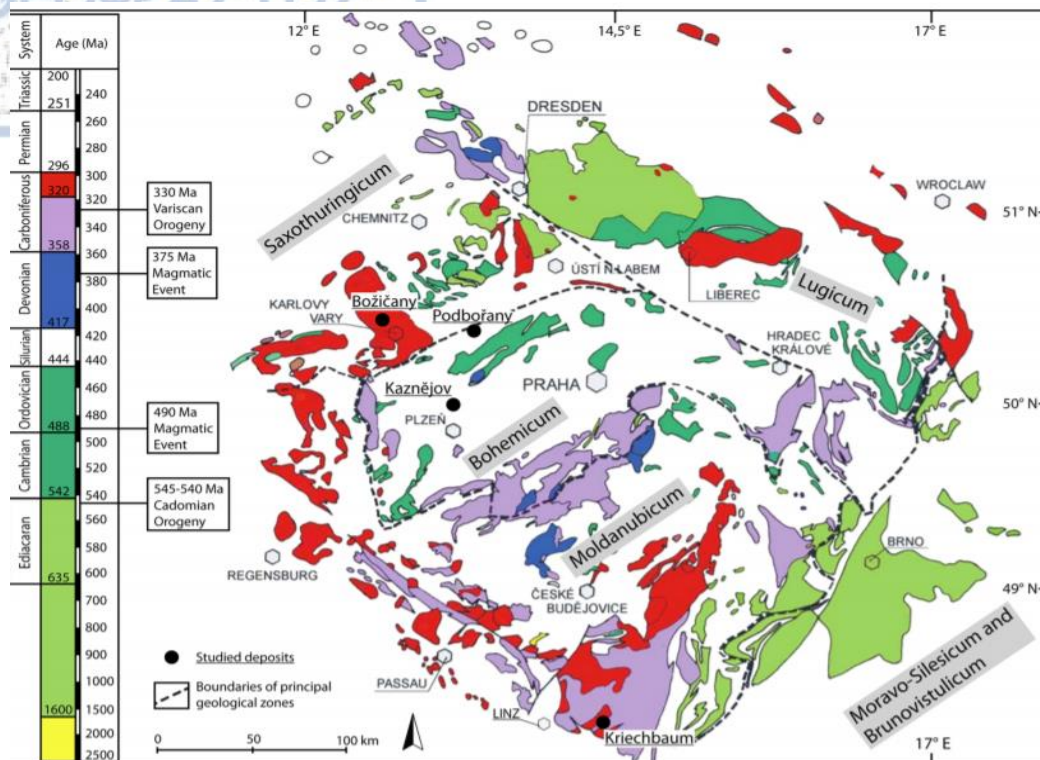


Σχ. 3.12. Προσαρμοσμένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής από τους Kräutner και Bindea (1998).

Η κλασματική κρυστάλλωση στον θάλαμο του μάγματος παρήγαγε πολύ εξελιγμένους νεφελινικούς συνηίτες, αλλά τα REE συμπεριφέρθηκαν συμβατά σε πρώιμο στάδιο εντός του τήγματος κρυστάλλωσης και κατά προτίμηση ενσωματώθηκε σε τιτανίτη και απατίτη. Ακολούθως, μαφικές φλέβες παρείχαν αγωγούς για την προς τα πάνω μετανάστευση ποτασικών-ρευστών τα οποία έπλυναν τα REE. Αυτά τα υγρά έφτασαν στη ζώνη οροφής του συγκροτήματος, προκαλώντας τη διάσπαση του νεφελίνης σε ψευδομορφές πλούσιες σε K και την εναπόθεση υδροθερμικών ορυκτών, όπως το ζirkόνιο και το πυρόχλωρο. Η ζώνη οροφής δεν παρουσιάζει σημαντική μεταλλοποίηση του REE. Η μεταλλοποίηση των REE φιλοξενείται σε φλέβες πλούσιες σε ανθρακικά που διασχίζουν το

σύμπλεγμα και είναι γνωστές ως περιοχές Jolotca και Belcina. Θεωρούμε ότι οι μεταλλοποιημένες φλέβες της Jolotca και της Belcina σχετίζονται με την ίδια πηγή REE. Η ρευστή πηγή θα μπορούσε να είναι ένας καρμπονατίτης τοποθετημένος κάτω από το σύμπλεγμα (Verhulst et al. 2000), αλλά απαιτείται περαιτέρω εργασία για την απόδειξη μιας καρμπονατιτικής προέλευσης (Honour et al. 2018).

Τέσσερα κοιτάσματα καολίνη στον ορεινό όγκο Bohemian μελετήθηκαν προκειμένου να εκτιμηθεί η πιθανότητα ανάκτησης REE ως υποπροϊόντα από το υπόλειμμα μετά από εκχύλιση και διύλιση του ακατέργαστου καολίνη. Η συμπεριφορά του REE + Y κατά τη διάρκεια της καολινίωσης βρέθηκε να είναι σε μεγάλο βαθμό ορυκτολογικά πριν από την αλλοίωση. Στα παραδείγματα μελετήθηκαν οι κοιτάσματα από γρανίτη του Kriechbaum (Αυστρία) και Božičany και τα κοιτάσματα του Kaznějov και Podbořany (όλη η Τσεχία). Τα REE + Y φιλοξενούνται κυρίως από μοναζίτη, το οποίο δεν έχει επηρεαστεί από τη καολινίωση. Το συνολικό περιεχόμενο REE + Y μεταβάλλεται από το πόσο τα πετρώματα έχουν καολινιωθεί από τη γένεση τους. Ενώ η προσρόφηση ιόντων παίζει δευτερεύον ρόλο στη συγκέντρωση του REE + Y στα μελετημένα καολινισμένα πετρώματα, η επεξεργασία του ακατέργαστου καολίνη οδηγεί σε υπολείμματα που εμπλουτίζονται σε REE + Y με συντελεστή έως 40. Ως πρώτη ύλη μπορεί να αποδώσει περιεκτικότητα REE + Y τόσο πολύ όσο 0,77% κ.β αν και αυτή η τιμή στη συνολική χωρητικότητα του (REE + Y) στα εμπλουτισμένα υπολείμματα δεν μπορούν να θεωρηθούν επαρκή για μια πιθανή οικονομική εξαγωγή REE + Y ως υποπροϊόν (Holm et al. 2014).

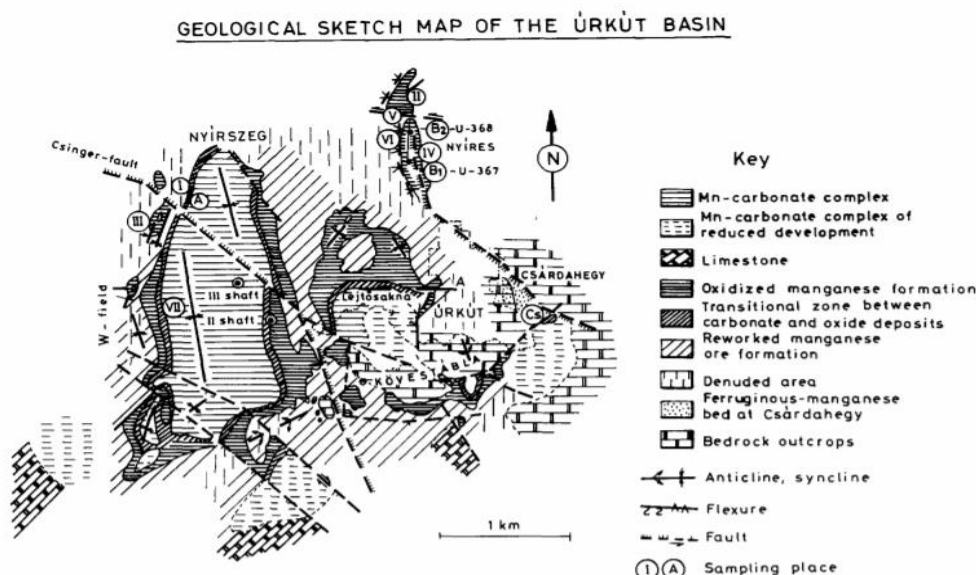


Σχ. 3.13. Κατανομή των μεγάλων πλουτωνικών σωμάτων ορθογενέσιου του Bohemian ορεινού όγκου όπως και τη θέση των κοιτασμάτων καολίνη για REE (Klomínský et al. 2010).

Ανάλογα με τον τρόπο εξαγωγής των ορυκτών REE + Y, και των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση του ακατέργαστου καολίνης, βαρέων ή/και μαγνητικών υπολειμμάτων ορυκτών που παράγονται σε διάφορα στάδια μπορεί να εμπλουτιστούν σημαντικά σε REE + Y. Υπολειμματικό υλικό που παράγεται από το κοίτασμα Kriechbaum, για παράδειγμα, περιέχει συγκεντρώσεις REE + Y από 0,49 και 0,77% κ.β. εντός των υπολειμμάτων μετά από επεξεργασία και μαγνητικού διαχωρισμού. Αυτή η συγκέντρωση συγκρίνεται ευνοϊκά με εκείνες πολλών τρεχόντων έργων με χαμηλή περιεκτικότητα σε REE (Castor and Hedrick 2006). Λαμβάνοντας την απόθεση Kriechbaum ως παράδειγμα, το συνολικό υπόλειμμα που εμπλουτίζεται σε (REE+Y) δεν υπερβαίνει περίπου τους 2 τόνους ετησίως. Μια τέτοια χωρητικότητα των μόνο 16 κιλών συνολικού REE + Y που θα μπορούσε να εξάγεται υπό ιδανικές συνθήκες, είναι μια ποσότητα που είναι πολύ χαμηλή για να έχει οποιαδήποτε οικονομική σημασία. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η παρουσία ραδιενεργών στοιχείων (Th) σε πολλά από τα δυνητικά ορυκτά REE + Y στις περιπτώσεις που μελετήθηκαν όπως για παράδειγμα ο μοναζίτης (Cherniak and Pyle 2008). Συνολικά, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο καολίνης που μελετήθηκε στις τέσσερις θέσεις δεν θα είναι σε θέση να παράγει οικονομικό REE + Y ως υποπροϊόν. Κατ'αναλογία, προβλέπεται ότι σε

άλλες παρόμοιες κοιτάσματα καολίνη στον κόσμο, δεν θα υπάρχει οικονομική παραγωγή REE + Y εφικτή στο άμεσο μέλλον (Holm et al. 2014).

Επόμενη Ευρωπαϊκή χώρα στη λίστα είναι η Ουγγαρία. Το αποθέματα μαγγανίου του IJrkfit (βουνά Bakony, Transdanubia,) είναι γεωλογικά καλά μελετημένο (Cseh-Nemeth et al., 1980; Szabo and Grasselly, 1980). Ωστόσο, λεπτομερείς γεωχημικές μελέτες των οξειδωμένων μεταλλευμάτων εξακολουθούν να λείπουν. Το Ουγγρικό Γεωλογικό Ινστιτούτο και το Κεντρικό Γεωλογικό Γραφείο της χώρας είχε χορηγήσει ορυκτολογικές και γεωχημικές έρευνες που μελέτησαν την απόθεση μεταλλεύματος μαγγανίου του IJrkfit σε μια προσπάθεια για να διευκρινίσει τις συνθήκες σχηματισμού του. Υπάρχουν διαφορετικές υποθέσεις σχετικά με την προέλευση της κατάθεσης (Cseh-Ndmeth et al. 1980). Θεωρήθηκε ότι το κοίτασμα έχει απλή ιζηματογενή προέλευση. Νεότερη έρευνα, (Szabo et al. 1981) πρότεινε ότι δρούσαν ρήγματα σε βάθος ως κανάλια που φέρνουν ποσότητες Mn από το βάθος. Μια λεπτομερής γεωχημική έρευνα των μεταλλευμάτων και των σχετικών πετρωμάτων από τα διαφορετικά μεταλλευτικά πεδία σε αυτήν την περιοχή θα πρέπει συμβάλλουν στην καλύτερη κατανόηση της προέλευσης του κοιτάσματος μαγγανίου. Οι νεότερες εργασίες παρουσιάζουν δεδομένα για την αφθονία REE στη περιοχή (Graselly and Panto 1988).



Σχ. 3.14. Γεωλογικός χάρτης σκίτσου της λεκάνης που δηλώνει τα πεδία εξόρυξης και τις θέσεις δειγματοληψίας (Graselly and Panto 1988).

Συνολικά αναλύθηκαν 109 δείγματα. όπου τα ιχνοστοιχεία, συμπεριλαμβανομένου των REE προσδιορίστηκαν κυρίως με ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων που

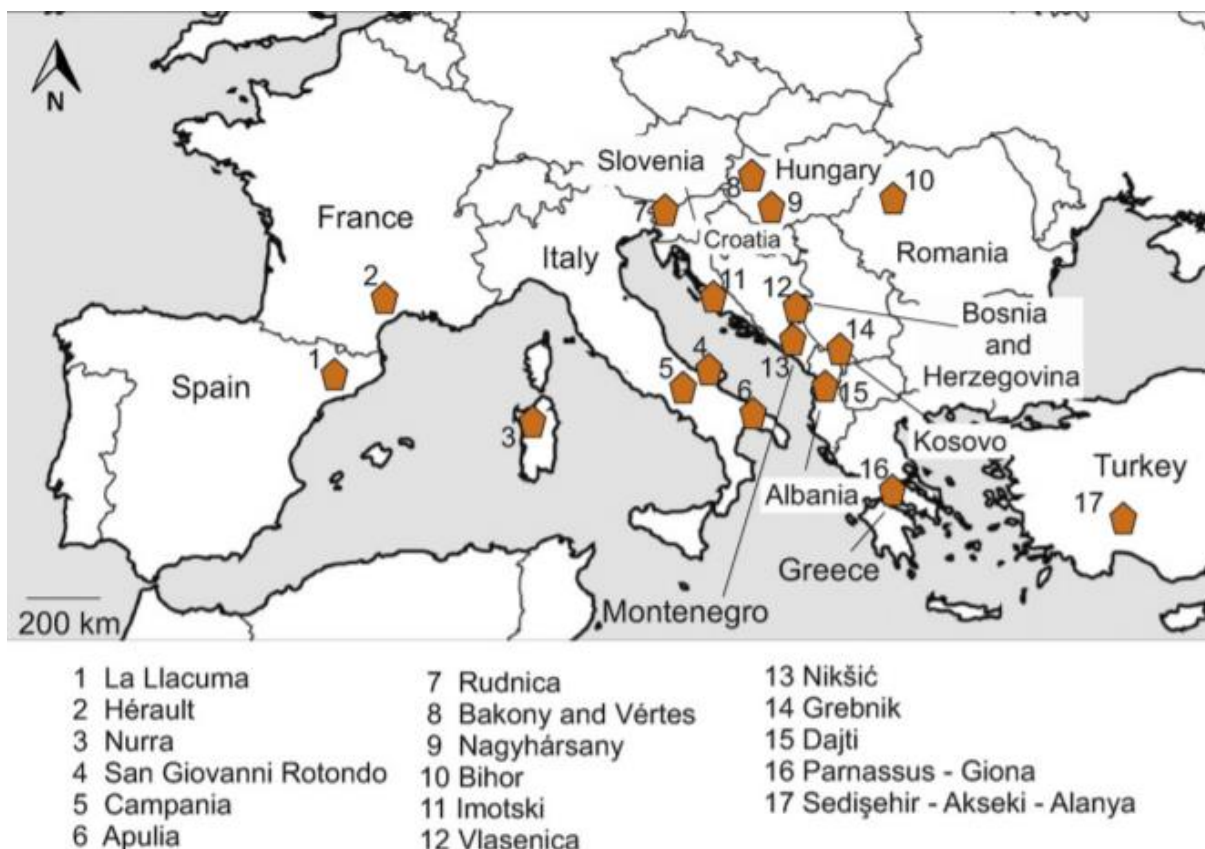
πραγματοποιήθηκε στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο της Βουδαπέστης από τον αναλυτή J. Bdrcezi και εν μέρει με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Τα REE είναι πιο εμπλουτισμένα σε άργιλο. Τα αργιλικά δείγματα των οξειδωμένων σχηματισμών έχουν διπλάσιο περιεχόμενο REE από τα ανθρακικά δείγματα. Αυτό το γεγονός επισημαίνει το ρόλο των διαδικασιών οξείδωσης (επίσης ως προσρόφηση στους αργίλους) στη συγκέντρωση του REE. Επίσης, το $Ce/Ce \times$ κυμαίνεται μεταξύ 1,6 - 1,8 και το $Eu/Eu \times$ κυμαίνεται μεταξύ 0,3 - 0,5. Η θετική ανωμαλία Ce και η εξαιρετικά αρνητική Eu ανωμαλία καθώς και η αναλογία Ce/La μεταξύ 2,5 - 3,2, επισημαίνουν μια τρομερή συμβολή του REE. Τελικά, έρευνες απέδειξαν πως οι αργίλοι είναι οικονομικά ασήμαντοι από την άποψη της μεταλλοποίησης της Mn. Ωστόσο, μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις συνθήκες σχηματισμού του γεωλογικού περιβάλλοντα του Mn.

Καθαρά για επιστημονική έρευνα και όχι για φιλόδοξα σχέδια, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες στον χώρο της Σερβίας. Οι έρευνες αυτές αφορούσαν αποκλειστικά τον χώρο της υδρογεωλογίας. Εμφιαλωμένα μεταλλικά νερά και πηγές από τη Σερβία αναλύθηκαν για 16 ανόργανες χημικές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένων των λανθανιδών και του υτρίου που ανήκουν στην ομάδα των λεγόμενων στοιχείων σπάνιας γης (REE). Οι συγκεντρώσεις REE στα δείγματα εμφιαλωμένου νερού κυμαίνονταν σε ένα ευρύ φάσμα, από 5,39 έως 1585,82 ng/L. Οι συνολικές συγκεντρώσεις στα δείγματα εμφιαλωμένου νερού υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη την ταξινόμηση των λανθανιδών σε βαριά (HREE) και ελαφριά (LREE), με προσθήκη υτρίου στην ομάδα HREE. Οι συγκεντρώσεις LREE κυμάνθηκαν από 3,62 έως 1449,63 ng/L, ενώ αυτές του HREE ήταν από 0 έως 136,19 ng/L. Τα πρότυπα REE στα υπόγεια ύδατα έδειξαν εμπλουτισμό σε LREE και HREE. Υδροφόροι ορίζοντες που αναπτύχθηκαν σε γρανίτες αλλά και σε μεταμορφωμένα, ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν ευνοϊκά περιβάλλοντα για το HREE στα υπόγεια ύδατα, επιβεβαιωμένα από την εμφάνιση HREE σε εμφιαλωμένα δείγματα νερού. Τα δείγματα εμφιαλωμένου νερού παρουσίασαν σε μεγάλο βαθμό αρνητική ανωμαλία Ce και σχεδόν όλα τα δείγματα έδειξαν θετική ανωμαλία Eu (Papić and Durovic 2013).

Στα σύνορα με τον Ελληνικό χώρο και συγκεκριμένα στη Νοτιοδυτική Βουλγαρία βρίσκεται η λεκάνη άνθρακα Pirin. Το υπόβαθρο αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα - αμφιβολίτες, γνεύσιους και σχιστόλιθους. Ο κύριος άνθρακας έχει πάχος έως 30 μ. και περιέχει 3 έως 4 αργιλώδεις- αμμώδεις διαστρωματώσεις, και επικαλύπτονται από σχιστόλιθους πάχους 15-16 m. Τα κοιτάσματα άνθρακα είναι Μέσης - Ολιγοκαινικής ηλικίας. Το κύριο χαρακτηριστικό της γεωχημείας REE στο κοίτασμα Pirin, είναι στη

διαφορά της συμπεριφορά του HREE και LREE. Τα λεπτότερα στρώματα άνθρακα εμπλουτίζονται περισσότερο σε Yb, Tb, Eu και Lu παρά στο La, Ce και Sm (Eskenazy 1987). Να σημειωθεί πως η έρευνα για το κοιτάσμα Pirin δεν αναφέρει αν έχει το δυναμικό να εκμεταλλευτεί κάτι το οποίο θα ήταν απίθανο να συμβεί.

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΒΩΞΙΤΩΝ ΓΙΑ REE ΣΤΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ: Όπως προαναφέρθηκε και στην ενότητα για τους τύπους κοιτασμάτων REE ο βωξίτης σχηματίζεται από την έντονη λατεριτική διάβρωση υπολειπόμενων αργίλων, οι οποίοι συσσωρεύονται σε τοπογραφικά χαμηλά στις ηπειρωτικές επιφάνειες. Ο βωξίτης είναι η κύρια πηγή για την παραγωγή αλουμινίου (Al) παγκοσμίως και είναι σχετικά συνηθισμένος στην Ευρώπη, με τα περισσότερα κοιτάσματα να είναι γνωστά στις περισσότερες χώρες της Μεσογείου και η εκμετάλλευση ορισμένων από αυτών συμβαίνει εδώ και πολλά χρόνια.



Σχ. 4.1. Χάρτης των κοιτασμάτων βωξίτη στην περιοχή της Μεσογείου (Deady et al. 2014).

REE σε βωξίτες έχουν καταγραφεί και μελετηθεί όταν οι πρώτοι μελετητές την δεκαετία του 1970 εντόπισαν ορυκτά που εμφανίζονταν σε χαμηλότερα στρώματα βωξίτη στη περιοχή San Giovanni Rotondo στην Ιταλία (Bárdossy and Pantó 1973). Από τότε, έχουν γίνει πολλές

έρευνες για τη διαδικασία εξαγωγής REE, Y και Sc. Τα κοιτάσματα βωξίτη εμφανίζονται κατά μήκος της βόρειας ακτής της Μεσογείου (Σχ. 4.1.), από την Ισπανία μέχρι και την Τουρκία, που περιλαμβάνει τμήματα της νότιας Γαλλίας, Ουγγαρίας, Ιταλίας, Ελλάδας και Βαλκάνιων. Η πλειοψηφία των βωξιτών, οι οποίοι σχηματίστηκαν κάτω από έντονες λατεριτικές συνθήκες εξορύσσονται για αλουμίνιο και από την επεξεργασία βωξίτη πιθανώς να εντοπίσουν πόρους REE (Deady et al. 2014). Μια μελέτη περιέγραψε την ύπαρξη ορυκτών που φέρουν REE μέσα σε καρστικούς βωξίτες του San Giovanni Rotondo, στην Ιταλία (Bárdossy and Panto 1973). Τα REE που περιέχονται στους βωξίτες περνάνε μέσα από απορρίμματα κόκκινης λάσπης και αντιπροσωπεύουν μια χαμηλής ποιότητας αλλά δυνητικά μεγάλης δυναμικότητας για αποθέματα REE στην Ευρώπη (Deady et al. 2014).

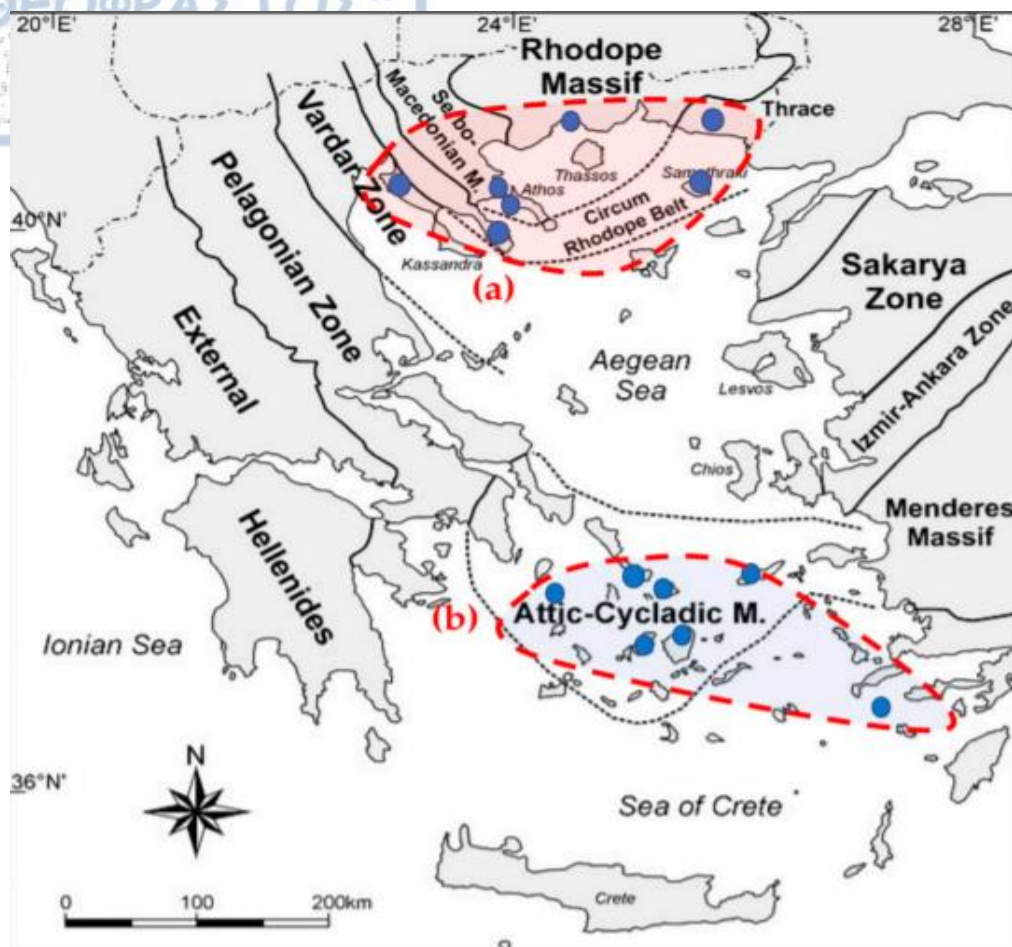
Από τα κοιτάσματα που υπάρχουν στη Μεσόγειο, τα κοιτάσματα της Ελλάδας έχουν την μεγαλύτερη οικονομική σημασία, όμως και άλλα σημαντικά κοιτάσματα εντοπίζονται στη Τουρκία, τη Βοσνία Ερζεγοβίνη, το Μαυροβούνιο και το Κοσσυφοπέδιο. Οι μέσες συγκεντρώσεις REE έως 1320 ppm (Nikšić, Μαυροβούνιο) και 1450 ppm (Grebnić, Κοσσυφοπέδιο) έχουν καταγραφεί στους βωξίτες τους (Maksimović and Pantó 1996). Αν μπορούσαν να αναπτυχθούν κάτω από τις κατάλληλες προϋποθέσεις επεξεργασίας, τότε θα μπορούσαν να αντιπροσωπεύσουν σημαντικούς πόρους REE στην Ε.Ε, όπου εξάγονται και 3,8 Mt βωξίτη ετησίως (EuRare 2017). Όπου υπάρχουν επαρκείς REE εντός του βωξίτη, έχει παρουσιάσει πιο έντονα φαινόμενα βωξιτοποίησης. Προκειμένου να αναπτυχθούν ορυκτά REE, η αρχική συγκέντρωση REE που απορροφάται στην άργιλο πρέπει να είναι μεγαλύτερη από περίπου 1000 ppm. Εάν η αρχική συγκέντρωση δεν φτάσει σε αυτό το όριο, τα ορυκτά REE είναι απίθανο να σχηματιστούν. Σε περιπτώσεις στις οποίες οι βωξίτες έχουν διαταραχθεί έντονα κατά τον σχηματισμό REE μπορεί να χαθούν από το σύστημα, όπως στις κοιτάσματα καρστικού βωξίτη στην Υπερδουνουβιανή Κεντρική οροσειρά στην Ουγγαρία.

Στην Ουγγαρία οι αναφερόμενες συγκεντρώσεις REE διαφέρουν πολύ καθώς κυμαίνονται από 81.000- 10.000 ppm (Deady et al. 2014). Η κατανόηση της ορυκτολογίας και των φυσικών διαδικασιών εμπλουτισμού REE στους βωξίτες είναι ζωτικής σημασίας για την αξιολόγηση των πιθανών αποθεμάτων REE σε βωξίτες και σε κόκκινες λάσπες στην Ευρώπη. Ωστόσο, υπάρχουν περιστατικά τα οποία είναι πιο εμπλουτισμένα κάποια REE, όπως για παράδειγμα στο Niksic στο Μαυροβούνιο, το οποίο φιλοξενεί τον υδροξυμπασνταζίτη (Nd) ως το κυρίαρχο ορυκτό REE. Τα υπάρχοντα αποθέματα κόκκινων λασπών θα μπορούσαν να αντιπροσωπεύουν μια βιώσιμη πηγή REE για την Ευρώπη, καθώς δεν είναι πρόσθετη εξόρυξη. Οι ποσότητες REE που περιέχονται σε κόκκινες λάσπες

φαίνεται να είναι χαμηλές με μέσο όρο περίπου στα 900 ppm σε σύγκριση με τα πρωτογενή κοιτάσματα καρμωνατιτών (Mountain Pass και Το Mount Weld έχει περιεκτικότητες περίπου 80.000 ppm σε REE). Ένα υποθετικό σενάριο βασισμένο σε εξόρυξη REE με περιεκτικότητες περίπου 2000 ppm (~ 2800 t περιείχε REE) δείχνει ότι οι κόκκινες λάσπες θα μπορούσαν να αντιπροσωπεύουν ένα 10% της ζήτησης της ΕΕ για REE. Το πιο σημαντικό είναι πως μπορεί να συμβάλλει στη βελτίωση της ασφάλειας του εφοδιασμού σε REE για την ευρωπαϊκή αγορά. Η οικονομική βιωσιμότητα της παραγωγής REE από ευρωπαϊκές κόκκινες λάσπες χρειάζεται προσεκτική αξιολόγηση λόγω της επένδυσης που απαιτείται στην επεξεργασία και εξόρυξη ορυκτών. Περαιτέρω έρευνα επικεντρώθηκε στο καλύτερο χαρακτηρισμό των αποθεμάτων της κόκκινης λάσπης και στην επιλεκτική εξόρυξη βωξιτών εμπλουτισμένων με REE. Απαιτούνται εξελιγμένες τεχνικές ανάκτησης REE από κόκκινες λάσπες για την πλήρη αξιολόγηση αυτών σημαντικούς πόρους (Dedy et al. 2014). Ωστόσο, η διαδικασία συγκέντρωσης REE εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και εξακολουθεί να είναι ελάχιστα κατανοητός μέχρι και σήμερα.

{4} ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ REE ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Τα REE στην Ελλάδα απαντώνται σε διάφορα περιβάλλοντα και βρίσκονται τόσο σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα διαφορετικών ηλικιών. Ο εμπλουτισμός τους σε REE μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: κύριους τύπους, που γενικά σχηματίζονται από πυριγενή και υδροθερμικές διεργασίες και δευτερεύοντες τύπους, στους οποίους το REE συγκεντρώνεται από έναν πρωτογενή εμπλουτισμό μέσω ιζηματογενών διεργασιών και καιρικών συνθηκών. Οι πρωτογενείς τύποι είναι συνήθως φλέβες, στρώματα ενώ οι δευτερεύοντες τύποι μπορεί να περιλαμβάνουν ορίζοντες όπως π.χ. λατερίτες/βωξίτες και ιζήματα στον πυθμένα της θάλασσας. Οι δευτερεύοντες τύποι κοιτασμάτων είναι οι σημαντικές κατηγορίες για το οικονομικό κομμάτι στην Ελλάδα (Eliopoulos et al. 2014). Τις πιο ελπιδοφόρες πηγές REE στην Ελλάδα αποτελούν τα υπεργενετικά κοιτάσματα Al και Ni, δηλαδή στους βωξίτες και στους λατερίτες, όπως και άμμοι με βαρέα ορυκτά που έχουν εντοπιστεί κατά μήκος της παράκτιας περιοχής της ΒΑ Ελλάδας. Δείγματα που πάρθηκαν στις παράκτιες άμμους αποτελούνται κυρίως από μικρούς σε μέγεθος ορυκτούς κρυστάλλους που προέρχονται από βασικά και γρανιτοειδή πετρώματα. Μικροσκοπική ανάλυση έδειξε την παρουσία πυριτικών που φιλοξενούν REE (αλλανίτης, ζirkόνιοιο, θορίτης) και φωσφορικά άλατα (μοναζίτης, ξενότιμο, απατίτης). Χημικές αναλύσεις που διεξήχθησαν με ICP - MS επιβεβαίωσαν αυξημένη συγκέντρωση REE: 46 - 7195 ppm και ιδιαίτερα σε LREE: 40 - 6920 ppm. Έρευνα που πραγματοποιείται αναμένεται να συμβάλει στη μελέτη πετρωμάτων όπως γρανίτες και γρανιτικούς πηγματίτες οι οποίοι υποτίθεται ότι δείχνουν σημαντικό δυναμικό REE (Eliopoulos et al. 2014).

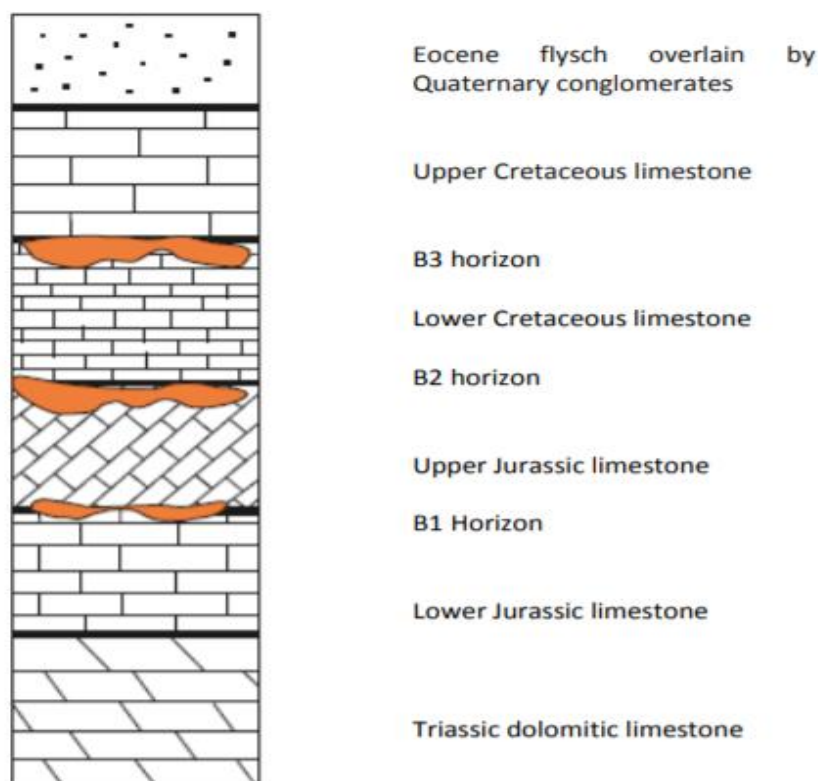


Σχ. 4.1. Γεωγραφικές περιοχές της Ελλάδας της οποίας η άμμος στις παραλίες είναι εμπλουτισμένη με REE (Papadopoulos et al. 2019).

Τα κοιτάσματα καρστικού-βωξίτη της Ελλάδας είναι από τις σημαντικότερες πηγές σε βωξίτη παγκοσμίως (Deady et al. 2014). Ακόμα, η Ελλάδα είναι η μόνη χώρα της Ε.Ε. με εκτεταμένους αλλά χαμηλής περιεκτικότητας νικελιούχους λατερίτες. Οι Ελληνικοί λατερίτες είναι οι μοναδικοί στον κόσμο ως προς το ότι είναι ιζηματογενείς και προέρχονται από μεταφορά και καθίζηση υλικού που και διαμορφώνεται από την επίδραση των καιρικών συνθηκών σε υπερβασικά πετρώματα, σε καρστικούς Τριαδικο-Ιουρασικούς ασβεστόλιθους (Valeton et al. 1987, Eliopoulos and Economou, Eliopoulos 2000). Η μετα-ιζηματογενής ανακατανομή των μετάλλων με αποτέλεσμα τις αλλαγές στην ορυκτολογική σύνθεση του λατερίτη αποδεικνύεται με την παρουσία του ζώνες πλούσιες σε ασβολάνη ($Mn^{4+}(O,OH)_2 \cdot (Co,Ni,Mg,Ca)_x(OH)_{2x} \cdot nH_2O$) και Mn, Co, Ni στα χαμηλότερα σημεία του Αγίου Ιωάννη. Η περιοχή αυτή χαρακτηρίζεται τόσο από Ni όσο και από βωξιτικό λατερίτη με πολύ υψηλές τιμές, μέχρι 6440 ppm σε REE με εμπλουτισμό σε Mn, Ni και Co στο χαμηλότερο τμήμα του λατερίτη. Άλλο σημαντικό κοιτάσμα λατερίτη στην Ελλάδα βρίσκεται στη

Λοκρίδα (Μαρμέικο). Η μεταλλοφορία φιλοξενείται σε Άνω Ιουρασικούς-Κάτω Κρητιδικούς ασβεστόλιθους που περιέχουν μαστναζίτη και μοναζίτη ως μέταλλα που φέρουν REE. Μεταξύ των κύριων παραγόντων που ελέγχουν το περιεχόμενο του REE σε λατερίτες είναι η σύνθεση του πετρώματος που προέρχεται ο λατερίτης, η διάρκεια της λατεριτίωσης ως διαδικασία, το μέγεθος και τη ποσότητα του μεταλλεύματος, η απόσταση μεταφοράς, το pH και οι Eh συνθήκες (Economou et al. 1997).

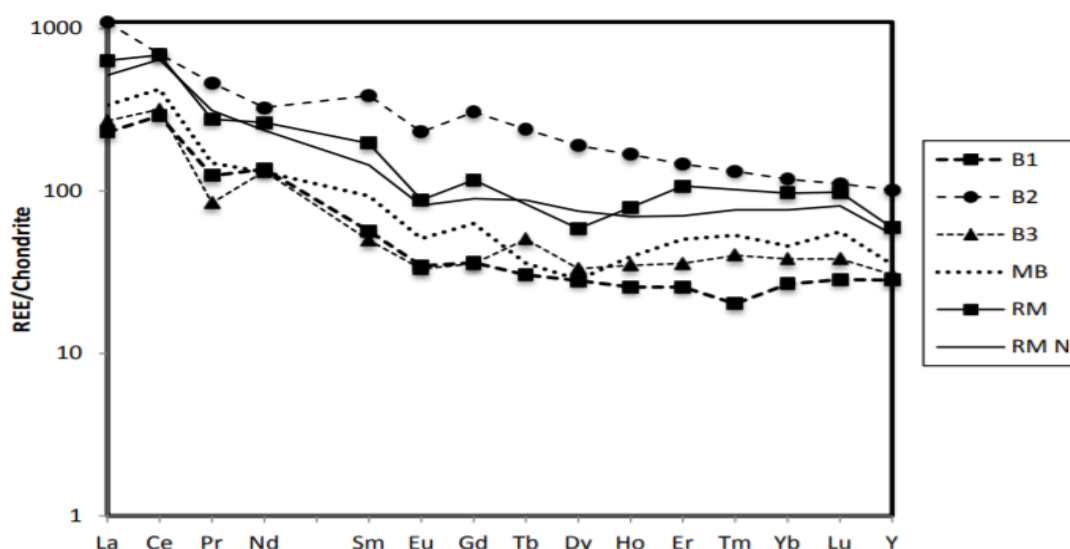
Η γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας χαρακτηρίζεται από σχεδόν συνεχή ιζηματογένεση ανθρακικών πετρωμάτων από το Άνω Τριαδικό έως το Άνω Κρητιδικό. Οι βωξίτες εμφανίζονται σε τρεις κύριους ορίζοντες (B1 B2 B3), (Σχ.4.2.).



Σχ. 4.2. Στρωματογραφική στήλη που δείχνει τους τρεις ορίζοντες βωξίτη (Economou and Eliopoulos 2013).

Οι τιμές REE στους βωξίτες- λατεριτικούς βωξίτες της κεντρικής Ελλάδας κυμαίνονται από 3275 έως 6378 ppm (Tsirampides and Fillipidis 2012) Αν και αυτές οι τιμές από μόνες τους είναι αρκετά σημαντικές, οι τιμές αυτές είναι απίθανο να αντανakλούν τη ποσότητα όλων των κοιτασμάτων βωξίτη στην Ελλάδα. Υψηλές τιμές είναι εξίσου πιθανό να προκύψουν από τη δειγματοληψία των τοπικών περιοχών με εμπλουτισμό REE. Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σε χονδρίτη για μέσες τιμές REE από τους 3 διαφορετικούς βωξιτικούς

ορίζοντες της ζώνης Παρνασσού-Γκιώνας φαίνονται στο Σχ. 4.3. Οι τιμές REE για τους ορίζοντες βωξίτη B2 και B3 εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας δείγματα μικτού μεταλλεύματος στο εργοστάσιο της Αλουμίνιο της Ελλάδας. Τα δεδομένα που συγκεντρώθηκαν για αυτή τη μελέτη υποδεικνύουν μια μέση τιμή ΣREE+Y περίπου στα 500 ppm για τον βωξίτη και στα 900 ppm για τα δείγματα κόκκινης λάσπης. Οι συγκεντρώσεις REE δείχνουν διακύμανση στους τρεις κύριους ορίζοντες, με ένα μείγμα αυτών των οριζόντων να εισέρχεται στη μονάδα επεξεργασίας (Deady et al. 2014). Ο εμπλουτισμός που παρατηρείται στο B2 είναι πιθανό να μην αντανάκλα απαραίτητα ολόκληρο τον ορίζοντα. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων REE απεικονίζει την ανάγκη για μια ισχυρότερη δειγματοληψία που περιλαμβάνει μια πιο προσεκτική συλλογή χαρακτηριστικών δειγμάτων.

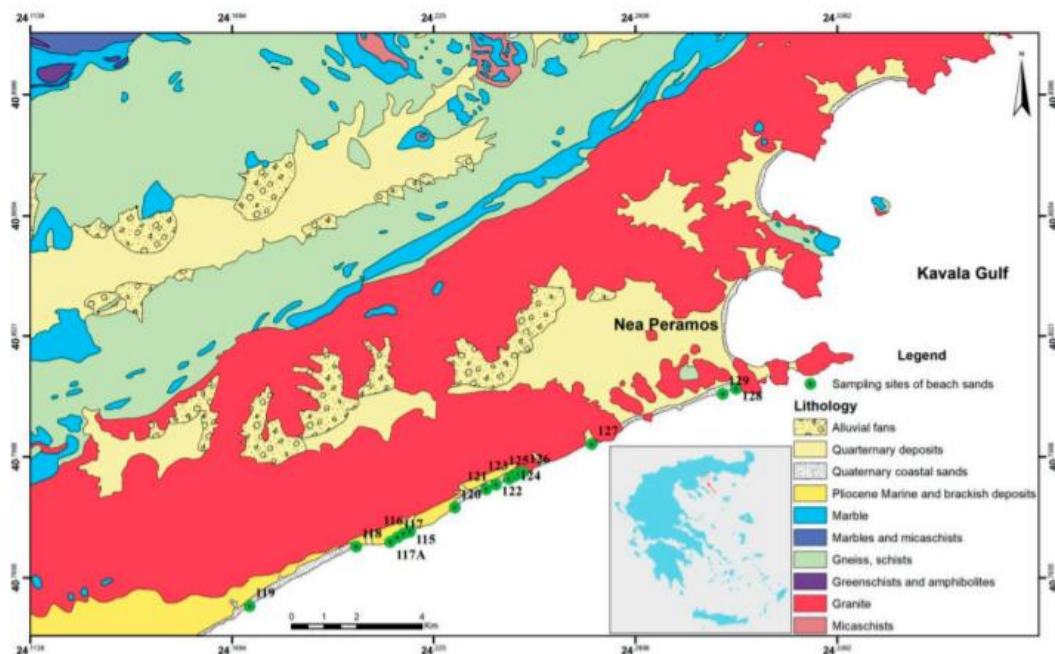


Σχ. 4.3. Οι τιμές REE για καθένα από τους τρεις κύριους ορίζοντες βωξίτη (B1 – B3) και κόκκινη λάσπη (RM) Οι τιμές είναι κανονικοποιημένες σε χονδριτικό πρότυπο (McDonough and Sun, 1995).

Τα κανονικοποιημένα πρότυπα REE των δειγμάτων βωξίτη και των διαλυμάτων τους δείχνουν θετική ανωμαλία Ce και αρνητική ανωμαλία Eu, που φαίνεται να είναι κοινές στους βωξίτες και στις κόκκινες λάσπες του Παρνασσού-Γκιώνας (Ochsenkühn-Petropulu et al. 1994, Laskou and Andreou 2003, Deady et al. 2014). Τα δεδομένα που κανονικοποιήθηκαν με χονδρίτη σε γραφική παράσταση δείχνουν επίσης ένα υψηλότερο ποσοστό LREE το οποίο μπορεί να ξεπλυθεί ευκολότερα σε σύγκριση με τα HREE. Παρ' όλα αυτά, η συνολική ποσότητα REE που ξεπλένεται δεν φθάνει τα 500 ppm της διαλύσιμης REE που απαιτείται για να ικανοποιήσουν τον ορισμό του μεταλλεύματος προσρόφησης ιόντων. Όμως

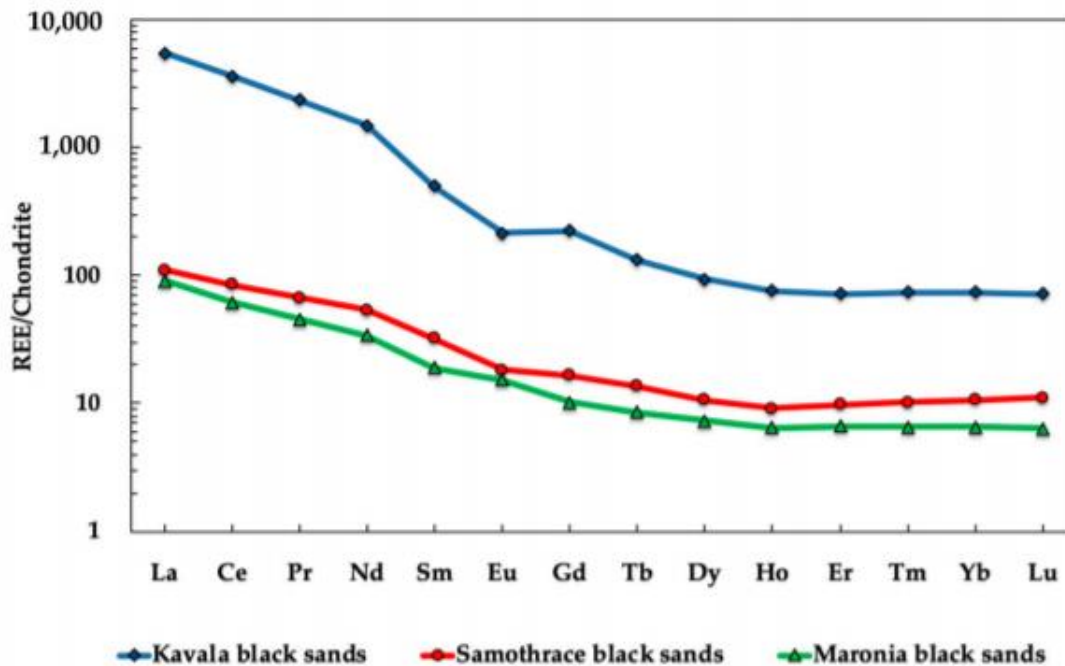
εξακολουθούν να είναι τα πιο σημαντικά κοιτάσματα βωξίτη στην Ελλάδα από οικονομική δυναμική (Mouchos et al. 2017).

Επίσης ποσότητες REE σε μαύρη άμμο βρίσκονται στην περιοχή της Νέα Πέραμου και ευρύτερα στον Στρυμονικό κόλπο στη Βόρεια Ελλάδα. Η περιοχή ανήκει γεωλογικά στην γεωτεκτονική ζώνη της μάζας Ροδόπης που περιέχει μεγάλες ποσότητες μεταμορφωμένων πετρωμάτων όπως μαρμάρων, σχιστολίθων, αμφιβολιτών. Από τα πλουτωνικά πετρώματα, τα συνηθέστερα στη μάζα Ροδόπης είναι οι μονζονίτες και οι γρανοδιορίτες συν μικρότερες ποσότητες γάββρου. Οι χημικές αναλύσεις σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μαύρης άμμου έδειξαν αυξημένες τιμές La (930 ppm), Ce (992 ppm), Nd (318 ppm), Y (55 ppm) και Pr (98 ppm) (Elioropoulos et al. 2014) Οι άμμοι της Νέας Πέραμου, Καβάλας περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις REE που φιλοξενούνται κυρίως σε πυριτικά ορυκτά, όπως ο αλλανίτης. Ωστόσο, το δυναμικό της βόρειας Ελλάδας για εκμετάλλευση REE δεν έχει αξιολογηθεί πλήρως λόγω περιορισμένων δεδομένων γεώτρησης. Ο αλλανίτης είναι το σημαντικότερο ορυκτό για τις LREE, ενώ ο μοναζίτης, το ζirkόνιο και ο θορίτης βρίσκονται σε ίχνη. Ο τιτανίτης εμφανίζει χαμηλή συγκέντρωση σε LREE περίπου <0,1-0,2%. Η αύξηση του περιεχομένου REE σχετίζεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Th στις συγκεντρώσεις άμμου της Νέας Πέραμου (Stouraiti et al. 2020).



Σχ. 4.4. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής δειγματοληψίας της ακτής Νέας Πέραμου, Καβάλα (Stouraiti et al. 2020).

Μικρές ποσότητες φωσφορικών φάσεων (απατίτης) και Ti-οξειδίων (ιλμενίτης) είναι ορυκτά συστατικά προφανούς οικονομικού ενδιαφέροντος στην περιοχή. Οι πιο πρόσφατες μελέτες ασχολούνται με τα χαρακτηριστικά κατανομής των REE και του Th (Papadopoulos et al. 2019). Η άμμος στην ακτογραμμή της Νέας Περάμου στην Καβάλα μελετήθηκε έτσι ώστε να είναι σε θέση να καθορίσει την καλύτερη διαδικασία συγκέντρωσης του μεταλλεύματος. Ραδιενεργά απόβλητα από μια πιθανή λειτουργία επεξεργασίας REE της άμμου Νέας Περάμου θα πρέπει να αντιμετωπιστούν προσεκτικά για να αποτραπεί ο κίνδυνος που ελλοχεύει για το περιβάλλον και για τον άνθρωπο (Stouraiti et al. 2020). Το πλουτωνικό σύμπλεγμα της Μαρώνας είναι η κυρίαρχη πηγή για τα ομώνυμα κοιτάσματα της σε ορυκτή άμμο. Τρεις είναι οι κύριοι τύποι πετρώματος που κυμαίνονται από βασικά έως όξινα. Τα βασικά πετρώματα είναι ουσιαστικά γάββροι η μονζονίτες έως μονζογάββρους. Ορυκτές άμμοι από τη Μαρώνα παρουσιάζουν σχετικά υψηλές αφθονίες σε στοιχεία υψηλής αντοχής πεδίου (HFSE: Hf, Zr, Ta, Nb), (LILE: Cs, Rb, Ba, K, Sr) και μεταβατικά μέταλλα και μεταλλοειδή (As, Sb, Sn, Zn, Cu, Mo, Co και Pb). Συγκριτικά, οι συγκεντρώσεις REE είναι μάλλον υποτονικές και είναι πλούσιες σε ζirkόνιο και Ti. Δείγματα βαριάς ορυκτής άμμου από το νησί της Σαμοθράκης έχουν επίσης ληφθεί. Ο πλουτωνίτης της Σαμοθράκης είναι μια διείσδυση που αποτελείται από μονζονίτες και γρανίτες. Οι συγκεντρώσεις HFSE και REE είναι χαμηλές και συγκρίσιμες με εκείνες της περιοχής Μαρώνας. Διαγράμματα REE κανονικοποιημένα με χονδρίτη δείχνουν τη σχετικά υψηλότερη προμήθεια της Καβάλας σε σύγκριση με αυτές της Σαμοθράκης και της Μαρώνας (Papadopoulos et al. 2019).



Σχ. 4.5. Διαγράμματα κανονικοποιημένα κατά το χονδροτικό πρότυπο για τα REE από τις περιοχές Καβάλα, Μαρώνια, Σαμοθράκη (Papadopoulos et al. 2019).

Ασβεστόλιθοι εμπλουτισμένοι σε φώσφορο εμφανίζονται στη ζώνη του Ιονίου στη Δυτική Ελλάδα. Δημιουργήθηκαν κατά το Κάτω Σενώνιο και έγιναν ταυτόχρονα με την απόθεση ασβεστόλιθου. Το περιεχόμενο REE είναι γενικά χαμηλό (Tzifas et al. 2014). Η άμμος στη παραλία του Αγγελοχωρίου διερευνάται γεωχημικά για πιθανό περιεχόμενο σε REE. Οι άμμοι αυτοί που μεταφέρθηκαν ποτάμια φέρουν εμπλουτισμένους ορίζοντες σε βαρέα ορυκτά και περιέχουν ορυκτά όπως μαγνητίτη, ζirkόνιο, ιλμενίτη, αιματίτη, ρουτίλιο και τιτανίτη που μπορούν να διακριθούν λόγω του μαύρου χρώματος τους και σχηματίζονται συνήθως λόγω της δράσης των κυμάτων της θάλασσας που εναποθέτουν τα βαριά ορυκτά και αφαιρούν τα ελαφρύτερα. Τα κύρια ιχνοστοιχεία ήταν συγκρίσιμα με τις προηγουμένως μελετημένες άμμους παραλίας εμπλουτισμένων με REE από την Καβάλα και τη Σιθωνία. Όμως, η άμμος από την παραλία του Αγγελοχωρίου φαίνεται να έχει σχετικά χαμηλό περιεχόμενο REE. Πιο συγκεκριμένα, σχετικά με το περιεχόμενο REE των δειγμάτων που μελετήθηκαν οι τιμές REE βρίσκονται μεταξύ των χαμηλότερων τιμών από τα παραπλήσια παραλιακά κοιτάσματα που έχει ο Ελληνικός χώρος, επομένως, οι δυνατότητές τους για οικονομική εκμετάλλευση είναι πολύ περιορισμένες (Papadopoulos et al. 2021).

Καταλήγοντας, στην Ελλάδα, εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα βωξιτών υπάρχουν κυρίως στις περιοχές του Παρνασσού- Γκιώνας και του Ελικώνα (κεντρική Ελλάδα) και στο νησί της

Εύβοιας. Τα αποθέματα βωξίτη είναι περίπου 70Mt και αποτελεί το 9ο μεγαλύτερο κοιτάσμα βωξίτη παγκοσμίως. Αυτά τα κοιτάσματα εκμεταλλεύονται επί του παρόντος για αλουμίνιο. Αναφέρονται συνολικές τιμές REE στους βωξίτες και λατεριτικούς βωξίτες της κεντρικής Ελλάδας από 3275 έως 6378 ppm (Tsirampides and Filippides 2012). Μόνο στην Ελλάδα εξάγονται και 1,8 Mt βωξίτη και σαν αποτέλεσμα εξάγονται και 900.000 τόνοι κόκκινης λάσπη ετησίως (EuRare 2017). Πολλές νέες οικονομικές δυνατότητες που φέρουν REE, όπως τα κοιτάσματα placer της Ελλάδας, διερευνώνται ακόμα και σήμερα με απώτερο σκοπό να βοηθήσουν στην κάλυψη της μελλοντικής παγκόσμιας ζήτησης. Παρά τις αυξημένες περιεκτικότητες REE σε ορισμένες από αυτές τις κοιτάσματα, η τρέχουσα ελλειπής επεξεργασία και τεχνολογία αποτελούν σημαντικά εμπόδια στη συνολική οικονομική βιωσιμότητά τους.

Όσον αφορά την Ελλάδα η ορθολογική εκμετάλλευση αυτών των κοιτασμάτων θα προσφέρει σημαντική ανάπτυξη και ορισμένα οφέλη που θα επιτρέψουν στην Ελλάδα να ενισχύσει τον παγκόσμιο ρόλο της στην εξορυκτική βιομηχανία. Μια νέα έρευνα πρέπει να σχηματιστεί για μια πιθανή αποτελεσματικότερη εκμετάλλευση των ορυκτών πόρων, στη βελτίωση της στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, την ασφαλή λειτουργία των ορυχείων και την πρόληψη ατυχημάτων, την διαχείριση απορριμμάτων και τη διαδικασία ανακύκλωσης. Ωστόσο, όταν εξετάζεται η εκμετάλλευση κρίσιμων στοιχείων και REE πρέπει να έχει γίνει αντιληπτό ότι αυτή η διαδικασία είναι μακρά με υψηλό κίνδυνο και απαιτεί μεγάλες επενδύσεις (Melfos and Voudouris 2012).

{5} ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά την δυναμική και την πιθανή εκμετάλλευση των REE στην Ε.Ε και αφιερώνει ένα κεφάλαιο στη δυναμική της Ελλάδας σε REE που αποτελεί και αυτή μέρος της. Ενώ τα REE είναι σχετικά πανταχού παρόντα στην Ευρώπη και τη Γροιλανδία και εμφανίζονται σε μια ποικιλία γεωλογικών περιβαλλόντων, τελικώς μόνο ορισμένες από αυτές τις προαναφερθείσες περιοχές έχουν οικονομικές δυνατότητες. Η Ευρώπη διαθέτει ένα ευρύ φάσμα κοιτασμάτων REE. Τα σημαντικότερα πρωτογενή κοιτάσματα συνδέονται με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα και καρμπονατίτες. Δευτερεύοντα κοιτάσματα μπορούν να συνδεθούν με μια πυριγενή πηγή ή με βωξίτες στη νότια Ευρώπη. Είναι προφανές ότι το ισχυρότερο δυναμικό εξερεύνησης και το υψηλότερο μελλοντικό ενδιαφέρον αφορά τις πρωτογενείς κοιτάσματα στη Γροιλανδία και τις σκανδιναβικές χώρες (Φενοσκανδιανή ασπίδα) και για τα δευτερογενή κοιτάσματα στη ΒΔ Γαλλία, την Ελλάδα και τα δυτικά Βαλκάνια. Μια σειρά παραγόντων μπορεί να επηρεάζουν το δυναμικό εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων REE: αυτά περιλαμβάνουν αναλογία των πολύτιμων HREE προς LREE και το αντίθετο, τη συνολική ποιότητα και χωρητικότητα, το περιεχόμενο των ραδιενεργών στοιχείων και περιβαλλοντικές εκτιμήσεις και τέλος τις υποδομές σε συνδυασμό με τη διαθεσιμότητα διαδρομών επεξεργασίας για τον τύπο των κοιτασμάτων και την ορυκτολογία (Goodenough et al. 2016).

Επί του παρόντος, οι καρμπονατίτες υψηλής ποιότητας και τα αλκαλικά πετρώματα έχουν το υψηλότερο δυναμικό εξερεύνησης και τη προτεραιότητα, αλλά η επεξεργασία αυτών των πετρωμάτων είναι δαπανηρή. Για αυτόν τον λόγο, ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για μια πιο βιώσιμη εκμετάλλευση θα μπορούσαν να σημαίνουν ότι τα δευτερεύοντα κοιτάσματα χαμηλότερης περιεκτικότητας είναι εξίσου σημαντικά διότι η επεξεργασία τους είναι ευκολότερη και η εκμετάλλευση τους αποκτά μεγαλύτερη αξία. Ωστόσο, υπάρχει ένας αριθμός λιγότερο γνωστών κοιτασμάτων σε περιοχές, παράδειγμα την ζώνη Variscan της Ευρώπης. Κατανοώντας τα κενά στις γνώσεις που εξακολουθούν να υπάρχουν στη γεωλογία και στη γεωχημεία των κρίσιμων στοιχείων, θα βοηθήσει τις μελλοντικές έρευνες για την ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων στον χώρο της Ε.Ε αλλά και στην καλύτερη δυνατή οικονομική εκμετάλλευση των ήδη γνωστών κοιτασμάτων (Arvanitidis and Goodenough 2014).



{6} ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Åberg, G., 1998. Middle Proterozoic Anorogenic Magmatism in Sweden and Worldwide. *Lithos*, 279–289.
- Allen, R.L, Lundstrom, I., Ripa, M., Simeonov, A., Christofferson, H., 1996. Facies Analysis of a 1.9 Ga, Continental Margin, Back-Arc, Felsic Caldera Province with Diverse Zn-Pb-Ag-(Cu-Au) Sulfide and Fe Oxide Deposits, Bergslagen Region, Sweden. *Economic Geology*, 979–1008.
- Andersen, T., 1997. Age and Petrogenesis of the Qassiarsuk Carbonatite-Alkaline Silicate Volcanic Complex in the Gardar Rift, South Greenland. *Mineralogical Magazine*, 499–513.
- Andréasson, P.G., Rodhe, A., 1990. Geology of the Protogine Zone South of Lake Vättern, Southern Sweden: A Reinterpretation. *Geologiska Föreningen I Stockholm Förhandlingar*, 107–125.
- Arvaniditis, N., Goodenough, K., 2014. Unlocking the Potential of Rare Earth Resources in Europe, ERES2014, 1-9.
- Arzamastsev, A. A., Glaznev V. N., Arzamatseva L. V., Bea F., Montero P., 2001. Kola Alkaline Province in the Paleozoic, Evaluation of Primary Mantle Magma Composition and Magma Generation Conditions. *Russian Journal of Earth Sciences*, 1-20.
- Bárdossy G., Pantó G., 1996. Trace mineral and element investigation on bauxites by electron probe. 3rd International Congress, 47–53.
- Bekker, A., Slack John F., Plavasky N., Krapez B., Hofman A., Konhauser K.O., Rouxel O., 2010. Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes. *Economic Geology*, 467–508.
- Berger, A., 2014. Rare Earth Element Mineralogy and Geochemistry in a Laterite Profile from Madagascar., *Applied Geochemistry*, 218–228.
- Binnemans, Koen, et al., 2013. Recycling of Rare Earths: A Critical Review. *Journal of Cleaner Production*, 1–22.
- Boni, M., Rollinson G., Mondillo, N., Balassone, G., Santoro, L., 2013. Quantitative Mineralogical Characterization of Karst Bauxite Deposits in the Southern Apennines, Italy. *Economic Geology*, 813–833.

- Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2015. Leaching of Rare Earths from Bauxite Residue (Red Mud). *Minerals Engineering*, , 20–27.
- Brooks, C. K., Fawcett J.J., Gittins, J., Rucklidge, J.C, 1981. The Batbjerg Complex, East Greenland: A Unique Ultrapotassic Caledonian Intrusion. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 274–285.
- Bukatchuk, P.D., Bliuk, I.B., Pokatilov, V.P., 1988. Geological map of the Moldavian Soviet Socialist Republic, *Moldovageology* 1–273.
- (Carpathians, Romania). *Slovak Geological Magazine* 4, 213–221.
- Castor, S.B., Hedrick, L.B., 2006. Rare earth elements. *Industrial minerals and rocks- Commodities, markets, and uses*, 769-792.
- Chakhmouradian, A. R., Wall. F., 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and more)., *Elements*, 333–340.
- Charles, N., Guyonnet, D., Tuduri, J., Melleton, J., 2013. Rare Earth Elements in Europe and Greenland: A Geological Potential? An Overview.
- Coulson, I. M., 2003. Evolution of the North Qôroq Centre Nepheline Syenites, South Greenland: Alkali-Mafic Silicates and the Role of Metasomatism. *Mineralogical Magazine* ,873–892.
- Cseh, N. M., Konda, J., Grasselly, G., Szab, Z., 1980. Sedimentary manganese deposits of Hungary., *Geology and Geochemistry of Manganese*, 199-221.
- Das, Khan, M. W. Y., Dhrw, H., 2020. Trace and REE Geochemistry of Bauxite Deposit of Darai–Daldali Plateau, Kabirdham District, Chhattisgarh, India. *Journal of Earth System Science*, 2-5.
- Deady, É. A., Mouchos, E., Goodenough, K.M., Williamson, B. J., Wall, F., 2016. A Review of the Potential for Rare-Earth Element Resources from European Red Muds: Examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece. *Mineralogical Magazine*, 43–61.
- Deady, E., Mouchos, E., Goodenough, K.M., Williamson, B., Wall, F., 2014. Rare earth elements in karst-bauxites: a novel untapped European resource. *ERES2014*, 1-9.
- Dostal, J., 2016. Rare Metal Deposits Associated with Alkaline/Peralkaline Igneous Rocks. *Reviews in Economic Geology*. 33-54.
- Downes, H., et al. 2005. Petrogenetic Processes in the Ultramafic, Alkaline and Carbonatitic Magmatism in the Kola Alkaline Province: A Review. *Lithos*, 48–75.

- Economou M., Eliopoulos, D. G., Apostolikas, A. Maglaras, K., 1997. Precious and rare earth element distribution in Ni-laterite deposits Lokris area, Central Greece, Proceedings of the 4th Biennial SGA Meeting, 411-413.
- Eliopoulos, D., Economou, G., Tzifas, I., Papatrechis, C. 2014. The potential of rare earth elements in Greece, 1st International Rare Earth Elements Conference. 308-316.
- Eliopoulos, D.G., Economou, M., Eliopoulos, M. 2000. Geochemical and Mineralogical Characteristics of Fe–Ni- and Bauxitic-Laterite Deposits of Greece. *Ore Geology Reviews*. 41–58.
- Eskenazy, G.M. 1987. Rare earth elements in a sampled coal from the Pirin Deposit, Bulgaria. *Int. J. Coal Geol.* 301–314.
- EuRare Project, 2017. Rare Earth Element Deposits in Europe. <http://www.eurare.org> (accessed 5th Sept. 2021).
- European Rare Earth Competency Network, 2015. Strengthening the European Rare Earths supply chain, ERECON_Report_v05 (accessed 5th Sept. 2021).
- Fedonkin, M.A., Gehling, J.G., Grey, K., Narbonne, G.M., Vickers-Rich, P., 2007. The Rise of Animals, Evolution and Diversification of the Kingdom Animalia. John Hopkins University Press. 149–156.
- Francovschi, I., Gradinaru, E., Roban, D. R., Shumlyanskyy L. 2020. Rare Earth Element (REE) Enrichment of the Late Ediacaran Kalyus Beds (East European Platform) through Diagenetic Uptake. *Geochemistry*, 2-17.
- Frietsch, R., Jan-Anders P. 1995. Rare Earth Elements in Apatite and Magnetite in Kiruna-Type Iron Ores and Some Other Iron Ore Types. *Ore Geology Reviews*. 489–510.
- Gibbons, W. and T. Moreno. 2002. The geology of Spain. *Mineralogical Magazine*. 648-650.
- Goodenough, K.M, 2000. Geochemical Evolution of the Ivigtut Granite, South Greenland: A Fluorine-Rich ‘A-Type’ Intrusion. *Lithos*, 205–221.
- Goodenough, K.M., Deady, M., Wall, F., Shaw, R. F., Paul, L., 2014. The Importance of Tectonic Setting in Assessing European Rare Earth Potential, ERES2014, 1-6.
- Goodenough, K.M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J., Deady, E.A., Sadeghi, M., Schiellerup, H., Muller, A., Bertrand, G., Arvanitidis, N., Eliopoulos, D.G., Shaw, R.A., Thrane, K., Keulen, N., 2016. Europe’s Rare Earth Element Resource Potential: An Overview of REE Metallogenic Provinces and Their Geodynamic Setting. *Ore Geology Reviews*, 838–856.

- Grasselly, G., Panto, G. 1998. Rare Earth Elements in the Manganese Deposit of Úrkút (Bakony Mountains, Hungary). *Ore Geology Reviews*, 115–124.
- Griffith, D.C. 2011. Metallogenesis of rare earth elements in ultramafic rocks of the Loch Borralan Complex, north-west Scotland. Unpublished MSc thesis, University of Exeter, 5-6.
- Guyonnet, D., Planchon, M., Rollat, A., Escalon, V., Tuduri, J., Charles, N., Vaxelaire S., Dubois, D., Fargier, H., 2015. Material Flow Analysis Applied to Rare Earth Elements in Europe. *Journal of Cleaner Production*, 215–228.
- Harlov, D.E., Anderson, U.B., Forster, H. J., Nystrom, J. O., Dulski, P., Broman, C., 2002. Apatite–Monazite Relations in the Kiirunavaara Magnetite–Apatite Ore, Northern Sweden. *Chemical Geology*, 47–72.
- Harmer, R.E., Nex, P.A.M. 2016. Rare Earth Deposits of Africa. *Episodes*, 381–406.
- Hatch, G. P. 2012. Dynamics in the Global Market for Rare Earths. *Elements*, 341–346.
- Hedrick, J.B., Shinha, S.P., Kosynkin, V.D. 1997. Loparite, a Rare-Earth Ore (Ce, Na, Sr, Ca) (Ti, Nb, Ta, Fe+3) O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 467–470.
- Höhn, S., Pasava, J., Frimmel, H. E. 2014. The Rare Earth Element Potential of Kaolin Deposits in the Bohemian Massif (Czech Republic, Austria). *Mineralium Deposita*, 967–986.
- Holtstam, D., Andersson U. B., Broman, C., Mansfeld, J., 2014. Origin of REE Mineralization in the Bastnäs-Type Fe-REE-(Cu-Mo-Bi-Au) Deposits, Bergslagen, Sweden. *Mineralium Deposita*, 933–966.
- Holtstam, D., Andersson, U. B., 2007. THE REE MINERALS of the BASTNAS-TYPE DEPOSITS, SOUTH-CENTRAL SWEDEN. *The Canadian Mineralogist*, 1073–1114.
- Honour, V.C., Goodenough, K.M., Shaw, R.A., Gabudianu, I., Hirtopanu, P., 2018. REE Mineralisation within the Ditrău Alkaline Complex, Romania: Interplay of Magmatic and Hydrothermal Processes. *Lithos*, 360–381.
- Ihlen, P. M., Schiellerup, H., Gautneb, H., Skar, O., 2014. Characterization of Apatite Resources in Norway and Their REE Potential — a Review. *Ore Geology Reviews*, 126–147,
- in the east Greenland caledonides. *Geol. Soc. Am. Mem.* 202, 227–249.
- Inverno, C.M.C., Oliveira, D.P.S., 1998. REE-enriched Ordovician quartzites in Vale de Cavalos, Portalegre, Portugal. *Extended Abstracts, Geocongress*, 153-157.

- Jaireth, S., Hoatson, D.M., Miezeitis, Y. 2014., Geological Setting and Resources of the Major Rare-Earth-Element Deposits in Australia. *Ore Geology Reviews*, 72–128.
- Jonsson, E., Troll, V.R., Hogdahl, K., Harris, C., Weis, F., Nilsson, K. P., Skelton, A., 2013. Magmatic Origin of Giant ‘Kiruna-Type’ Apatite-Iron-Oxide Ores in Central Sweden. *Scientific Reports*, 2-8.
- Jordens, A., Cheng, Y. P., Waters, K. E., 2013. A Review of the Beneficiation of Rare Earth Element Bearing Minerals. *Minerals Engineering*, 97–114.
- Kalsbeek, F., Higgins, A.K., Jepsen, H.F., Frei, R., Nutman, A.P., 2008. Granites and granites
- Klomínský J, Jarchovsky T, Rajpoot GS, 2010. Atlas of plutonic rocks and orthogneisses in the Bohemian Massif. *Czech Geological Survey*, 160-172.
- Köhler, J., Madsen, K. J., Markl, G., 2008. Fluid Geochemistry in the Ivigtut Cryolite Deposit, South Greenland. *Lithos*, 369–392.
- Korja, A., Lahtinen, R., Nironen, M., 2006. The Svecofennian Orogen: A Collage of Microcontinents and Island Arcs. *Geological Society London, Memoirs*, 561–578.
- Korsakova, M., Krasotkin, S., Stromov, V., Iljina, M., Lauri, L., Nilsson, P., 2012. Metallogenic areas in Russian part of the Fennoscandian shield P. Eilu (Ed.), *Mineral Deposits and Metallogeny of Fennoscandia*, Geological Survey of Finland, 343-395.
- Kräutner, H., Bindea, G., 1998. Timing of the Ditrău alkaline intrusive complex (Eastern
- Kresten, P., Ahman, E., Brunfelt, A. O., 1981. Alkaline Ultramafic Lamprophyres and Associated Carbonatite Dykes from the Kalix Area, Northern Sweden. *Geologische Rundschau*, 1215–1231.
- Krishnamurthy, N., & Gupta, C. K, 2015 *Extractive metallurgy of rare earths* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press, 73-84.
- Krumrei, T. V., Villa, I. M., Marks, M. A. W., Markl, G., 2006. A $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U/Pb Isotopic Study of the Ilímaussaq Complex, South Greenland: Implications for the ^{40}K Decay Constant and for the Duration of Magmatic Activity in a Peralkaline Complex, 258–273.
- Kumari, A., Jha, M. K., Panda, R., Kumar, J. R., 2015. Process Development to Recover Rare Earth Metals from Monazite Mineral: A Review. *Minerals Engineering*, 102–115.
- Kynicky, J., Smith, M. P., Xu, C., 2012. Diversity of Rare Earth Deposits: The Key Example of China. *Elements*, 361–367,
- Lacomme, A, Hottin, A-M, and Laval, M. 1993. La monazite grise du massif de l'Arize (Pyrénées françaises). *GEO-SGN* 93, 48.

- Lake, D. J., Groat, L. A., Falck, H., Mulja, T., Cemplrek, J., Kontak, D., Marshall, D., Giuliani, G., Fayek, M., 2017. Genesis of Emerald-Bearing Quartz Veins Associated with the Lened W-Skarn Mineralization, Northwest Territories, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 561–593.
- Larsen, L. M., Sørensen, H., 1987. The Ilímaussaq Intrusion—Progressive Crystallization and Formation of Layering in an Agpaitic Magma. Geological Society, London, Special Publications, 473–488.
- Laskou M., Andreou, G., 2003. Rare earth element distribution and REE-minerals from the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece, Mineral Exploration and Sustainable Development, 7th Biennial SGA Meeting, 89-92.
- Laval, M, Prian, J-P, Hottin, A-M, and Orgeval, J-J. 1990. Les terres rares dans les formations cambriennes des Cévennes et de la Montagne Noire (Massif central français). Report BRGM R31672 DEX-DAM-90, 40 p.
- Lounamaa, N., 1972. Utvinning av lantanider, *Kemisk Tidskrift* 5, 40–42.
- Machacek, E., Kalvig, P., 2016. Assessing Advanced Rare Earth Element-Bearing Deposits for Industrial Demand in the EU. *Resources Policy*, 186–203.
- Maksimović G., and Pantó, G., 1986. Authigenic rare earth minerals in karst-bauxites and karstic nickel deposits. *Rare earth minerals, chemistry, origin and ore deposits*, 257–279.
- Mangas, J., F. J. Pérez-Torrado, Reguillon, R. M., Agustin, M. I., 1997. Rare earth minerals in carbonatites of Basal Complex of Fuerteventura (Canary Islands, Spain), *Mineral Deposits: research and exploration - where do they meet*, 2-4.
- Markl, G., 2001. Phase Equilibrium Constraints on Intensive Crystallization Parameters of the Ilímaussaq Complex, South Greenland. *Journal of Petrology*, 2231–2257.
- Martínez-Frías, J., R. Lunar, et al. 2004. Th- and U-bearing minerals in the SE Mediterranean margin of Spain. *Episodes* 27, 33-38.
- Massari, S., Ruberti, M., 2013. Rare Earth Elements as Critical Raw Materials: Focus on International Markets and Future Strategies. *Resources Policy*, 36–43.
- McCreath, J. A., Finch, A. A., Simonsen, S. L., Donaldson, C. H., Armour Brown, A., 2011. Independent Ages of Magmatic and Hydrothermal Activity in Alkaline Igneous Rocks: The Motzfeldt Centre, Gardar Province, South Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 967–982.
- McDonough, W. F., Sun. S. S., 1995. “The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 223–253.

- Meert, J. G., Torvsik, T. H., Eide, E. A., Dalhgren, S., 1998. Tectonic Significance of the Fen Province, S. Norway: Constraints from Geochronology and Paleomagnetism. *The Journal of Geology*, 553–564.
- Meert, J. G., Torvskik, T. H., Walderhaug, H. J., Hendriks, B. W. H., 2007. Age and Paleomagnetic Signature of the Alnø Carbonatite Complex (NE Sweden): Additional Controversy for the Neoproterozoic Paleoposition of Baltica. *Precambrian Research*, 159–174.
- Melezhik, V.A., Zwaan, B.K., Motuza, G., Roberts, D., Solli, A., Fallick, A.E., 2003. Isotope chemostratigraphy combined with a detailed mapping of high-grade marble sequences. Progress towards a new generation of geological maps in metamorphic terranes. *Norw. J. Geol.* 83, 209–242.
- Melfos, V., Voudouris, P. V., 2012. Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece. *Minerals*, 300–317.
- Mihajlovic, J., Rinklebe, J., 2018. Rare Earth Elements in German Soils - a Review. *Chemosphere*, 514–523.
- Mihajlovic, J., Stark, H. J., Rinklebe, J., 2017., Rare Earth Elements and Their Release Dynamics under Pre-Definite Redox Conditions in a Floodplain Soil. *Chemosphere*, 313–319.
- Miller, R. R., Heaman, L., Birkett T., 1997. UPb Zircon Age of the Strange Lake Peralkaline Complex: Implications for Mesoproterozoic Peralkaline Magmatism in North-Central Labrador. *Precambrian Research*, 67–82.
- Miranda, R., Valadares, V., Kullberg, J. C., Terrinha, P., Mata, J., Azevedo, M., Gaspar, M., Ribeiro, C., 2009. Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the West Iberian Margin. *Cretaceous Research* 30, 575-586.
- Misra, K. S., 2012. *Introduction to Geochemistry Principles and applications*, Wiley-Blackwell, 397.
- Montero, P., Floor, P., Gorretge G., 1998. The accumulation of rare-earth and high-field-strength elements in peralkaline granitic rocks; the Galiñeiro orthogneissic complex, northwestern Spain. *The Canadian Mineralogist*, 683-700.
- Mouchos, E., Wall, F., Williamson, B. J., Palumbo Roe, B., 2017. Easily leachable rare earth element phases in the Parnassus-Giona bauxite deposits, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 19-52.

- Mudd, G. M., Jowitt, S. M., 2016. Rare Earth Elements from Heavy Mineral Sands: Assessing the Potential of a Forgotten Resource. *Applied Earth Science*, 107–113.
- Ochsenkühn Petropulu, M., Lyberopulu T., Parissakis, G., 1994. Direct Determination of Lanthanides, Yttrium and Scandium in Bauxites and Red Mud from Alumina Production, *Analytica Chimica Acta*, 305–313.
- Papadopoulos, A., Lazarides, S., Kipourou Panagiotou, A., Kantiranis, N., Koroneos, A., Almpantakis, K., 2021. Mineralogy, Geochemistry and Provenance of Coastal Sands from Greece: New Insights on the REE Content of Black Coastal Sands from Aggelochori Area, N.-Greece. *Minerals*, 1-13.
- Papadopoulos, A., Tzifas, I., Tsikos, H., 2019. The Potential for REE and Associated Critical Metals in Coastal Sand (Placer) Deposits of Greece: A Review. *Minerals*, 2-16.
- Papunen, H. 1986. Suomen metalliset malmiesiintymät Suomen malmigeologia: metalliset malmiesiintymät, Geological Society of Finland, 133-214
- Papunen, H., Lindsjö, O., 1972. Apatite, Monazite and Allanite; Three Rare Earth Minerals from Korsnäs, Finland. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 123–129.
- Pearce, N. J. G., Leng, M. J., Emeleus, C. H., Bedford, C. M., 1997. The Origins of Carbonatites and Related Rocks from the Grønnedal-Íka Nepheline Syenite Complex, South Greenland: C-O-Sr Isotope Evidence. *Mineralogical Magazine*, 515–529.
- Poulsen, K. H. 2012. Mineral Deposits and Metallogeny of Fennoscandia. *Economic Geology*, 1075–1076.
- Rae, D.A., Coulson, I. M., Chambers, A.D., 1996. Metasomatism in the North Qôroq Centre, South Greenland: Apatite Chemistry and Rare-Earth Element Transport. *Mineralogical Magazine*, 207–220.
- Reed, G.C., 2013. Amended and Restated Technical Report for Olserum REE deposit, southern Sweden. Tasman Metals Limited, 8-1
- Roberts, N. M. W., 2013. The Boring Billion? – Lid Tectonics, Continental Growth and Environmental Change Associated with the Columbia Supercontinent. *Geoscience Frontiers*, 681–691.
- Rukhlov, A. S., Bell, K., 2009. Geochronology of Carbonatites from the Canadian and Baltic Shields, and the Canadian Cordillera: Clues to Mantle Evolution. *Mineralogy and Petrology*, 11–54.
- Sarapää, O., Al Nani, T., Lahti, S. I., Lauri, L. S., Sarala, P., Torppa, A., Kontinen, A., 2013. Rare Earth Exploration Potential in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 25–41,

- Saxon M., Leijd, M., Berg, J., Forrester, K., 2015 Geology, Mineralogy, and Metallurgical Processing of the Norra Kärr Heavy REE Deposit, Sweden. Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings, 2-12.
- Scotland. British Geological Survey, 66.
- Secher, K., Heaman, L. M., Nielsen, T. F. D., Jensen, S. M., Schjoth, F., Creaser, R. A., 2009. Timing of Kimberlite, Carbonatite, and Ultramafic Lamprophyre Emplacement in the Alkaline Province Located 64°–67° N in Southern West Greenland. *Lithos*, 400–406.
- Sengupta, D., & Van Gosen, B., 2016. Placer-type rare earth element deposits, Rare earth and critical elements in ore deposits. *Reviews in Economic Geology*, 81–100.
- Shaw, M. H., Gunn, A. G., 1993. Rare Earth Elements in Alkaline Intrusions, North-West Scotland. British Geological Survey, 10-23.
- Shaw, M. H., Gunn, A. G., Rollin, K. E., Styles, M. T., 1994. Platinum-group element mineralisation in the Loch Ailsh alkaline igneous complex, North West Scotland. British Geological Survey, 10-23.
- Shaw, R., Gunn, G., Lusty, P., Rayner, D., Holbrook, H., 2020. The Potential for Rare Earth Elements in the UK., BGS, 2-7.
- Smith, M.P., Moore, K., Kavecsanszki, D., Finch, A.A., Kynicky, J., Wall, F., 2016. From Mantle to Critical Zone: A Review of Large and Giant Sized Deposits of the Rare Earth Elements. *Geoscience Frontiers*, 315–334.
- Smith, M.P., Storey, C.D., Jeffries, T.E., Ryan, C., 2009. In Situ U-Pb and Trace Element Analysis of Accessory Minerals in the Kiruna District, Norrbotten, Sweden: New Constraints on the Timing and Origin of Mineralization. *Journal of Petrology*, 2063–2094.
- Smith, R.T., Cooper, D.C., Bland, D.J., 1994. The occurrence and economic potential of nodular monazite in south-central Wales. British Geological Survey, 45.
- Sørrensen, H., 1992. Agpaitic Nepheline Syenites: A Potential Source of Rare Elements. *Applied Geochemistry*, 417–427.
- Stouraiti, Christina, Angelatou, V., Petushok, S., Soukis, K., Eliopoulos, D., 2020. Effect of Mineralogy on the Beneficiation of REE from Heavy Mineral Sands: The Case of Nea Peramos, Kavala, Northern Greece. *Minerals*, 387.
- Szab, Z., Grasselly, G., CsehNmeth, J., 1981. Some conceptual questions regarding the origin of manganese in the IJrkfit deposit, Hungary. *Chem. Geol.*, 19-29.
- Szab6, Z., Grasselly, G., 1980. Genesis of manganese oxide ores in the IJrkfit basin, Hungary. *Geology and Geochemistry of Manganese*, 223-236.

- Thrane, K., Kalvig, P., Keulen, N., 2014. REE Deposits and Occurrences in Greenland. ERES2014, 302-309.
- Todorovic, M., Papic, P., Durovic, M.C., Stojkovic, J., 2013. Rare Earth Elements in Some Bottled Waters of Serbia. *Annales Glogiques de La Peninsule Balkanique*, 71–81.
- Tsirambides, A., Filippidis, A., 2012. Metallic Mineral Resources of Greece. *Open Geosciences*, 1-10.
- Tukiainen, T., 1985. Geological Mapping and Mineral Exploration in the Motzfeldt Centre of the Igaliko Nepheline Syenite Complex, South Greenland. *Rapport Grønlands Geologiske Undersøgelse*, 56–60.
- Tukiainen, T., 2014. The Motzfeldt of the Igaliko nephelene syenite complex, South Greenland -a major resource of REE elements. ERES 2014, 318-324.
- Upton, B. 2003. Magmatism of the Mid-Proterozoic Gardar Province, South Greenland: Chronology, Petrogenesis and Geological Setting. *Lithos*, 43–65.
- Upton, B.G.J., Emeleus C.H., 1987. Mid-Proterozoic Alkaline Magmatism in Southern Greenland: The Gardar Province. Geological Society, London, Special Publications, 449–471.
- Valeton, I., Biermann M., Reche, R., Rosenberg, F., 1987. Genesis of Nickel Laterites and Bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and Their Relation to Ultrabasic Parent Rocks. *Ore Geology Reviews*, 359–404.
- Velikanov, V.A., Aseeva, E.A., Fedonkin, M.A., 1983. Vendian of Ukraine. *Naukova Dumka*, Kiev, 1–161.
- Verhulst, A., Balaganskaya, E., Kirnasky, Y., Demaiffe, D., 2000. Petrological and Geochemical (Trace Elements and Sr–Nd Isotopes) Characteristics of the Paleozoic Kovdor Ultramafic, Alkaline and Carbonatite Intrusion (Kola Peninsula, NW Russia). *Lithos*, 1–25.
- Verplanck, P.L., Hitzman, M.W., 2016. Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits. *Society of Economic Geologists*, 14-15.
- Vind, J., Malfiet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P., Tkaczyk, A., Vassiliadou, V., Panias, D., 2018. Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue. *Minerals*, 77.
- Wall, F., 1994. Isotopic Evidence for Late-Stage Processes in Carbonatites: Rare Earth Mineralization in Carbonatites and Quartz Rocks at Kangankunde, Malawi. *Mineralogical Magazine*, 951–952.
- Wall, F., 2014. Rare earth elements. *Critical Metals Handbook*, 312-339.

- Walters, A. S., Goodenough, K.M., Hughes, H.S.R., Roberts, N.M.W., Gunn, A.G., Rushton, J., Lacinska, A., 2013. Enrichment of Rare Earth Elements during Magmatic and Post-Magmatic Processes: A Case Study from the Loch Loyal Syenite Complex, Northern Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1177–1202.
- Walters, A.S., Lusty, P.A.J., 2011. Rare Earth Elements Commodity Profile. British Geological Survey, 2-9.
- Wang, Q., Deng, J., Liu, X., Zhang, Q., Sun, S.C., Jiang, C., Zhou, F., 2010. Discovery of the REE Minerals and Its Geological Significance in the Quyang Bauxite Deposit, West Guangxi, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 701–712,
- Williams Jones, A. E., Migdisov, A.A., Samson, I.M., 2012. Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements - a Tale of ‘Ceria’ and ‘Yttria. *Elements*, 355–360.
- Williams, C.T., Kogarko, L., Wooley, A., 2002. Chemical Evolution and Petrogenetic Implications of Loparite in the Layered, Agpaitic Lovozero Complex, Kola Peninsula, Russia. *Mineralogy and Petrology*, 1–24.
- Wilson, M., Downes, M., 2006. Tertiary-Quaternary Intra-Plate Magmatism in Europe and Its Relationship to Mantle Dynamics. Geological Society, London, *Memoirs*, 147–166.
- Wübbecke, J., 2013. Rare Earth Elements in China: Policies and Narratives of Reinventing an Industry. *Resources Policy*, 384–394.
- Xiaoyue, D., Graedel, T.E., 2013. Uncovering the End Uses of the Rare Earth Elements. *Science of the Total Environment*, 781–784.
- Xiaoyue, D.T.E., Graedel, T.E., 2011. Uncovering the Global Life Cycles of the Rare Earth Elements. *Scientific Reports*, 4.