



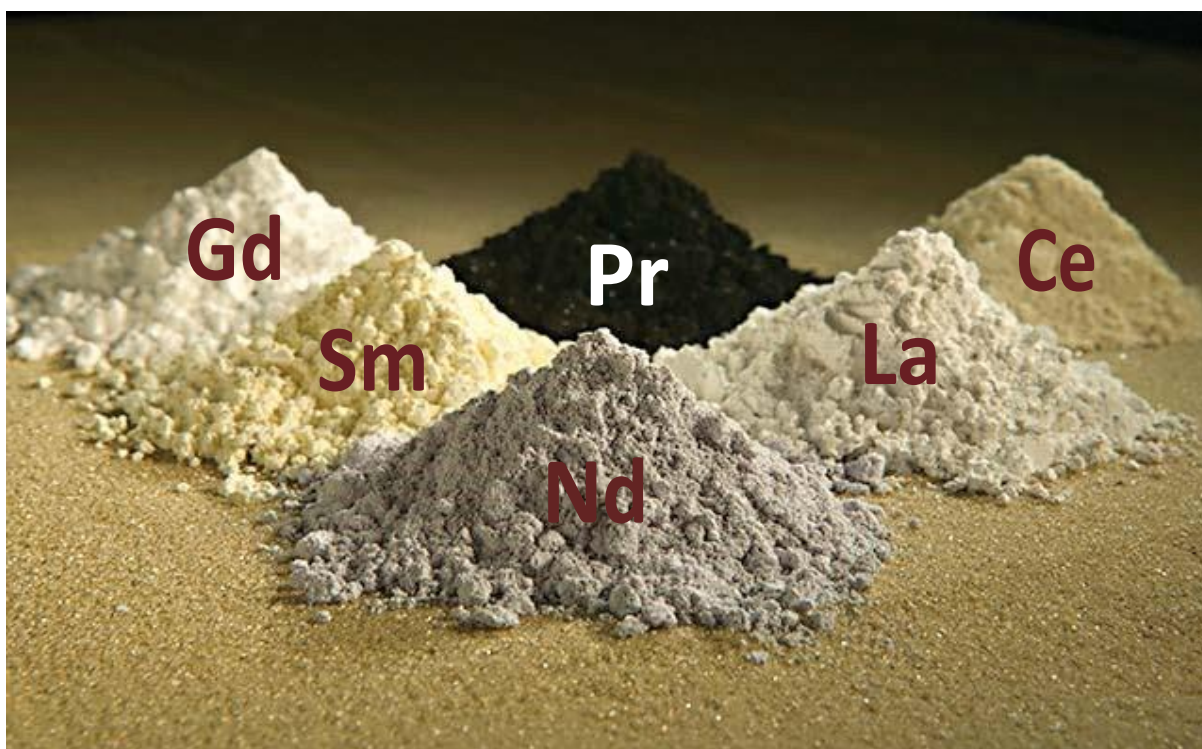
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΦΡΕΙΔΕΡΙΚΟΣ
ΑΕΜ 5653

Η ΓΕΩΠΟΛΙΤΙΚΗ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2021





ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΦΡΕΙΔΕΡΙΚΟΣ

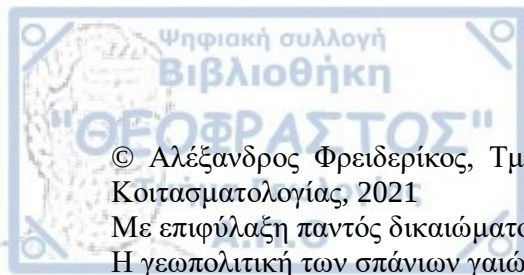
Η ΓΕΩΠΟΛΙΤΙΚΗ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλειος Μέλφος, Αναπληρωτής Καθηγητής

© Αλέξανδρος Φρειδερίκος, 2021
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.



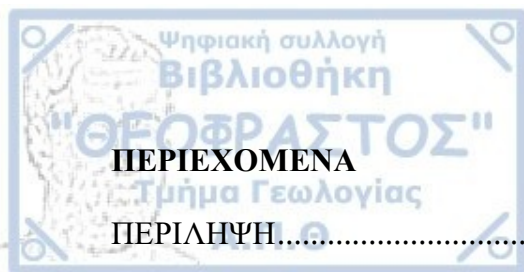
© Αλέξανδρος Φρειδερίκος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2021
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.
Η γεωπολιτική των σπάνιων γαιών– *Διπλωματική Εργασία*

© Alexandros Freiderikos, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2021
All rights reserved.
The policy of rare earth elements – *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.

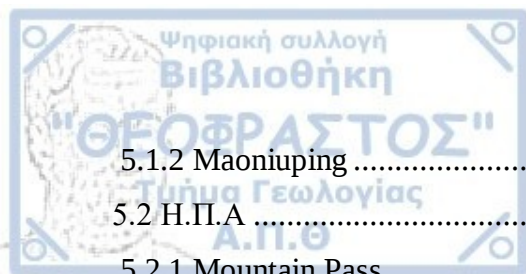
Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Βιομηχανικά προϊόντα REE (<https://aperopia.fr/09-2017/i-spanies-gaies-aitia-polemon-tou-21ou-aiona/>)



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ-ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	6
2.1 Γεωχημική συμπεριφορά.....	6
2.2 Ορυκτά με REE.....	8
2.2.1 Μοναζίτης	8
2.2.2 Μπασναζίτης	9
2.2.3 Ξενότιμο.....	10
3. ΧΡΗΣΕΙΣ.....	12
3.1 Σκάνδιο(²¹ Sc).....	13
3.2 Ύττριο(³⁹ Y).....	13
3.3 Λανθάνιο(⁵⁷ La)	14
3.4 Δημήτριο(⁵⁸ Ce)	14
3.5 Προσεοδύμιο(⁵⁹ Pr)	14
3.6 Νεοδύμιο(⁶⁰ Nd).....	14
3.7 Προμήθειο(⁶¹ Pm)	14
3.8 Σαμάριο(⁶² Sm)	15
3.9 Ευρώπιο(⁶³ Eu).....	15
3.10 Γαδολίνιο(⁶⁴ Gd)	15
3.11 Τέρβιο(⁶⁵ Tb).....	15
3.12 Δυσπρόσιο(⁶⁶ Dy).....	15
3.13 Όλμιο(⁶⁷ Ho)	15
3.14 Έρβιο(⁶⁸ Er).....	15
3.15 Θούλιο(⁶⁹ Tm).....	16
3.16 Υττέρβιο(⁷⁰ Yb).....	16
3.17 Λουτήσιο(⁷¹ Lu)	16
4. ΤΥΠΟΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ	17
5. ΜΕΓΑΛΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ	20
5.1 Κίνα	20
5.1.1 Bayan Obo	21



5.1.2 Maoniuping	22
5.2 Η.Π.Α	23
5.2.1 Mountain Pass	23
5.3 ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ.....	25
5.3.1 Mount Weld	25
6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΗΣ.....	26
6.1 Σουηδία.....	28
6.2 Γροιλανδία	30
6.2.1 Pímaussaq	30
6.3 Ρωσία(Ευρωπαϊκή πλευρά)	32
6.3.1 Lovozero	32
7. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ.....	32
7.1 Βωξίτες-(Παρνασσός,Γκιώνα).....	34
7.2 Λατερίτες-Λοκρίδα, Στερεά Ελλάδα.....	35
7.3 Παράκτιες αμμώδεις αποθέσεις(μαύρες άμμοι)	36
7.3.1 Νέα Πέραμος, Καβάλα	36
7.3.2 Αγγελολόρι-Χαλκιδική (Σιθωνία)	37
7.3.3 Αττικοκυκλαδική ζώνη, Νότιο Αιγαίο(Μύκονος, Νάξος, Νίσυρος)	37
8. ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ-ΖΗΤΗΣΗ	39
8.1 Ζήτηση REE	39
8.2 Παραγωγή και αποθέματα REE παγκοσμίως	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	43



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Γεωπολιτική των Σπάνιων Γαιών

Αλέξανδρος Φρειδερίκος

Οι σπάνιες γαίες είναι μία ιδιαίτερη ομάδα 17 μεταλλικών στοιχείων εκ των οποίων τα 15 ανήκουν στις λανθανίδες (^{57}La μέχρι ^{71}Lu) του Περιοδικού Πίνακα συν το σκάνδιο (^{21}Sc) και το ύτριο (^{39}Y). Τα εν λόγω στοιχεία εμφανίζουν μοναδικές μαγνητικές, φωσφορίζοντες και καταλυτικές ιδιότητες γι' αυτό και έχουν γίνει αναντικατάστατα στη βιομηχανία υψηλής τεχνολογίας και στην «πράσινη» τεχνολογία. Στη φύση εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή διαφόρων ορυκτών όμως η συστηματική εκμετάλλευσή τους πραγματοποιείται κυρίως στα ορυκτά μοναζίτης, μπαστναζίτης και ξενότιμο. Κοιτάσματα σπάνιων γαιών απαντώνται σε διαφορετικά και ασυνήθιστα γεωλογικά περιβάλλοντα όπως σε καρμπονατίτες, σε υπεραλκαλικά και αλκαλικά πυριγενή πετρώματα, σε αργιλικές αποθέσεις προσρόφησης ιόντων, σε προσχωματικά κοιτάσματα («μαύρες άμμοι»), σε κοιτάσματα φωσφοριτών κ.ά. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα παγκοσμίως εντοπίζονται στην Κίνα, στο Bayan Obo και στο Maoniuping, στις Η.Π.Α με το κοιτάσμα Mountain Pass και στην Αυστραλία με το κοιτάσμα Mount Weld. Πολύ σημαντικές εμφανίσεις σπάνιων γαιών στην Ευρώπη για μελλοντική εκμετάλλευση αποτελούν το κοιτάσμα Norra Kärr στη Σουηδία, το κοιτάσμα Ilímaussaq στη Γροιλανδία και το κοιτάσμα Lovozero στη δυτική πλευρά της Ρωσίας. Στην Ελλάδα σημαντικές περιεκτικότητες σπάνιων γαιών περιέχονται στις μαύρες άμμους της περιοχής της Καβάλας, στις μαύρες άμμους των νήσων Μύκονος και Νάξος και στους βωξίτες-λατερίτες της Κεντρικής Ελλάδας, όπου υπάρχει ήδη εκμετάλλευση για το αλουμίνιο και το σιδηρονικέλιο. Τα τελευταία χρόνια χώρες εκτός της Κίνας έχουν ξεκινήσει τη συστηματική αναζήτηση κοιτασμάτων σπάνιων γαιών και έχουν αυξήσει την παραγωγή τους ώστε να ανεξαρτητοποιηθούν από την κυριαρχία της Κίνας των προηγούμενων ετών. Την παραπάνω πολιτική αρχίζει να εφαρμόζει και η Ευρωπαϊκή Ένωση ενώ η Ελλάδα μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο, μαζί με τις υπόλοιπες χώρες, για την επίτευξη αυτού του στόχου.



ABSTRACT

The policy of Rare Earth Elements

Alexandros Freiderikos

Rare earth elements are a special group of 17 metals, 15 of which belong to the lanthanide group (^{57}La to ^{71}Lu) of the Periodic Table plus scandium (^{21}Sc) and yttrium (^{39}Y). These elements present unique magnetic, phosphorescent and catalytic properties, thus they have become irreplaceable in the high-tech industry and «green» technology. Naturally, they appear within the crystalline structure of various minerals but systematic exploitation is achieved only in monazite, bastnasite and xenotime. Rare earth element deposits are found in different and unusual geological environments such as in carbonatites, in peralkaline or alkaline igneous rocks, in ion-absorption type deposits, in placer-type deposits, in phosphorites etc. The largest deposits in the world are located in China, at Bayan Obo and at Maoniuping, in U.S.A at Mountain Pass and in Australia at Mount Weld. Important occurrences of rare earth elements in Europe for future exploitation are the Norra Kärr deposit in Sweden, the Ilímaussaq deposit in Greenland and the Lovozero deposit in the west side of Russia. In Greece significant contents of rare earth elements are found in the black sands of Kavala area, in the black sands of Mykonos and Naxos islands and in the bauxites-laterites of Central Greece where mining for Al and Fe-Ni already takes place. In recent years, countries other than China have begun exploration projects for rare earth deposits and have increased their production in order to become independent of China's control. This policy is being implemented by European Union, and Greece could play an important role, along with other countries, in achieving this goal.



Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε το Φεβρουάριο 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 νέων κοιτασμάτων σπάνιων γαιών στην Ευρώπη και ιδιαίτερα στην Ελλάδα και σύμφωνα με το παγκόσμιο γεωπολιτικό καθεστώς, στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται δεδομένα από επιλεγμένες περιοχές όπου εντοπίζονται οι μεγαλύτεροι εμπλουτισμοί σε κρίσιμα μέταλλα όπως είναι οι σπάνιες γαίες.

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 οικογένειά μου για τη στήριξή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην Ιαπωνία τις αποκαλούν «τους σπόρους της τεχνολογίας». Στις ΗΠΑ τις αποκαλούν «μέταλλα τεχνολογίας». Τα εν λόγω στοιχεία έχουν γίνει αναντικατάστατα στον κόσμο της τεχνολογίας εξαιτίας των μοναδικών μαγνητικών, φωσφορίζοντων και καταλυτικών ιδιοτήτων τους. Κάνουν εφικτό τον κόσμο υψηλής τεχνολογίας στον οποίο ζούμε σήμερα από τη μικρογραφία των ηλεκτρονικών συσκευών, μέχρι την ενεργοποίηση της πράσινης ενέργειας και των ιατρικών τεχνολογιών, έως την υποστήριξη βασικών τηλεπικοινωνιών και αμυντικών συστημάτων (<https://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements#.YVsD3ZpBxPY>).

Ο όρος «Σπάνιες Γαίες» ή αλλιώς Rare Earth Elements (REE) στη διεθνή βιβλιογραφία, αναφέρεται σε μια ομάδα 17 χημικών στοιχείων-μετάλλων εκ των οποίων τα 15 ανήκουν στην ομάδα των λανθανίδων, από λανθάνιο (^{57}La) έως το λουτήσιο (^{71}Lu), συν το σκάνδιο (^{21}Sc) και το ύτριο (^{39}Y) που δεν ανήκουν στις λανθανίδες αλλά παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες (Papangelakis and Moldoveanu 2014, Voncken 2016, Μέλφος 2020, <https://www.oryktosploutos.net/2017/07/blog-post-41/>) (Σχ. 1). Οφείλουν την ονομασία τους στη γαιώδη μορφή που παρουσιάζουν τα οξειδιά τους αλλά σε αντίθεση με τι υποδηλώνει το όνομά τους δεν είναι ακριβώς σπάνιες στο φλοιό της Γης. Το στοιχείο δημήτριο (^{58}Ce), για παράδειγμα, που είναι το πιο κοινό στοιχείο σπάνιων γαιών έχει μια μέση περιεκτικότητα 66,5 ppm στο φλοιό της Γης και έτσι ξεπερνά σε αφθονία, για παράδειγμα, την μέση περιεκτικότητα του μόλυβδου (^{82}Pb) τα 10 ppm ενώ παράλληλα ένα από τα λιγότερο κοινά στοιχεία σπάνιων γαιών, το λουτήσιο (^{71}Lu) με μέση περιεκτικότητα 0,8 ppm, έχει 200 φορές μεγαλύτερη αφθονία από αυτή του χρυσού (^{79}Au) τα 0,0031 ppm (Haxel et al. 2002, Voncken 2016) (Πιν. 1). Όμως, είναι σπάνιο να εμφανιστούν τα μέταλλα αυτά σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις ώστε να καταστεί οικονομικά ωφέλιμη η εξόρυξή τους, να δημιουργούν δηλαδή κοίτασμα και να πραγματοποιηθεί με μειωμένο περιβαλλοντικό κόστος (Μέλφος 2020, https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/).

Η κύρια διάκριση μεταξύ των REE γίνεται με βάση το ατομικό τους βάρος. Έτσι, ταξινομούνται στις ακόλουθες δύο ομάδες: Στις ελαφριές Σπάνιες Γαίες (LREE), που περιλαμβάνουν τα λανθάνιο (^{57}La), δημήτριο (^{58}Ce), πρασεοδύμιο (^{59}Pr), νεοδύμιο (^{60}Nd), προμήθειο (^{61}Pm), σαμάριο (^{62}Sm) και ευρώπιο (^{63}Eu) και στις βαριές Σπάνιες Γαίες (HREE), που περιλαμβάνουν τα γαδολίνιο (^{64}Gd), το τέρβιο (^{65}Tb), το δυσπρόσιο (^{66}Dy), το όλμιο (^{67}Ho), το έρβιο (^{68}Er), το θούλιο (^{69}Tm), το υτέρβιο (^{70}Yb), το λουτήσιο (^{71}Lu) συν το ύτριο (^{39}Y) και το σκάνδιο (^{21}Sc). Γενικά, οι βαριές Σπάνιες Γαίες (HREE) είναι κατά πολύ σπανιότερες από τις ελαφριές Σπάνιες Γαίες (LREE) και εξαιρετικά δυσεύρετες (Haxel et al.



Los Alamos
NATIONAL LABORATORY

Πίνακας 1: Κατάλογος με την αφθονία των σπάνιων γαιών στη φύση (Lide 2004, Krishnamurthy and Gupta 2015, Van Gosen et al. 2017)

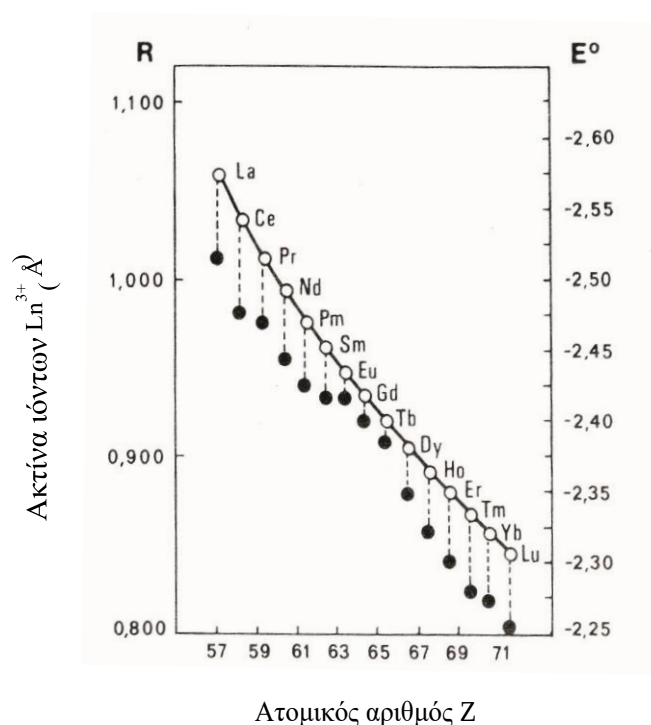
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ	ΑΤΟΜΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΑΦΘΟΝΙΑ ΚΡΟΥΣΤΑΣ(ppm)
Ελαφριές REE				
Σκάνδιο	Sc	21	44,96	22
Λανθάνιο	La	57	138.91	39
Δημήτριο	Ce	58	140.12	66.5
Πρασεοδύμιο	Pr	59	140.91	9.2
Νεοδύμιο	Nd	60	144.24	41.5
Προμήθειο	Pr	61	145	9,2
Σαμάριο	Sm	62	150.36	7.05
Ευρώπιο	Eu	63	151.96	2.0
Βαριές REE				
Ύτριο	Y	39	88.91	33
Γαδολίνιο	Gd	64	157.25	6.2
Τέρβιο	Tb	65	158.92	1.2
Δυσπρόσιο	Dy	66	162.50	5.2
Όλμιο	Ho	67	164.93	1.3
Έρβιο	Er	68	167.26	3.5
Θούλιο	Tm	69	168.93	0.52
Υτέρβιο	Yb	70	173.04	3.2
Λουτήσιο	Lu	71	174.97	0.8

2. ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ-ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Γεωχημική συμπεριφορά

Οι REE τείνουν να εμφανίζονται μαζί στο φλοιό της Γης επειδή μοιράζονται ένα τρισθενές φορτίο (REE^{3+}) και παρόμοιες ιοντικές ακτίνες. Εξαιρέσεις από το τρισθενές φορτίο αποτελούν το δημήτριο (^{58}Ce), το οποίο μπορεί να βρεθεί σε κατάσταση σθένους Ce^{4+} και το ευρώπιο (^{63}Eu), το οποίο μπορεί να εμφανιστεί με σθένος Eu^{2+} . Οι λανθανίδες (όλα τα στοιχεία του Πίνακα 1 εκτός από το σκάνδιο και το ύτριο) έχουν μια μοναδική ιδιότητα: κατά μήκος ολόκληρης της ομάδας, με κάθε αύξηση του ατομικού αριθμού, προστίθεται ένα ηλεκτρόνιο

σε μία εσωτερική ατελή στιβάδα (4f) παρά σε μία εξωτερική που είναι και το σύνηθες. Αυτή η ιδιότητα της επιλεκτικής πλήρωσης των εσωτερικών στιβάδων οδηγεί σε προοδευτική μείωση της ιοντικής ακτίνας των τρισθενών ιόντων των λανθανίδων από La^{3+} έως Lu^{3+} και αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως «συστολή των λανθανίδων» (Σχ. 2). Η συστηματική αυτή μείωση των ιοντικών ακτινών σε ολόκληρη την ομάδα έχει δύο σημαντικές συνέπειες: α) επηρεάζει την κλασμάτωση των REE σε υψηλό βαθμό, γεγονός που επιτρέπει τον ατομικό διαχωρισμό τους σε διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα και στην επεξεργασία μεταλλευμάτων και β) προσδίδει στις REE ασυνήθιστες και χρήσιμες χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως μοναδικές μαγνητικές ή/και οπτικές ιδιότητες (Chakhmouradian and Wall 2012, Van Gosen et al. 2017).



Σχήμα 2: Γραφική παράσταση της λανθανινικής συστολής (<https://repository.kallipos.gr/bitstream.pdf>)

Στα μαγματικά συστήματα, το υψηλό φορτίο των REE ιόντων εμποδίζει την ικανότητα αυτών των στοιχείων να επιτύχουν ισορροπία φορτίου και να διεισδύσουν στη δομή των κοινών ορυκτών που σχηματίζουν πετρώματα, γεγονός που δεν θα ίσχυε άμα εμφανίζονταν με κατάσταση σθένους $+2$ ή $+1$. Ως αποτέλεσμα, όταν τα κοινά πυριτικά ορυκτά (όπως αμφίβολοι, άστριοι και ολιβίνη) κρυσταλλώνονται, οι περισσότερες REE τείνουν να παραμένουν στο τήγμα. Τέτοια στοιχεία όπως οι REE, που δεν τείνουν να συμμετέχουν στις πρώιμες διαδικασίες σχηματισμού ορυκτών ονομάζονται ασυμβίβαστα στοιχεία. Εξαίρεση αποτελεί π.χ. το ευρώπιο (^{63}Eu), το οποίο συχνά εξαντλείται στα μάγματα καθώς είναι ενσωματωμένο

σε αστρίους εξαιτίας της κατάστασης σθένους του Eu^{2+} . Διαδοχικές γενιές της διαδικασίας της κλασματικής κρυστάλλωσης, αυξάνει τις συγκεντρώσεις των REE στο υπόλοιπο τήγμα έως ότου κρυσταλλωθούν μεμονωμένες φάσεις πλούσιες σε ορυκτά συνδεδεμένα με REE.

Τέλος, εκτός από το ιοντικό φορτίο (κατάσταση σθένους), άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή των REE μεταξύ ενός ορυκτού και του τήγματος είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η σύσταση υγρού, η μαγματική μεταφορά και ο βαθμός διαφοροποίησης μεταξύ των ορυκτών (Henderson 1984, McLennan 2011, Voncken 2016, Van Gosen et al. 2017).

2.2 Ορυκτά με REE

Τα ορυκτά που περιέχουν REE είναι πολυάριθμα, ποικίλα και συχνά πολύπλοκα στη σύνθεση. Σήμερα, τουλάχιστον 245 ορυκτά είναι γνωστό πως περιέχουν REE ως βασικό συστατικό της κρυσταλλικής τους δομής και του χημικού τους τύπου. Από αυτά το 43% περίπου είναι πυριτικά, ακολουθούν τα ανθρακικά με 23%, τα οξειδία με 14% και τα φωσφορικά άλατα με τα συναφή οξυσταλτικά με 14%, ενώ λιγότερο κοινά είναι τα θειικά άλατα. Η συντριπτική πλειοψηφία των ορυκτών REE (96%) κυριαρχείται από τα στοιχεία ^{58}Ce , ^{39}Y , ^{57}La , ^{60}Nd , γεγονός που είναι μάλλον λογικό λαμβάνοντας υπόψιν την αφθονία κρούστας σε ppm των συγκεκριμένων REE (Πιν. 1).

Αν και σημαντικές ποσότητες REE βρίσκονται σε εκατοντάδες ορυκτά, μόνο μερικά από αυτά κρίνονται επιδεκτικά επεξεργασίας για να αποδώσουν ένα εμπορεύσιμο προϊόν το οποίο θα εμφανίζεται σε ποσότητες επαρκείς για μηχανοποιημένη εξόρυξη. Μέχρι σήμερα, οι σπάνιες γαίες έχουν παραχθεί από σχεδόν 20 ορυκτά και μερικά μόνο από αυτά αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος της ιστορικής παραγωγής (95% των αποθεμάτων). Έτσι, τα κυριότερα ορυκτά με REE είναι ο μοναζίτης, ο μπαστναζίτης και το ξενότιμο (Chakhmouradian and Wall 2012, Voncken 2016).

2.2.1 Μοναζίτης

Το φωσφορικό ορυκτό μοναζίτης $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4]$ είναι το πρώτο ορυκτό μεταλλεύματος από το οποίο εξήχθησαν REE για βιομηχανική χρήση. Συνήθως περιέχει περίπου 70% οξειδία REE από τα οποία το μεγαλύτερο ποσοστό καταλαμβάνουν οι ελαφριές Σπάνιες Γαίες (LREE) με 20-30% Ce_2O_3 , 10-40% La_2O_3 και σημαντικές ποσότητες από νεοδύμιο, πρασεοδύμιο και σαμάριο. Επίσης, περιέχει μικρότερες ποσότητες από δυσπρόσιο, όλμιο, έρβιο και ύτριο με περιεκτικότητα που ποικίλλει από ίχνη μέχρι περίπου 5% Y_2O_3 καθώς και περιεκτικότητα 4-12% σε θόριο με παρουσία ουρανίου (Krishnamurthy and Gupta 2015). Η συνύπαρξη των συγκεκριμένων στοιχείων μαζί με τις REE στον μοναζίτη, προξενεί

το μεγαλύτερο πρόβλημα για την εξόρυξη και επεξεργασία τους που είναι η ραδιενέργεια και η διαχείριση των αποβλήτων (Μέλφος 2020). Γενικά, ο μοναζίτης εμφανίζεται ως δευτερεύον ορυκτό στους γρανίτες, γρανοδιορίτες και συναφείς πηγματίτες και σε μεταμορφωμένα πετρώματα. Λόγω του μεγάλου ειδικού βάρους του 4,8-5,5 και της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση, τείνει να συγκεντρώνεται, μαζί με άλλα ανθεκτικά ορυκτά όπως μαγνητίτης, ιλμενίτης, ρουτίλιο και ζirkόνιο, σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα ξενιστές μετά από διάβρωση και την επακόλουθη μεταφορά τους σχηματίζοντας προσχωματικά κοιτάσματα (Voncken 2016). Μπορεί να εμφανίζεται σε διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα σχετιζόμενα με αλλούβια μεταφορά (π.χ. ποτάμια) και έτσι τα σημαντικότερα αποθέματα βρίσκονται σε βαριές άμμους παραλιακών πεδίων (Krishnamurthy and Gupta 2015, Van Gosen et al. 2017).



Σχήμα 3: Πορτοκαλί κρύσταλλοι Μοναζίτη-(Ce) ([http://webmineral.com/data/Monazite-\(Ce\).shtml#.YVsPYZpBxPY](http://webmineral.com/data/Monazite-(Ce).shtml#.YVsPYZpBxPY))

2.2.2 Μπαστναζίτης

Ο μπαστναζίτης $[(\text{REE}, \text{Ce})(\text{CO}_3)\text{F}]$, είναι ένα μαγματικής προέλευσης φθοριούχο ανθρακικό ορυκτό με μεγάλες περιεκτικότητες σε REE 65-75% από τις οποίες και πάλι η συντριπτική πλειοψηφία είναι LREE, όπως δημήτριο, λανθάνιο, νεοδύμιο, πρασεοδύμιο (Krishnamurthy and Gupta 2015, Anderson et al. 2014). Από τις HREE μόνο το ύτριο εμφανίζεται συστηματικά ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία βρίσκονται σε ίχνη. Υπάρχουν, επίσης, άλλα δύο ορυκτά ο υδροξυ-μπαστναζίτης $[(\text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3(\text{OH}, \text{F})]$ και ο παρισίτης $[\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$ που είναι στενά συνδεδεμένα με τον μπαστναζίτη (Yunxiang et al.

1993). Συνήθως σχηματίζει μικρούς στρογγυλεμένους εξαγωνικούς ή μικρο-πρισματικούς κρυστάλλους σε χρώματα που ποικίλλουν. Εμφανίζεται με συμπαγή αλλά και με κοκκώδη μορφή. Όσον αφορά το γεωλογικό περιβάλλον, ο μπαστναζίτης βρίσκεται σε διάφορα πυριγενή πετρώματα, όπως οι καρμωνατίτες, σε φλεβικού τύπου κοιτάσματα, σε μεταμορφωμένα πετρώματα ζωνών επαφής και σε πηγματίτες (Abaka-Wood et al. 2016). Πλέον, ο μπαστναζίτης έχει αντικαταστήσει τον μοναζίτη ως το κυριότερο ορυκτό με REE καθώς δεν περιέχει ραδιενεργά στοιχεία (Th, U) και επίσης αποτελεί το κυρίαρχο μέταλλευμα στα δύο μεγαλύτερα κοιτάσματα REE στον κόσμο: το κοιτάσμα καρμωνατίτη στο Mountain Pass της Καλιφόρνια και το κοιτάσμα σίδηρο-καρμωνατίτη στο Bayan Obo της Κίνας (Van Gosen et al. 2017). Σε αντίθεση με τον μοναζίτη, ο μπαστναζίτης είναι χημικά ευαίσθητος στη διάβρωση και αυτό προκαλεί τη διάλυση των οξειδίων REE και σε μεταγενέστερο στάδιο τον συνδυασμό τους με διαθέσιμα φωσφορικά (Krishnamurthy and Gupta 2015).



Σχήμα 4: Κρύσταλλος Μπαστναζίτη-(Ce) ([http://webmineral.com/data/Bastnasite-\(Ce\).shtml#.YVsQdJpBxPY](http://webmineral.com/data/Bastnasite-(Ce).shtml#.YVsQdJpBxPY))

2.2.3 Ξενότιμο

Το ξενότιμο είναι ένα φωσφορικό ορυκτό του υτρίου (YPO_4) το οποίο περιέχει έως 67% REE. Σε αντίθεση με το μοναζίτη και τον μπαστναζίτη περιέχει, εκτός από το ύτριο, σημαντικές ποσότητες από HREE με συχνότερη την εμφάνιση δυσπρόσιου, υτέρβιου, έρβιου και γαδολίνιου. Με μικρότερες περιεκτικότητες, επίσης, περιέχονται τα στοιχεία τέρβιο, όλμιο, θούλιο και λουτήσιο. Το ξενότιμο θεωρείται η κύρια πηγή για HREE αλλά όπως και ο μοναζίτης περιέχει θόριο και ουράνιο, με μέση περιεκτικότητα από ίχνη έως 5,82% κ.β. σε UO_2 και από ίχνη έως 8,44% κ.β. σε ThO_2 , τα οποία ανάλογα με τη θέση του κοιτάσματος και

τη συγκέντρωση αυτών των δύο στοιχείων στο ορυκτό μπορεί να εξαχθούν ως υποπροϊόντα ή να θεωρηθούν απόβλητα (ραδιενεργά). Αποτελεί δευτερογενές ορυκτό στους πηγματίτες, παρατηρείται σε μη βασικά πυριγενή και σε μεταμορφωμένα πετρώματα όπως μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους ή πλούσιους σε χαλαζία γνεύσιους. Επίσης, παρουσιάζει, όπως και ο μοναζίτης, υψηλό ειδικό βάρος 4,75 κατά μέσο όρο και έτσι μπορεί να συγκεντρώνεται σε προσχωματικά κοιτάσματα και σε βαριές άμμους. Ωστόσο, τέτοιες αποθέσεις είναι σχετικά σπάνιες (Krishnamurthy and Gupta 2015, Voncken 2016).



Σχήμα 5: Ξενότιμο-(Y) (<https://www.mindat.org/min-4333.html>)

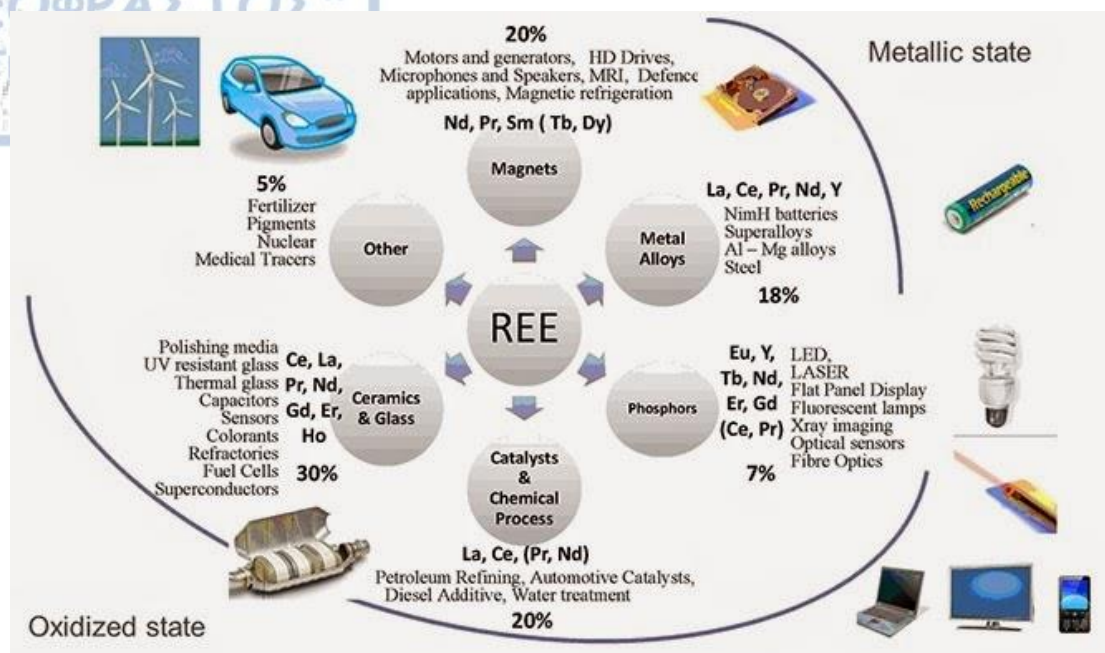
Εκτός από τα τρία κύρια ορυκτά με REE υπάρχουν και διάφορα άλλα τα οποία είναι ή θα μπορούσαν να καταστούν σημαντικά για την εμπορική εξόρυξη των σπανίων γαιών όπως ο απατίτης, ο αλλανίτης, ο φεργκιουσονίτης, ο φλορενσίτης, ο καινοσίτης, ο παρισίτης, ο λοπαρίτης, ο συγχυσίτης (Πιν. 2) (Krishnamurthy and Gupta 2015, Abaka-Wood et al. 2016) κ.ά.

Πίνακας 2: Επιλεγμένα ορυκτά με σπάνιες γαίες και οι περιεκτικότητες τους σε οξείδια REE (Chakhmouradian and Wall 2012, Abaka-Wood et al. 2016)

Mineral	Chemical Formula	REO content, %
Allanite	$(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	38
Bastnasite	$(\text{Ce, La, Y})(\text{CO}_3)\text{F}$	75
Fergusonite	$(\text{Ce, La, Nd})\text{NbO}_4$	53
Florencite	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	32
Kainosite	$\text{Ca}_2(\text{Y,Ce})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	38
Loparite	$(\text{Ce, La, Na, Ca, Sr})(\text{Ti, Nb})\text{O}_3$	30
Monazite	$(\text{Ce, La, Nd, Th})\text{PO}_4$	65
Parisite	$\text{Ca}(\text{Ce, La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}$	61
Synchysite	$\text{Ca}(\text{Ce,L a})(\text{CO}_3)_2\text{F}$	51
Xenotime	YPO_4	61

3. ΧΡΗΣΕΙΣ

Η ζήτηση για στοιχεία σπάνιων γαιών έχει εκτιναχθεί τα τελευταία χρόνια λόγω των εφαρμογών τους σε ένα ευρύ φάσμα καταναλωτικών προϊόντων, όπως στους καταλύτες αυτοκινήτων, στη μεταλλουργία (διύλιση μετάλλων, κράματα), χρωματισμό γυαλιού και κεραμικών, επίπεδες οθόνες (κινητά τηλέφωνα νέας γενιάς, υπολογιστές, τηλεοράσεις), οπτικές ίνες, λέιζερ, ραντάρ, δορυφόρους. Αποτελούν, επίσης, τις βασικές πρώτες ύλες στην αεροναυπηγική, στη διαστημική τεχνολογία, σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, στον αμυντικό εξοπλισμό (κινητήρες πολεμικών αεροσκαφών, συστήματα τηλεπικοινωνιών), σε διυλιστήρια πετρελαίου, λυχνίες φωτισμού (LED), γυαλιά οράσεως και σε πολλά άλλα. Οι υπερσύγχρονες εγκαταστάσεις παραγωγής ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως φωτοβολταϊκά συστήματα και ανεμογεννήτριες βασίζονται σχεδόν αποκλειστικά στη χρήση τους καθώς επίσης και οι μπαταρίες των ηλεκτροκίνητων οχημάτων, οι μόνιμοι μαγνήτες υψηλής απόδοσης, οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες στερεάς κατάστασης, οι υπεραγωγοί και άλλες αναδυόμενες τεχνολογίες. Τέλος, στην ιατρική χρησιμοποιούνται στους μαγνητικούς τομογράφους, στην ακτινοβολία για καρκινοπαθείς, στις χειρουργικές επεμβάσεις, στα όργανα ακτινογραφιών με ακτίνες X, στα ιατρικά λέιζερ και στους βηματοδότες (Σχ. 6) (Melfos and Voudouris 2012, Μέλφος 2020, https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/).



Σχήμα 6: Χρήσεις των σπάνιων γαιών στη βιομηχανία (https://www.oryktosploutos.net/2014/09/blog-post_95-3/)

3.1 Σκάνδιο (^{21}Sc)

Το σκάνδιο χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία ως μέταλλο μέσα σε κράματα αλουμινίου. Άλλες εφαρμογές βρίσκει στα διυλιστήρια πετρελαίου, σε λαμπτήρες φθορισμού, στην παραγωγή φωτός υψηλής έντασης όπως π.χ. στους λαμπτήρες υδραργύρου αλλά και στην αγροτική παραγωγή όπου με προσθήκη διαλύματος θειικού σκανδίου αυξάνεται η σοδειά (Voncken2016, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/21/scandium>, https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/)

3.2 Ύτριο (^{39}Y)

Χρησιμοποιείται και αυτό σε κράματα δύστηκτα μαγνησίου, αλουμινίου, χρωμίου, μολυβδαινίου και ζirkονίου, επίσης το ύτριο δομούσε έναν από τους πρώτους υπεραγωγούς που ανακαλύφθηκαν ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-9}$) (Wu et al. 1987), ενώ σήμερα τα παραπάνω κράματα εφαρμόζονται στους κινητήρες αεροστροβίλων λόγω της ανθεκτικότητάς τους (<https://www.rsc.org/periodic-table/element/39/yttrium>). Ακόμα, οξείδια του υτρίου είναι συστατικά των τηλεοράσεων, οθονών, φωτογραφικών μηχανών για προστασία του φακού από κραδασμούς και θερμότητα, των συσκευών ραντάρ, μικροκυμάτων και λέιζερ (Lide 2004, Voncken 2016).

3.3 Λανθάνιο (^{57}La)

Το λανθάνιο εμφανίζεται συνήθως μαζί με το δημήτριο και αποτελούν τα συχνότερα στοιχεία σπάνιων γαιών που παρατηρούνται. Έχει πολυάριθμες χρήσεις όπως στα κράματα μετάλλων, στις μπαταρίες Ni-La, στην κατασκευή ειδικών οπτικών φακών-φακών κάμερας και τηλεσκοπίου, στη διύλιση πετρελαίου (https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/) στα φωσφορικά (Σχ. 7) καθώς επίσης είναι και ένα σημαντικό συστατικό του πρώτου κεραμικού υπεραγωγού υψηλής θερμοκρασίας ($\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$) (Bednorz and Müller 1986).

3.4 Δημήτριο (^{58}Ce)

Μαζί και με το λανθάνιο βρίσκει εφαρμογές κυρίως στα κράματα σιδήρου, αλουμινίου, μαγνησίου, στα κεραμικά και στη βιομηχανία γυαλιού (Voncken 2016). Άλλες χρήσεις του είναι στους καταλύτες, στο χρωματισμό κοντέινερ, πλαστικών, παιχνιδιών (Emsley 2001), στα φωσφορικά (Σχ. 7) κ.ά.

3.5 Πρασεοδύμιο (^{59}Pr)

Χρησιμοποιείται σε κράματα μαγνησίου παράγοντας ισχυρά μέταλλα για την βιομηχανία αεροσκαφών (Rokhlin 2003) και σε μαγνήτες μαζί με το νεοδύμιο (https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/).

3.6 Νεοδύμιο (^{60}Nd)

Είναι γνωστό για τους πιο ισχυρούς μόνιμους μαγνήτες που έχουν κατασκευαστεί με χημικό τύπο $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Herbst and Croat 1991) οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία γκάμα αντικειμένων όπως κινητήρες αυτοκινήτων, ηλεκτρικά τιμόνια, ηλεκτρικές αντλίες καυσίμου, αισθητήρες, μετρητές οργάνων, κινητήρες DC χωρίς ψήκτες, ενεργοποιητές, υπολογιστές, CD-ROM, εκτυπωτές και φαξ, VCR και βιντεοκάμερες, κάμερες, ηχεία, ακουστικά, μικρόφωνα, συσκευές DVD, κινητά τηλέφωνα, στις «πράσινες τεχνολογίες» (Brown et al. 2002) κ.ά. Επίσης, το νεοδύμιο χρησιμοποιείται σε λέιζερ ή ως ενισχυτικό σε λέιζερ υτρίου-αλουμινίου (Voncken 2016).

3.7 Προμήθειο (^{61}Pm)

Λόγω του ότι είναι το μόνο φυσικά ραδιενεργό στοιχείο των σπάνιων γαιών με πολύ μικρό χρόνο ημιζωής, το προμήθειο δεν βρίσκει αρκετές εφαρμογές εκτός εργαστηρίου. Έτσι χρησιμοποιείται μόνο σε επιστημονικές έρευνες και ως πηγή ακτινών X και ακτινοβολίας σε ορισμένα όργανα μέτρησης.

3.8 Σαμάριο (^{62}Sm)

Η βασική χρήση του σαμαρίου είναι στους μαγνήτες μαζί με το κοβάλτιο. Ακόμα, χρησιμοποιείται στους πυκνωτές και στην οργανική σύνθεση ως αναγωγικός ή συνδεδεικός παράγοντας μαζί με το υτέρβιο (Girard et al. 1980).

3.9 Ευρώπιο (^{63}Eu)

Χρησιμοποιείται ως φωσφορίζουσα ουσία σε οθόνες τηλεοράσεων και υπολογιστών (Caro P 1998) καθώς και στα φωσφορίζοντα σημεία των χαρτονομισμάτων που δυσκολεύουν τη πλαστογράφηση (https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/).

3.10 Γαδολίνιο (^{64}Gd)

Το γαδολίνιο παρουσιάζει ειδικές εφαρμογές μικρής κυρίως κλίμακας όπως στην προστασία των πυρηνικών αντιδραστήρων και στην ιατρική σε μαγνητικούς τομογράφους, ακτινογραφίες κ.ά. (Sherry et al. 2009, Voncken 2016).

3.11 Τέρβιο (^{65}Tb)

Βρίσκει εφαρμογή στους μόνιμους μαγνήτες, τους οποίους βοηθά να αποδώσουν καλύτερα σε υψηλές θερμοκρασίες και στα φωσφορικά υλικά (Σχ. 7) (Nazarov et al. 2004, https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/).

3.12 Δυσπρόσιο (^{66}Dy)

Το δυσπρόσιο όπως και το τέρβιο βοηθά στην καλύτερη απόδοση των μόνιμων μαγνητών σε υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιείται, επίσης, ως ψυκτικό των ράβδων στους πυρηνικούς αντιδραστήρες και σε λέιζερ (Emsley 2001, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/66/dysprosium>).

3.13 Ολμιο (^{67}Ho)

Αποτελούν, μαζί με το δυσπρόσιο, τα πιο μαγνητικά στοιχεία των σπάνιων γαιών. Εφαρμογές του είναι ως πυκνωτής στους μαγνήτες υψηλής αντοχής, στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, στον εξοπλισμό τεχνολογίας μικροκυμάτων, στην ιατρική και οδοντιατρική σε συσκευές λέιζερ και στη δημιουργία κραμάτων με μαγνητικές ιδιότητες (Emsley 2001, Krishnamurthy and Gupta 2015).

3.14 Έρβιο (^{68}Er)

Το έρβιο χρησιμοποιείται στα φωσφορικά του σχήματος 7 όπως στις οπτικές ίνες, στα λέιζερ, σε επίπεδες οθόνες, ως φωτογραφικά φίλτρα και σε μικρότερο βαθμό σε κράματα

μετάλλων (http://avalonraremetals.com/rare_metals/erbium, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/68/erbium>).

3.15 Θούλιο (^{69}Tm)

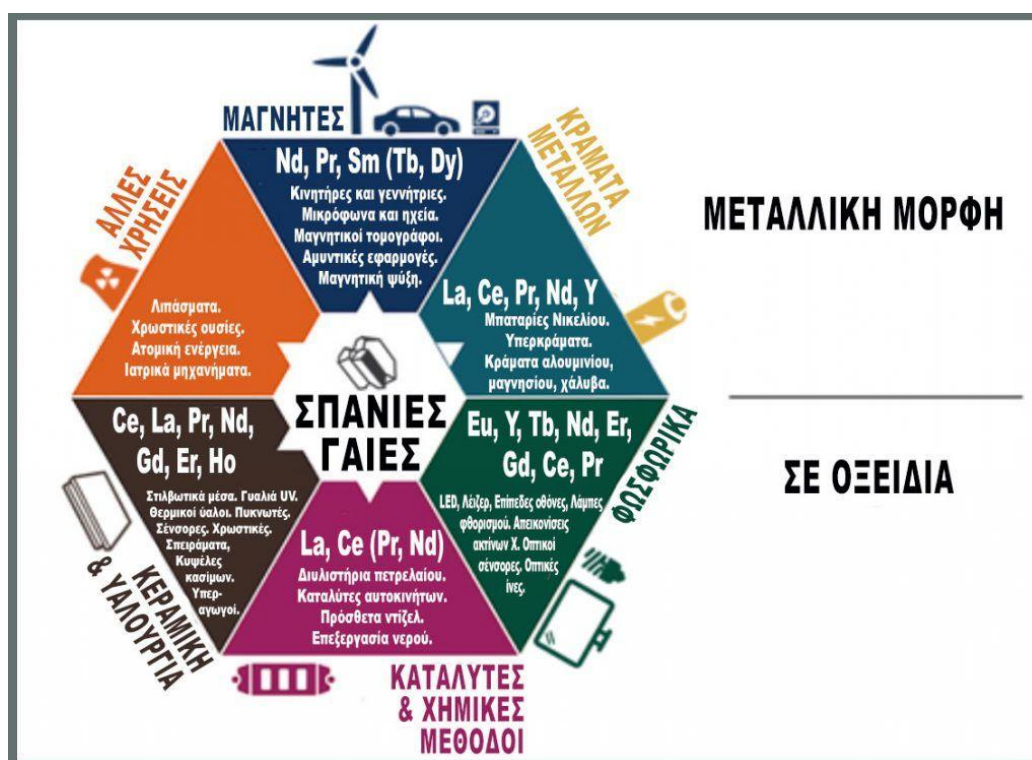
Ως μία από τις ακριβότερες και σπανιότερες σπάνιες γαίες βρίσκει λιγοστές εφαρμογές που περιορίζονται στα λέιζερ για την μετεωρολογία, την ιατρική και των στρατιωτικών εγκαταστάσεων (Koechner 2006).

3.16 Υτέρβιο (^{70}Yb)

Είναι και αυτό αρκετά σπάνιο στοιχείο το οποίο κυρίως χρησιμοποιείται για την ενίσχυση του ανοξειδωτου χάλυβα αλλά έχει και εφαρμογές στους πυκνωτές, σε καταλύτες κ.ά. (Emsley 2001).

3.17 Λουτήσιο (^{71}Lu)

Πολύ σπάνιο στοιχείο στη φύση, επίσης, με εφαρμογές στη ραδιοχρονολόγηση, στη διύλιση του πετρελαίου και σε scanner (Melcher and Schweitzer 1992).



Σχήμα 7: Διαφορετικές χρήσεις των REE (<https://aperopia.fr/09-2017/>)

4. ΤΥΠΟΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ

Τα κοιτάσματα REE εμφανίζονται σε διαφορετικά και σε ασυνήθιστα, γενικά, γεωλογικά περιβάλλοντα. Όπως έχει προαναφερθεί, οι REE είναι στοιχεία σχετικά συνήθη στο φλοιό της γης όμως, οι συγκεντρώσεις τους σε κοιτάσματα οικονομικού ενδιαφέροντος σπανίζουν (Van Gosen et al. 2017). Τα εκμεταλλεύσιμα ή/και τα δυνητικά κοιτάσματα REE απαντώνται κυρίως στα ακόλουθα πετρώματα ή αποθέσεις:

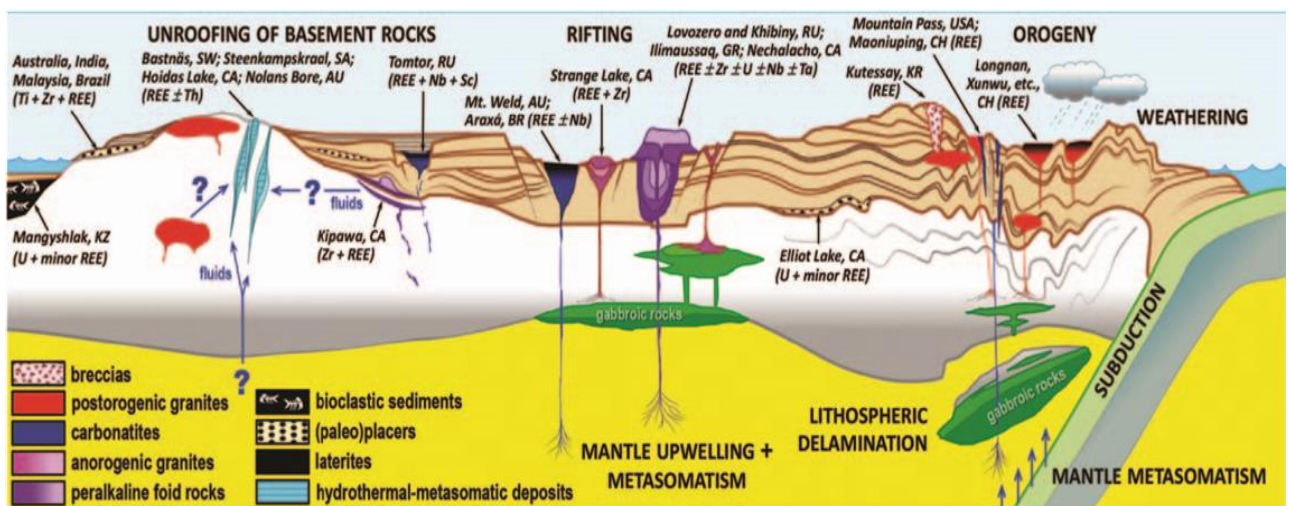
- Καρμπονατίτες. Οι καρμπονατίτες ορίζονται από την Διεθνή Ένωση Γεωλογικών Επιστημών (IUGS) ως πυριγενή πετρώματα αποτελούμενα άνω του 50% από ανθρακικά ορυκτά, κυρίως ασβεστίτη και δολομίτη και περιέχουν λιγότερο του 20% SiO_2 (Le Maitre 2002). Είναι σπάνια πετρώματα σε σύγκριση με τα πυριτικά πυριγενή πετρώματα αλλά έχουν γίνει σημαντικοί στόχοι αναζήτησης λόγω του εμπλουτισμού τους σε κρίσιμα στοιχεία. Εδώ και 50 σχεδόν χρόνια, οι καρμπονατίτες είναι η κύρια πηγή σπάνιων γαιών και ιδιαίτερα των ελαφριών Σπάνιων Γαιών (LREE) δηλαδή La, Ce, Pr και Nd ενώ πιθανώς να περιέχει Ta (ταντάλιο) και βαριές Σπάνιες Γαίες (HREE). Μολονότι οι περισσότεροι καρμπονατίτες περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις REE, μόνο μερικοί εμφανίζουν επαρκείς ποσότητες για να δικαιολογήσουν οικονομική εκμετάλλευση. Ο συγκεκριμένος τύπος κοιτασμάτων REE αντιπροσωπεύει σημαντικά κοιτάσματα παγκοσμίως όπως το Mountain Pass της Καλιφόρνια, ΗΠΑ, το Bayan Obo στην εσωτερική Μογγολία, Κίνα και το Mount Weld στην Αυστραλία (Verplanck and Hitzman 2016).
- Υπερ-αλκαλικά/αλκαλικά πυριγενή πετρώματα. Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών καθώς και άλλα κρίσιμα μέταλλα δεν εισέρχονται εύκολα στην κρυσταλλική δομή των κύριων ορυκτών των πετρωμάτων κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσής τους και έτσι εμπλουτίζονται προοδευτικά στο μάγμα. Κατά συνέπεια, τα στοιχεία αυτά τείνουν να συγκεντρώνονται σε υψηλής κρυστάλλωσης πετρώματα όπως είναι οι γρανίτες και οι νεφελινοί συηνίτες. Τα συγκεκριμένα πετρώματα είναι αρκετά συχνά συνδεδεμένα με οικονομικού ενδιαφέροντος συγκεντρώσεις σπάνιων μετάλλων αλλά και των σπάνιων γαιών συμπεριλαμβανομένου του υτρίου (Y). Επιπλέον, αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές βαριών Σπάνιων Γαιών (HREE). Έτσι, έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον στη βιομηχανία αναζήτησης κοιτασμάτων, με ήδη γνωστά κοιτάσματα να υπάρχουν στο Thor Lake, στο Strange Lake και στα Red Wine Mountains του Καναδά, στο Pilanesberg της Νότιας Αφρικής, στα Lovozero και

Khibiny της Ρωσίας, στο Dubbo Zirconia της Αυστραλίας και στο Ilimaussaq της Γροιλανδίας (Dostal 2016).

- Αργιλικές αποθέσεις προσρόφησης ιόντων. Τα κοιτάσματα REE τύπου αργίλων προσρόφησης ιόντων αποτελούν την κυρίαρχη πηγή βαριών Σπάνιων Γαιών (HREE) και υτρίου (Y) στον κόσμο. Οι συγκεκριμένες αποθέσεις ονομάζονται έτσι διότι τα γρανιτικά πετρώματα όπου φιλοξενείται το κοίτασμα έχουν αποσαθρωθεί επιφανειακά σχηματίζοντας ένα αργιλικό στρώμα που περιέχει περίπου 50% παραπάνω ανταλλάξιμα ιόντα REE και Y σε σχέση με το υπόλοιπο πέτρωμα. Οι ευνοϊκότερες συνθήκες για να σχηματιστεί ένα τέτοιο κοίτασμα είναι σε εύκρατες και τροπικές περιοχές με μέσες έως υψηλές θερμοκρασίες και βροχοπτώσεις. Έχουν ανακαλυφθεί πάνω από 200 παρόμοιες αποθέσεις βαριών και ελαφριών Σπάνιων Γαιών στη νότια Κίνα καθώς και άλλες στη Μαδαγασκάρη, το Μαλάουι, τη Βραζιλία και την νοτιοανατολική Ασία (Sanematsu and Watanabe 2016, Smith et al. 2016).
- Προσχωματικά (placer) κοιτάσματα μοναζίτη-ξενότιμου. Τα κοιτάσματα ιζηματογενούς προέλευσης δημιουργούνται από τις διαδικασίες μηχανικής και χημικής αποσάθρωσης, μεταφοράς και βαρυτικού διαχωρισμού των ορυκτών και τελικής απόθεσής τους σε ιζηματογενείς λεκάνες. Αποτέλεσμα των παραπάνω διαδικασιών είναι να συσσωρεύονται μεγάλες ποσότητες βαριών και ανθεκτικών ορυκτών, όπως ο μοναζίτης [(Ce,La,Nd,Th)PO₄] και το ξενότιμο (YPO₄), σχηματίζοντας κοιτάσματα πλούσια σε REE τόσο σε αλλουβιακά όσο και σε παράκτια περιβάλλοντα. Αναλόγως του μηχανισμού γένεσής τους και των διαφορετικών περιβαλλόντων εμφάνισής τους αυτά τα κοιτάσματα διακρίνονται σε ελούβια, αλλούβια, αιολικά, παράκτια και (παλαιό) απολιθωματοφόρα. Προσχωματικά κοιτάσματα έχουν ανακαλυφθεί σε περιοχές των ΗΠΑ, της Βραζιλίας, της Κίνας, της Αυστραλίας και της Ινδίας (Sengupta and Van Gosen 2016).
- Φωσφορίτες. Οι φωσφορίτες είναι θαλάσσια ιζηματογενή πετρώματα στα οποία τα φωσφορικά ορυκτά είναι τα κύρια συστατικά τους (περισσότερο από 18% P₂O₅) (Cathcart 1980). Επιπλέον, άλλα κύρια συστατικά τους είναι ο χαλαζίας, τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης και δολομίτης), αργιλικά ορυκτά (μοντμοριλονίτης, ιλλίτης, χλωρίτης και καολινίτης), οξείδια του Fe (γκαιτίτης, αιματίτης, λειμωνίτης) καθώς και οργανική ύλη που εμφανίζεται σε πολλές αποθέσεις. Σχετικά πρόσφατα αποδείχθηκε πως οι ιζηματογενείς αποθέσεις φωσφοριτών π.χ. στις ΗΠΑ, είναι πολύ εμπλουτισμένες σε REE, είναι 100% απολήψιμες και με τις τωρινές μεθόδους εξόρυξης

και μπορούν να αποτελέσουν πιθανές πηγές HREE. Επιπρόσθετα, το μέγεθος ορισμένων κοιτασμάτων φωσφορίτη (δεν έχουν εκμεταλλευθεί ακόμα) και οι συγκεντρώσεις HREE ξεπερνούν αυτές των πλουσιότερων κοιτασμάτων REE στον κόσμο, για παράδειγμα τις αργίλους με HREE της Κίνας, γεγονός πολύ ενθαρρυντικό για μια μελλοντική οικονομική εκμετάλλευσή τους. Αυτές οι εμφανίσεις βρίσκονται παντού στον κόσμο δηλαδή στη βόρεια και νότια Αμερική, στην Αφρική, στη Μέση Ανατολή και Ασία, στην Ευρώπη, στη Ρωσία και στην Αυστραλία (Emsbo et al. 2016).

Άλλοι τύποι κοιτασμάτων που δυνητικά θα μπορούσαν να περιέχουν υψηλές περιεκτικότητες σε σπάνιες γαίες αρκετές για οικονομική εκμετάλλευση είναι τα κοιτάσματα γρανιτικού πηγματίτη (London 2016), πορφυριτικού χαλκού και μολυβδαινίου (John and Taylor 2016), επιθερμικού χρυσού (Kelley and Spry 2016), αποθέσεις μοναζίτη-ξενότιμου σε συμπαγή γνεύσιο (Van Gosen et al. 2017) κ.ά.



Σχήμα 8: Γνωστά κοιτάσματα στον κόσμο και τα αντίστοιχα γεωλογικά τους περιβάλλοντα (Chakhmouradian and Wall 2012)

5. ΜΕΓΑΛΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ



Σχήμα 9: Γεωγραφική εξάπλωση κοιτασμάτων REE στον κόσμο (Van Gosen et al. 2017)

5.1 Κίνα

Η Κίνα διαθέτει τα μεγαλύτερα αποθέματα REE στον κόσμο μετρώντας 136 Mt επιβεβαιωμένα αποθέματα οξειδίων REE (Xie et al. 2016). Ταυτόχρονα, είναι πλέον υπεύθυνη για περισσότερο από το 60% της παγκόσμιας παραγωγής (Μέλφος 2020), μετά όμως από μία περίοδο διαρκούς μείωσης του μεριδίου αγοράς της από άνω του 95% που είχε φτάσει το 2010 (Tse 2011). Στην Κίνα, επίσης, έχουν ανακαλυφθεί εδώ και δεκαετίες δύο τεράστια κοιτάσματα REE, τα κοιτάσματα καρμπονατίτη στο Bayan Obo και στο Maoniuping, που κατέχουν αντίστοιχα την πρώτη και τρίτη θέση των μεγαλύτερων κοιτασμάτων REE του πλανήτη. Έκτοτε, έχουν εντοπιστεί τουλάχιστον 20 ακόμη κοιτάσματα καρμπονατίτη με αποθέματα 134 Mt, καλύπτοντας το 98,40% των συνολικών αποθεμάτων της χώρας. Εκτός του παραπάνω τύπου κοιτάσματος, έχουν ανακαλυφθεί πολλά άλλα, τύπου αργίλων προσρόφησης ιόντων, προσχωματικά και παράκτια, σε πηγματίτες αλλά και ως υποπροϊόντα σε κοιτάσματα αργίλων, βωξίτη και ουρανίου. Ειδικότερα, τα κοιτάσματα τύπου αργίλων προσρόφησης ιόντων αποτελούν την κυριότερη πηγή βαριών Σπάνιων Γαιών και υτρίου, 1/3 των αποθεμάτων υτρίου στον κόσμο, ενώ τα κοιτάσματα καρμπονατίτη είναι τα σημαντικότερα για τις ελαφριές Σπάνιες Γαίες (Xie et al. 2016).

5.1.1 Bayan Obo



Σχήμα 10: Το τεραστίων διαστάσεων κοίτασμα Bayan Obo
(<https://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA13969>)

Το τεράστιο κοίτασμα καρμπονατίτη του Bayan Obo της εσωτερικής Μογγολίας αποτελεί το μεγαλύτερο κοίτασμα REE στον κόσμο ενώ περιέχει επίσης σημαντικές ποσότητες Nb και Fe. Διερευνήθηκε αρχικά και εξορύχθηκε ως κοίτασμα Fe με ποσότητες REE να εξάγονται ως υποπροϊόντα. Έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορα μοντέλα που υποστηρίζουν πως αποτελεί κοίτασμα Fe-Cu-Au, κοίτασμα που δημιουργήθηκε από πρόσκρουση μετεωρίτη, μαγματικό κοίτασμα που υπέστη υδροθερμική εξαλλοίωση ή/και κοίτασμα αντικατάστασης καρμπονατίτη (Mao et al. 2008, Lai et al. 2012). Γενικά θεωρείται πως η μεταλλοφορία REE σχηματίστηκε μετά από πολλαπλά επεισόδια υδροθερμικής δραστηριότητας που ξεκίνησαν από τον μέσο-Προτεροζωικό μεγαϊώνα (περίπου 1.300 Ma), σε περιβάλλον ηπειρωτικής διάρρηξης μέσα στην Columbia ή Nuna παλαιά υπερήπειρο (Drew et al. 1990). Η σειρά του Bayan Obo αποτελείται από εννιά λιθολογικές μονάδες από την H1 έως την H9, με τον δολομίτη της λιθολογικής μονάδας H8 να αποτελεί το κυρίαρχο πέτρωμα ξενιστή για τη μεταλλοφορία REE. Τα κυριότερα ορυκτά της μεταλλοφορίας είναι ο μαγνητίτης, ο νιοβίτης ($[\text{Fe}, \text{Mn}]\text{Nb}_2\text{O}_6$), ο μπαστναζίτης, ο παρισίτης ($\text{REE}_2\text{Ca}[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$), ο αχνίτης, ο μοναζίτης και το ξενότιμο. Υπάρχουν επίσης νέα ορυκτά που ανακαλύφθηκαν και φέρουν REE όπως ο βαοσίτης ($\text{Ba}[\text{Nb}, \text{Ti}]_2\text{SiO}_7$) και ο κορδυλίτης ($\text{Ba}[\text{Ce}, \text{La}]_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$). Όλα τα παραπάνω ορυκτά

του κοιτάσματος που φέρουν REE, Nb, Fe και Ta σχετίζονται με μαγματικές-υδροθερμικές διαδικασίες της μέσο-Προτεροζωικής εξέλιξης καρμπονατιτικού μάγματος (Xie et al. 2016).

Τα αποθέματα του κύριου και του ανατολικού σώματος της μεταλλοφορίας υπολογίζονται σε 57.4 Mt με μέσο όρο 6% REO, 2,2 Mt με μέσο όρο 0,13% Nb₂O₅ και τουλάχιστον 1500 Mt με μέσο όρο 35% Fe (Fan et al. 2004).

Πίνακας 3: Μέση περιεκτικότητα του κοιτάσματος σε REE (Voncken 2016)

Οξείδιο	%κ.β
La ₂ O ₃	24-26
CeO ₂	50
Pr ₆ O ₁₁	3-5
Nd ₂ O ₃	16-18
Sm ₂ O ₃	1.5
Eu ₂ O ₃	0.2
Gd ₂ O ₃	0.4
(Tb-Lu) ₂ O ₃	0.2-0.3
Y ₂ O ₃	0.3

5.1.2 Maoniuping

Το κοιτάσμα Maoniuping αποτελεί το σημαντικότερο κοιτάσμα REE της νοτιοδυτικής Κίνας με επιβεβαιωμένα αποθέματα 3,17 Mt με μέσο όρο 2,95% κ.β. REO, 0,6 Mt Pb, 0,08 Mt Mo, 13,24 Mt CaF₂, 19,76 Mt BaSO₄ και 0,83 Mt SrSO₄ (Hou et al. 2009). Ως προς την γεωλογία της η περιοχή χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση καρμπονατίτη ηλικίας 29,9 Ma ο οποίος υπέρκειται ενός γρανιτικού σώματος ηλικίας 146 Ma μαζί με ρυόλιθο άγνωστης ηλικίας. Ο καρμπονατίτης, ο οποίος φιλοξενεί την μεταλλοφορία, αποτελείται από ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, φθορίτης, βιοτίτης, πυρόξενοι (αιγιρίνης, αυγίτης), αμφίβολοι (αρφβεδσονίτης), βαρύτης, μικροκλινής, απατίτης, χαλαζίας, ορυκτά που φέρουν REE και άλλα δευτερεύοντα όπως ο μαγνητίτης. Η μεταλλοφορία ηλικίας 26-27 Ma εμφανίζεται υπό μορφή φλεβών, με διάσπαρτες ζώνες, ζώνες stockwork, breccias ή πηγματιτικές μέσα στον καρμπονατίτη και σε μικρότερο βαθμό μέσα στον γρανίτη και τον ρυόλιθο. Το πηγματιτικής μορφής μετάλλευμα εμφανίζεται κυρίως στα ανώτερα μέρη του καρμπονατίτη, ο οποίος

περιβάλλεται από φλέβες και συστήματα stockwork ενώ με ζώνωση προς τα κατώτερα στρώματα εμφανίζεται η διάσπαρτη μορφή. Το κύριο ορυκτό που φέρει REE είναι ο μπαστναζίτης και δευτερευόντως ο παρισίτης. Ο καρμπονατίτης είναι εξαιρετικά εμπλουτισμένος σε υψηλής ιοντικής ακτίνας λιθόφιλα στοιχεία LREE, Sr, Ba αλλά ταυτόχρονα και φτωχός σε Nb, Ta, Zr, Hf, Ti γεγονός που δείχνει πηγή προέλευσής του τον μανδύα (Xu et al. 2002).

Το κοίτασμα του Maoniuping, όπως και πολλά άλλα κοιτάσματα καρμπονατίτη της ίδια μεταλλοφόρας ζώνης στη νοτιοδυτική Κίνα, χαρακτηρίζονται από ζώνωση από ένα εξωτερικό (άνω) σύστημα φλεβών REE, σε ένα μεσαίο πηγματιτικής μορφής μετάλλευμα REE και τέλος σε ένα εσωτερικό (κάτω) διάσπαρτης μορφής (Xie et al. 2016).

5.2 Η.Π.Α

5.2.1 Mountain Pass



Σχήμα 11: Τοποθεσία του κοιτάσματος του Mountain Pass (Voncken 2016)

Το Mountain Pass κοίτασμα REE βρίσκεται στο ανατολικό άκρο της ερήμου Μοχάβε στην κομητεία Σαν Μπερναντίνο, της νοτιοανατολικής Καλιφόρνια και φιλοξενείται μέσα σε καρμπονατίτη που αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως «Sulphide Queen Carbonatite» (Verplanck and Hitzman 2016). Αυτός αποτελεί ένα σύνθετο, τραπεζοειδές σώμα σοβίτη (χονδρόκοκκου καρμπονατίτη) πλούσιο στο ορυκτό ανκερίτη. Κατά την περίοδο 1965 με 1995 το κοίτασμα αποτελούσε τη μεγαλύτερη πηγή REE στον κόσμο (Castor 2008a). Οι διαστάσεις του σώματος αγγίζουν τα 700 μ. σε μήκος, με μέσο πλάτος τα 75 μ. και γωνία βύθισης 45°

προς τα νοτιοδυτικά. Ο καρμπονατίτης είναι η νεότερη, σχετικά, μονάδα που διείσδυσε στα πετρώματα της περιοχής η οποία χρονολογείται στα 1375 Ma ενώ ακολουθεί μια σειρά υπεραλκαλικών διεισδύσεων που περιλαμβάνουν συηνίτη, γρανίτη και σονκινίτη ηλικίας 1400-1410 Ma (DeWitt et al. 1987). Οι κύριες ορυκτές φάσεις είναι ο ασβεστίτης και ο δολομίτης, με δευτερεύουσες φάσεις τον βαρύτη, φλογοπίτη, φθορίτη στροντιανίτη, κερουσίτη (Castor 2008b). Ο μπαστναζίτης είναι το κύριο ορυκτό που περιέχει REE, μαζί με τον παρισίτη, τον συγχυσίτη, τον μοναζίτη ενώ σε μικρότερο βαθμό ο αλλανίτης, ο απατίτης, ο φλωρενσίτης, ο υδροξυ-μπαστναζίτης (Mariano and Mariano 2012) κ.ά. Έχουν παρατηρηθεί και αναλυθεί έξι κύριοι τύποι μεταλλεύματος στο Mountain Pass: σκληρό καφέ μέταλλευμα, μαύρο, ροζ, λευκό, breccia και μπλε ινώδες μέταλλευμα, που δημιουργήθηκαν κυρίως από τη δράση υδροθερμικών διαλυμάτων.

Τα αποδεδειγμένα και πιθανά αποθέματα στο Mountain Pass, σύμφωνα με τον Απρίλιο του 2012, ανέρχονται σε 16,7 εκατομμύρια τόνους μεταλλεύματος με μέσο όρο 7,89% κ.β. οξείδια REE και με βαθμό αποκοπής 5% κ.β. (Molycorp Inc. 2012). Η υψηλή ποιότητα του μεταλλεύματος οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητά του σε μπαστναζίτη (15-20%) και στο γεγονός πως ο μπαστναζίτης αποτελείται από περίπου 75% κ.β. οξείδια REE (Verplanck and Hitzman 2016).

Πίνακας 4: Μέση περιεκτικότητα του κοιτάσματος σε REE (Castor 2008a)

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



Σχήμα 12: Τοποθεσία του κοιτάσματος Mount Weld (Voncken 2016)

Το κοίτασμα Mount Weld στη δυτική Αυστραλία φιλοξενείται μέσα σε μια λατεριτική ακολουθία που αναπτύχθηκε πάνω σε στρώματα καρμπονατίτη. Αυτή η λατεριτική ακολουθία αποτελείται από μια υπερκείμενη ζώνη εμπλουτισμού πάχους έως 90 μ. και μία ενδιάμεση ζώνη πάχους 3 έως 30 μ. που επικαλύπτει τον υποκείμενο καρμπονατίτη. Μέσω δεδομένων ραδιοϊσοτόπων έχει υπολογιστεί η ηλικία διείδυσης του καρμπονατίτη στα 2080-2100 Ma (Smith et al. 2016). Λιμνοθαλάσσια και προσχωσιγενή ιζήματα πάχους 20 έως 80 μ. καλύπτουν τον λατερίτη (Verplanck and Hitzman 2016). Τα κύρια ορυκτά που αποτελούν τον λατερίτη είναι ο γκαιτίτης και ο αιματίτης με δευτερεύοντα τον ασβεστίτη, δολομίτη, καολινίτη, μαγνητίτη, μοντμοριλλονίτη, ιλμενίτη, ρουτίλιο και ίχνη από χαλαζία, βαρύτη, βερμικουλίτη (Lottermoser 1990) κ.ά. Ο δευτερογενής μοναζίτης είναι το κυριότερο ορυκτό που φέρει REE στο κοίτασμα ενώ σε μικρότερο βαθμό ο απατίτης, ο φλωρενσίτης, ο κερνανίτης, ο κρανδαλίτης και ο ραβδοφανής. Ο μοναζίτης εμφανίζεται κυρίως λεπτόκοκκος και μπορεί να εμφανιστεί ψευδόμορφος μέσα στον απατίτη και στον ραβδοφανή (Mariano 1989). Επίσης, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις HREE εμφανίζονται στο ξενότιμο (-Y) και στον τσερτσίτη (-Y).

Η εκτίμηση των συνολικών πόρων του Mount Weld ανέρχεται στους 23,9 εκατομμύρια τόνους, με μέσο όρο 7,9% οξείδια REE ενώ συνολικά 1,9 εκατομμύρια τόνοι οξειδίων REE

είναι διαθέσιμοι. Εκτός από REE το κοιτάσμα περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις Nb, Ta, Zr και φωσφορικών (Smith et al. 2016).

Πίνακας 5: Μέση περιεκτικότητα του κοιτάσματος σε REE (Lynas corporation 2013)

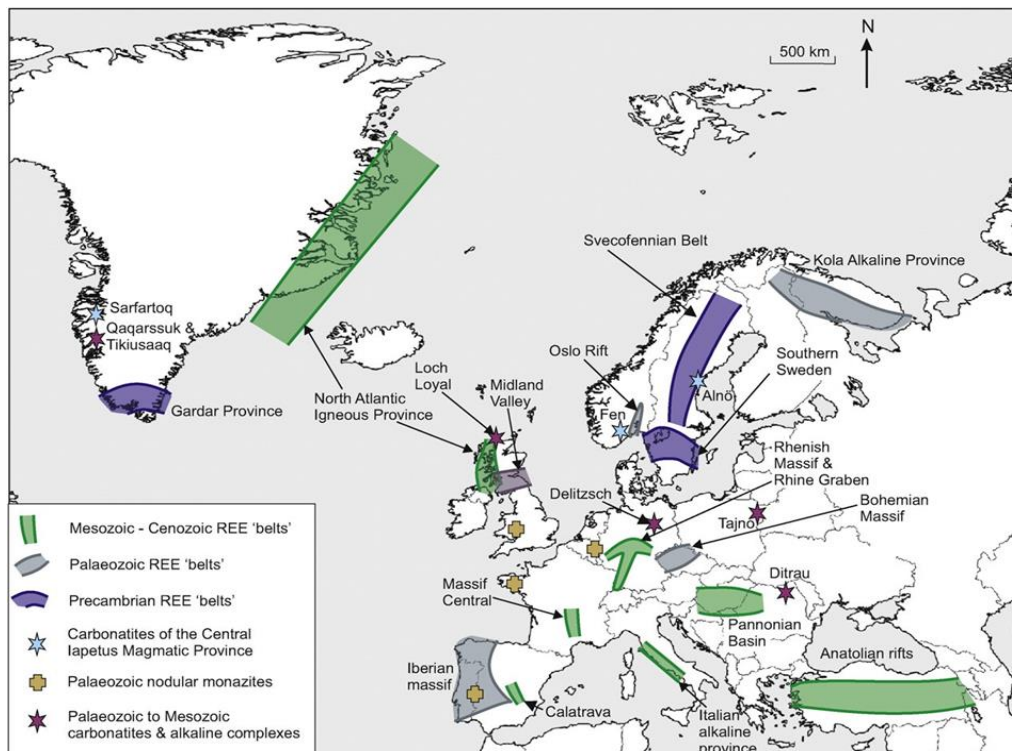
Οξείδιο	% κ.β
La ₂ O ₃	25.50
CeO ₂	46.74
Nd ₂ O ₃	18.50
Pr ₆ O ₁₁	5.32
Sm ₂ O ₃	2.27
Dy ₂ O ₃	0.12
Eu ₂ O ₃	0.44
Tb ₂ O ₃	0.07

6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΗΣ

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα κρίσιμα και σπάνια μέταλλα που είναι σημαντικά για την επίτευξη του στόχου μιας βιώσιμης ανάπτυξης. Ωστόσο, η ευρωπαϊκή βιομηχανία δεν είναι σε θέση να καλύψει τις ανάγκες της από εγχώριες πηγές και αναγκάζεται να εισάγει προϊόντα και πρώτες ύλες από τρίτες χώρες (Melfos and Voudouris 2012). Ενδεικτικά, κατά την προηγούμενη δεκαετία αλλά και παλαιότερα σχεδόν το 90% των συνολικών REE που εισέρχονταν στην παγκόσμια αγορά παράγονταν στην Κίνα και η ΕΕ έπρεπε να εισάγει σχεδόν όλες τις REE είτε ως πρώτες ύλες είτε ως προϊόντα, όπως μπαταρίες και μαγνήτες (Wall 2014). Για αυτόν τον λόγο, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 2014 προσδιόρισε τις REE, ιδιαίτερα τις HREE, ως κρίσιμα μέταλλα με σημαντικό κίνδυνο προμήθειας (EC 2014) και χρηματοδότησε παράλληλα διάφορα ερευνητικά έργα, συμπεριλαμβανομένων των έργων EURARE και ASTER, για να εξεταστούν τα διάφορα βήματα κατά μήκος της αλυσίδας εφοδιασμού των REE.

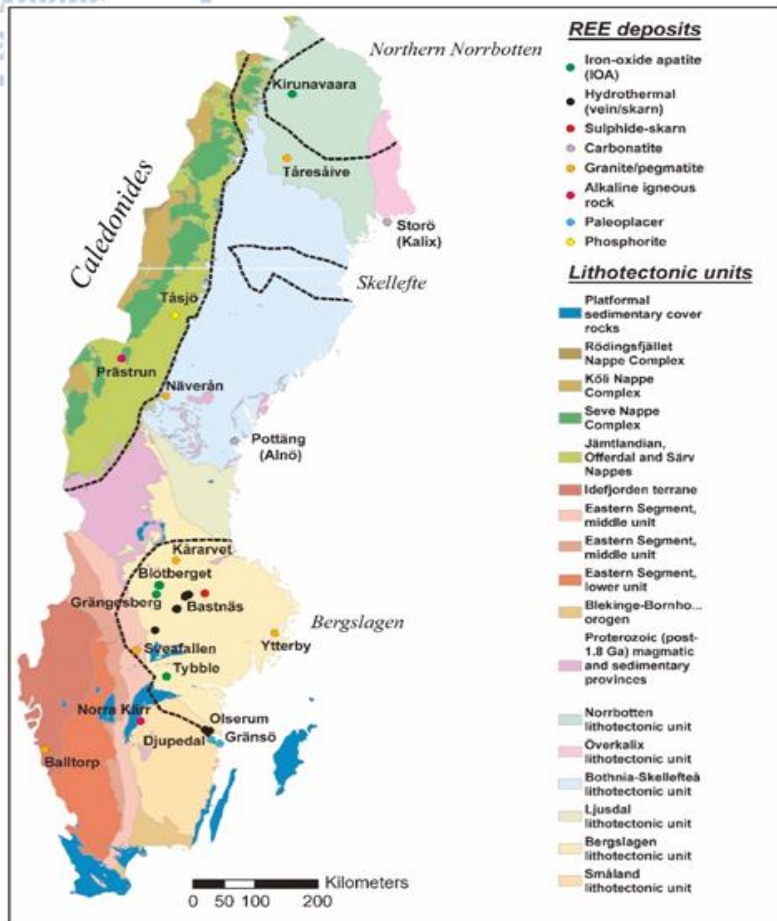
Παρόλο που, προς το παρόν, δεν εξορύσσονται REE στην Ευρώπη τα πιθανά αποθέματα είναι ευρέως διαδεδομένα και πολλά βρίσκονται υπό διερεύνηση. Οι σημαντικότερες εμφανίσεις στην Ευρώπη συνδέονται με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα και καρμπονατίτες. Επίσης, έχουν προσδιοριστεί συγκεκριμένες μεταλλογενετικές ζώνες REE με βάση την ηλικία, το τεκτονικό καθεστώς, τη λιθολογία και τους γνωστούς εμπλουτισμούς REE (Σχ. 13) (Goodenough et al. 2016). Τα πιο γνωστά πρωταρχικά κοιτάσματα είναι εκείνα που

σχετίζονται με το μέσο-Προτεροζωικό μαγματισμό στη Γροιλανδία και τη Σουηδία και με νέο-προτεροζωικούς έως Παλαιοζωικούς καρμπονατίτες σε όλη τη Γροιλανδία και τη Σκανδιναβική ζώνη (Σχ. 13). Ωστόσο, υπάρχουν και λιγότερο γνωστά κοιτάσματα που δημιουργήθηκαν από μεταγενέστερο μαγματισμό και αποτελούν σημαντικούς στόχους για περαιτέρω έρευνα.



Σχήμα 13: Κατά προσέγγιση οι βασικές μεταλλογενετικές ζώνες REE της Ευρώπης (Goodenough et al. 2016)

6.1 Σουηδία



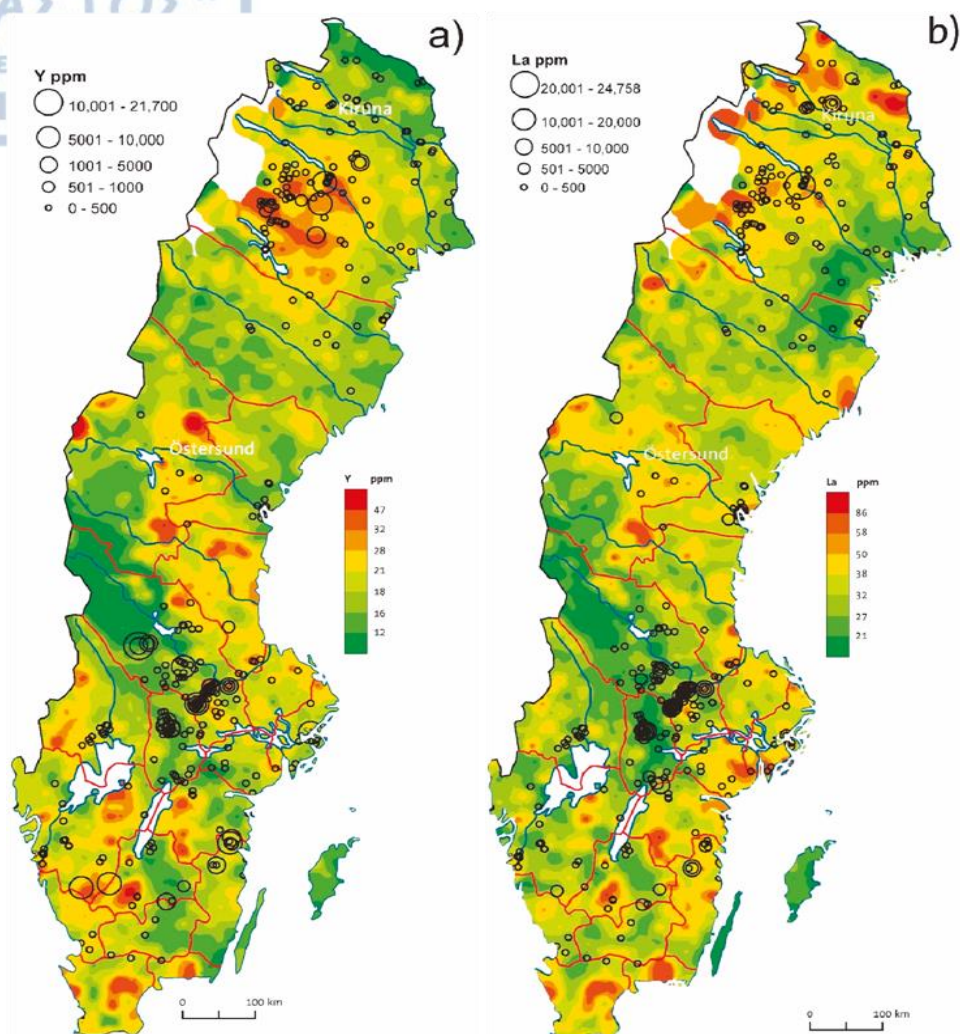
Σχήμα 14: Απλοποιημένος χάρτης με τις κύριες λιθοστρωματογραφικές ενότητες της Σουηδίας και τις σημαντικότερες εμφανίσεις REE (Sadeghi et al. 2020)

Στην Σουηδία το κοιτάσμα Norra Kärr αντιπροσωπεύει ένα από τα πιο προηγμένα και πολλά υποσχόμενα έργα για εξόρυξη REE στην Ευρώπη. Επίσης, οι εμφανίσεις REE είναι εκτεταμένες σε όλη τη χώρα με ορισμένες περιοχές ιδιαίτερα πλούσιες. Οι κυριότεροι τύποι κοιτασμάτων που φέρουν REE είναι:

- Γρανιτικοί πηγματίτες και γρανιτοειδή. Οι σημαντικότεροι γρανιτικοί πηγματίτες και γρανιτοειδή είναι το Tåresåive (υψηλότερη περιεκτικότητα $REE_{total}=94.900$ ppm) στη βόρεια Σουηδία, το Näverån στην κεντρική Σουηδία (υψηλότερη περιεκτικότητα $REE_{total}=6.929$ ppm) καθώς και τα γρανιτοειδή στο Bergslagen (υψηλότερη περιεκτικότητα $REE_{total}=30.624$ ppm) και οι γρανίτες π.χ. του Balltorp στο νοτιοδυτικό τμήμα της Σουηδίας (υψηλότερη περιεκτικότητα $REE_{total}=8.800$ ppm) (Sadeghi et al. 2020).
- Αλκαλικά πυριγενή πετρώματα(συνήνιτες) και καρμωνατίτες. Εμφανίζονται συνήθως εμπλουτισμένα σε Th, U και έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε HREE (Dostal 2016). Το κοιτάσμα Norra Kärr ανήκει σε αυτή την κατηγορία, στο οποίο περιέχονται

ορυκτά της ομάδας του ευδιαλύτη που είναι πολύ εμπλουτισμένα σε REE έως και 8,5% κ.β. σε La, Ce, Nd, Y και HREE. Επίσης, υπάρχουν εμφανίσεις σε καρμπονατίτες του νησιού Alnö ($REE_{total}=500-1.500$ ppm) και στο Prästrun στα δυτικά της Σουηδίας ($REE_{total}=2.300$ ppm) (Kresten 1976).

- Κοιτάσματα οξειδίων σιδήρου και απατίτη. Μέχρι σήμερα, πάνω από 40 κοιτάσματα απατίτη και σιδήρου είναι γνωστά στη βόρεια Σουηδία. Το κυριότερο είναι το κοιτάσμα Kiruna, περιοχή Norrbotten, με πάνω από 2000 Mt όπου υπάρχει ενεργό ορυχείο. Άλλα σημαντικά στην κεντρική Σουηδία είναι τα Grängesberg και Blötberget στα οποία υπήρχε εκμετάλλευση παλαιότερα και είναι όμοια του κοιτάσματος Kiruna (Sadeghi et al. 2020).
- Υδροθερμικά κοιτάσματα Fe-REE(τύπου Bastnäs). Τα κοιτάσματα τύπου Bastnäs είναι πρώιμα πρωτεροζωικά, φιλοξενούμενα σε skarn πλούσιο σε μαγνητίτη, χαλκό, χρυσό, κοβάλτιο, βισμούθιο, μολυβδαίνιο και σε ορυκτά με REE. Βρίσκονται στην περιοχή Bergslagen και χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση άφθονων ορυκτών πλούσιων σε REE όπως ο αλλανίτης και ο μασσναζίτης (Holtstam and Andersson 2007).



Σχήμα 15: Γεωχημικοί χάρτες της Σουηδίας που συγκρίνουν τη γεωχημεία του εδάφους με αυτήν των πετρωμάτων (κυκλικά σύμβολα), α)Περιεκτικότητα Y σε έδαφος και πέτρωμα β)Περιεκτικότητα La σε έδαφος και πέτρωμα (Sadeghi et al. 2020)

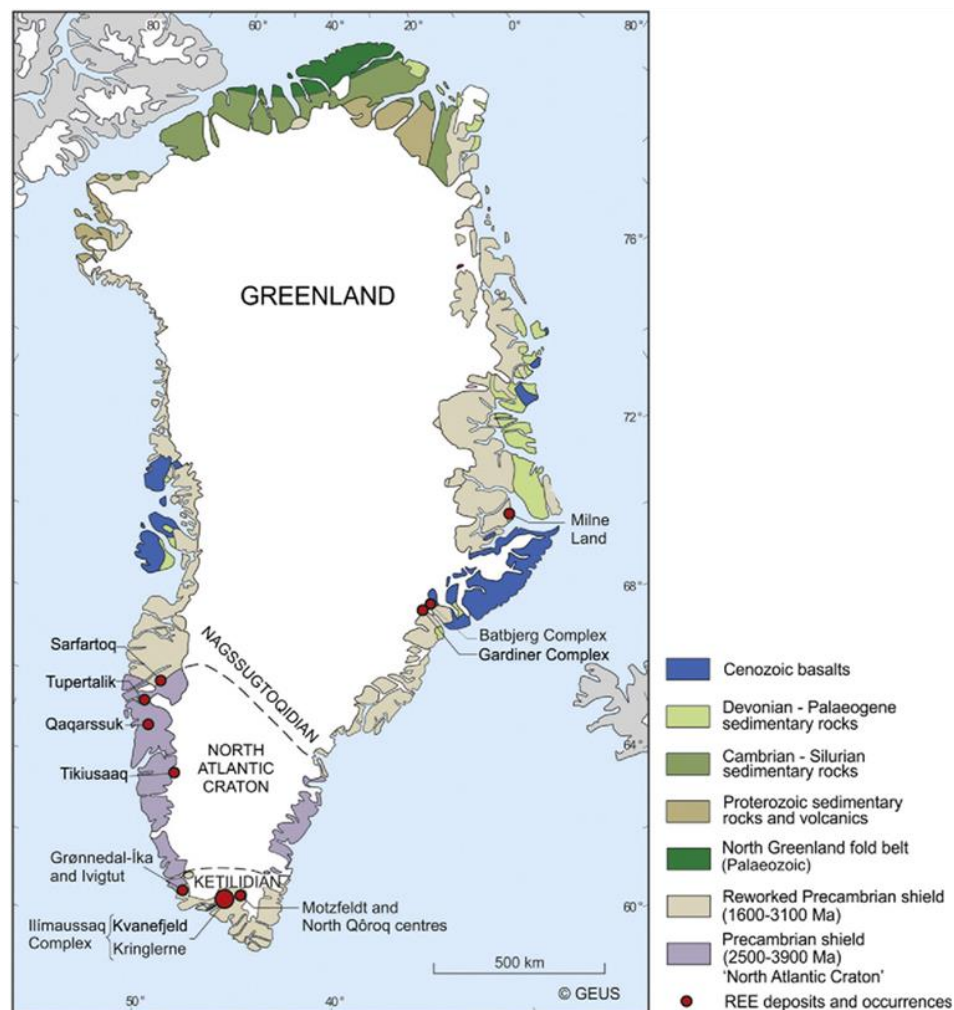
6.2 Γροιλανδία

6.2.1 Πίμαussaq

Το κοίτασμα Πίμαussaq φιλοξενείται σε ένα ηφαιστειακό (γενικότερα πυριγενές) σύμπλεγμα, μέρος της επαρχίας Gardar της νότιας Γροιλανδίας ηλικίας μέσου Πρωτεροζωικού (1150-1300 Ma) (Upton et al. 2013). Αντιπροσωπεύει το αποτέλεσμα κλασματικής κρυστάλλωσης αλκαλικού ολιβινικού μάγματος πριν από 1160 Ma στο οποίο διείσδυσαν μεταγενέστερα φλεβικά πετρώματα και πηγματίτες. Κατά την κρυστάλλωση σχηματίστηκαν K-άστριοι, πλαγιόκλαστα, πυρόξενι, αμφίβολοι, ορυκτά του ευδιαλύτη πλούσια σε Zr και Na αλλά και πολλά δευτερογενή ορυκτά που φιλοξενούν REE. Το μάγμα είχε εξαιρετικά χαμηλό ιξώδες και, παρόλο που ο ακριβής μηχανισμός παραμένει υπό συζήτηση, μέσω διάφορων διαδικασιών παρήγαγε ένα στρωματομόρφο κοίτασμα πλούσιο σε σοδαλίτη στα υπερκείμενα

(βόρεια), λεπτόκοκκο πλούσιο σε σπάνια στοιχεία στα ενδιάμεσα και πετρώματα πλούσια σε πλαγιόκλαστα, νεφελίνη, ευδιαλύτη και αμφιβόλους στα υποκείμενα (νότια). Αυτές οι τρεις ακολουθίες είναι γνωστές με τους τοπικούς όρους 'naujaite', 'lujavrite' και 'kakortokite' αντίστοιχα (Smith et al. 2016).

Αν και το Pímaussaq περιέχει πολλά ορυκτά εμπλουτισμένα με REE, η πλειοψηφία των σπάνιων γαιών φιλοξενείται σε πυριτικά ορυκτά του ζirkονίου, ιδίως στον ευδιαλύτη και στον στρινστρουπίνη τα οποία τοπικά έχουν μεγάλες περιεκτικότητες και σε HREE (Verplanck and Hitzmann 2016).



Σχήμα 16: Απλοποιημένος χάρτης της Γροιλανδίας με τα σημαντικότερα κοιτάσματα και εμφανίσεις REE (Goodenough et al. 2016)

6.3 Ρωσία (Ευρωπαϊκή πλευρά)

6.3.1 Lovozero

Το κοίτασμα νεφελινικού συηνίτη Lovozero της χερσονήσου Kola στη Ρωσία, είναι η μεγαλύτερη πολυεπίπεδη διείσδυση υπεραλκαλικού συηνίτη στον κόσμο, με έκταση 650 km² (Kogarko et al. 2010). Εξορρύσσεται για λοπαρίτη (-Ce), ως πηγή Nb και REE από το 1951 (Wall 2014). Ωστόσο, σήμερα το μόνο ενεργό είναι ένα υπόγειο μεταλλείο στο Karnarsurt. Το Lovozero ανήκει στην ενότητα Kola, στο ανατολικό τμήμα της Βαλτικής Ασπίδας, όπου παρατηρούνται πολλές εμφανίσεις αλκαλικών, υπερβασικών πετρωμάτων και καρμπονατιτών, συμπεριλαμβανομένης της μεγαλύτερης εμφάνισης νεφελίνη-συηνίτη στον κόσμο το Khibiny (ή αλλιώς Khibina). Στο κοίτασμα, εκτός από νεφελίνη και αλκαλι-πυρόξενους, περιέχονται πυριτικά ορυκτά του Na, Ti και Zr όπως ο ευδιαλύτης και ο λαμπροφυλλίτης αλλά και μια μεγάλη ποικιλία ορυκτών μέσα στους πηγματίτες (Chakhmouradian and Zaitsev 2012). Στα τελευταία στάδια της κρυστάλλωσης αυξήθηκαν τα πτητικά συστατικά και ο λοπαρίτης αντέδρασε με το υπολειμματικό τήγμα για να σχηματίσει βαρυτο-λαμπροφυλλίτη, λομονοσοβίτη, στίνστρουπίνη (-Ce), νορδίτη (-Ce), απατίτη πλούσιο σε REE και Sr, βιτουσίτη (-Ce), μοναζίτη, μπελοβίτη πλούσιο σε Ba και Si (Kogarko et al., 2002) κ.ά.

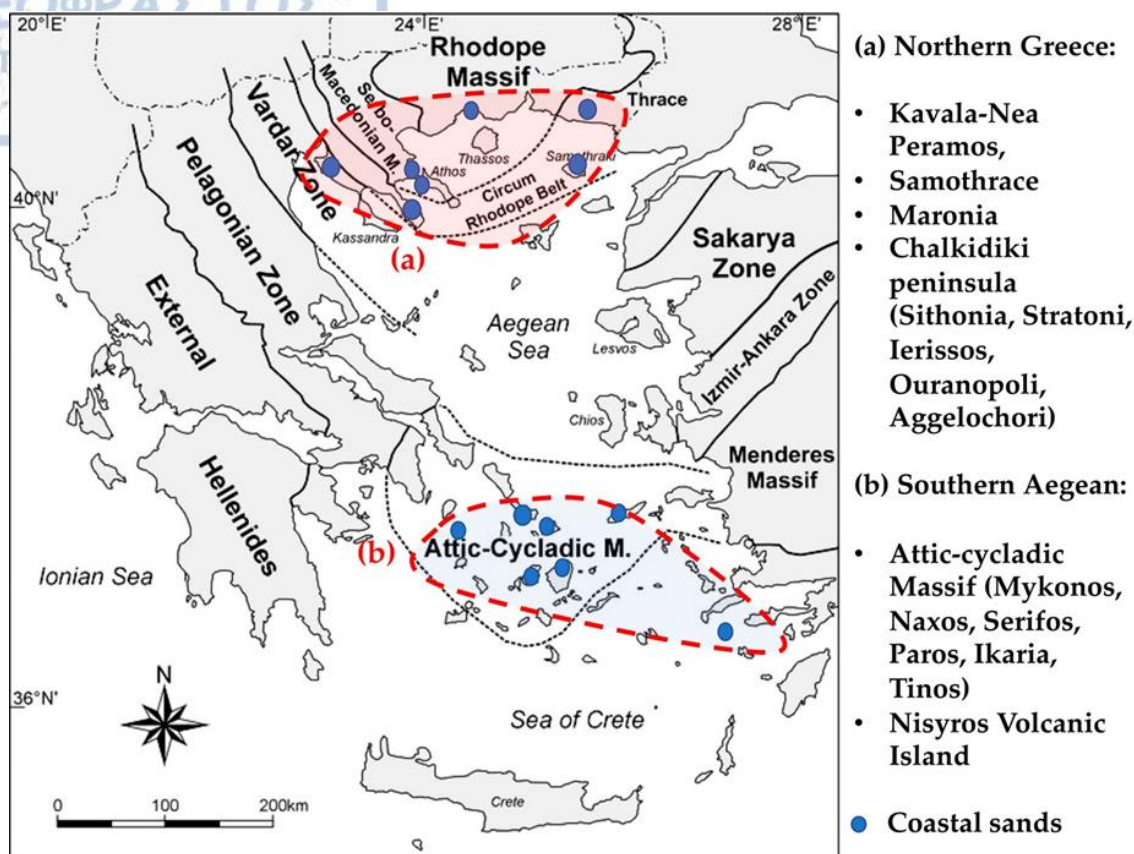
Η νεότερη διείσδυση η οποία αντιπροσωπεύει το 40% της επιφάνειας περιέχει ευδιαλύτη με 2-2,5% κ.β. οξείδια REE και θα μπορούσε πιθανότατα να υποστεί εκμετάλλευση (Chakhmouradian and Zaitsev 2012). Στο Lovozero υπάρχουν περίπου 6000 t λοπαρίτη με 30 έως 35% κ.β. οξείδια REE, 8 έως 12% κ.β. Nb₂O₅ και 0.6 έως 0.8% κ.β. Ta₂O₅. Τα συνολικά αποθέματα του λοπαρίτη υπολογίζονται πάνω από 1000 Mt με 0,8-1,5% κ.β. συνολική περιεκτικότητα οξειδίων REE (Zaitsev and Kogarko 2012).

7. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Σύμφωνα με τους Melfos and Voudouris (2012), Papadopoulos et al. (2019) και Tzifas et al. (2019), η Ελλάδα είναι μία από τις σημαντικότερες μεταλλογενετικές επαρχίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία φιλοξενεί έναν μεγάλο αριθμό κοιτασμάτων τα οποία μπορούν να παρέχουν σημαντικό ορυκτό πλούτο, συμπεριλαμβανομένων των κρίσιμων μετάλλων. Οι εμφανίσεις REE στην Ελλάδα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, στους πρωτογενείς τύπους που σχετίζονται με γενικά πυριγενείς διεργασίες ή με τη δράση υδροθερμικών διαλυμάτων και στους δευτερογενείς τύπους, όπου μετά από έναν πρωτογενή εμπλουτισμό REE παρατηρείται δευτερογενής συγκέντρωσή τους μέσω ιζηματογενών διαδικασιών ή αποσάθρωσης (Eliopoulos et al. 2014, Καλαθά 2017). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν πορφυριτικά,

επιθερμικά κοιτάσματα και κοιτάσματα σχετιζόμενα με διείσδυση των μεταλλογενετικών επαρχιών της Ροδόπης και της Σερβομακεδονικής στη βορειοανατολική Ελλάδα που αποτελούν πολλά υποσχόμενους στόχους για μελλοντική εκμετάλλευση ή για εξερεύνηση κοιτασμάτων πλούσιων σε Sb (αντιμόνιο), Te (τελλούριο), Mo (μολυβδαίνιο), Re (ρήνιο), Ga (γάλλιο), In (ίνδιο), REE και PGE («Platinum Group Elements», στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου). Ιδιαίτερης σημασίας κρίνεται το κοιτάσμα Pb-Zn-Cu σε γρανιτικά σώματα στην Πλάκα Λαυρίου με 428 ppm La και 976 ppm Ce και το πορφυριτικό κοιτάσμα Cu-Au στη Βάθη, Κιλκίς με 500 ppm La και 715 ppm Ce, για μελλοντική εξόρυξη REE ως υποπροϊόντα. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα κοιτάσματα βωξιτών και λατεριτών της βόρειας και κεντρικής Ελλάδας όπου υπάρχει ήδη εκμετάλλευση Al και Ni, που κατατάσσει την Ελλάδα ως την κορυφαία παραγωγό αλουμινίου και νικελίου στην Ε.Ε. Τα παραπάνω κοιτάσματα είναι επίσης εμπλουτισμένα σε Co (κοβάλτιο) και REE με σημαντικές περιεκτικότητες που μπορούν να κινήσουν το ενδιαφέρον της βιομηχανίας για μια μελλοντική εκμετάλλευση, όπως για παράδειγμα το κοιτάσμα βωξίτη στο όρος Παρνασσός για εξόρυξη REE ως υποπροϊόντα (Melfos and Voudouris 2012, Καλαθά 2017, https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/).

Σημαντικές περιεκτικότητες, ακόμη, εμφανίζουν προσχωματικές αποθέσεις σε παράκτιες ζώνες αλλά και σε υποθαλάσσιες περιοχές της βόρειας Ελλάδας, όπως η περιοχή της Χαλκιδικής (Αγγελοχώρι, Σιθωνία, Στρατώνι, Ουρανούπολη, Ιερισσός) (Lazaridis et al. 2019), η παράκτια ζώνη της Καβάλας (Νέα Πέραμος) (<https://sciforum.net/manuscripts/5455/manuscript.pdf>), η Μαρώνεια, η Σαμοθράκη και τα νησιά του νοτίου Αιγαίου, όπως η Μύκονος, η Νάξος, η Σέριφος, η Πάρος, η Ικαρία, η Τήνος και η Νίσυρος (Σχ. 17) (Papadopoulos et al. 2019).

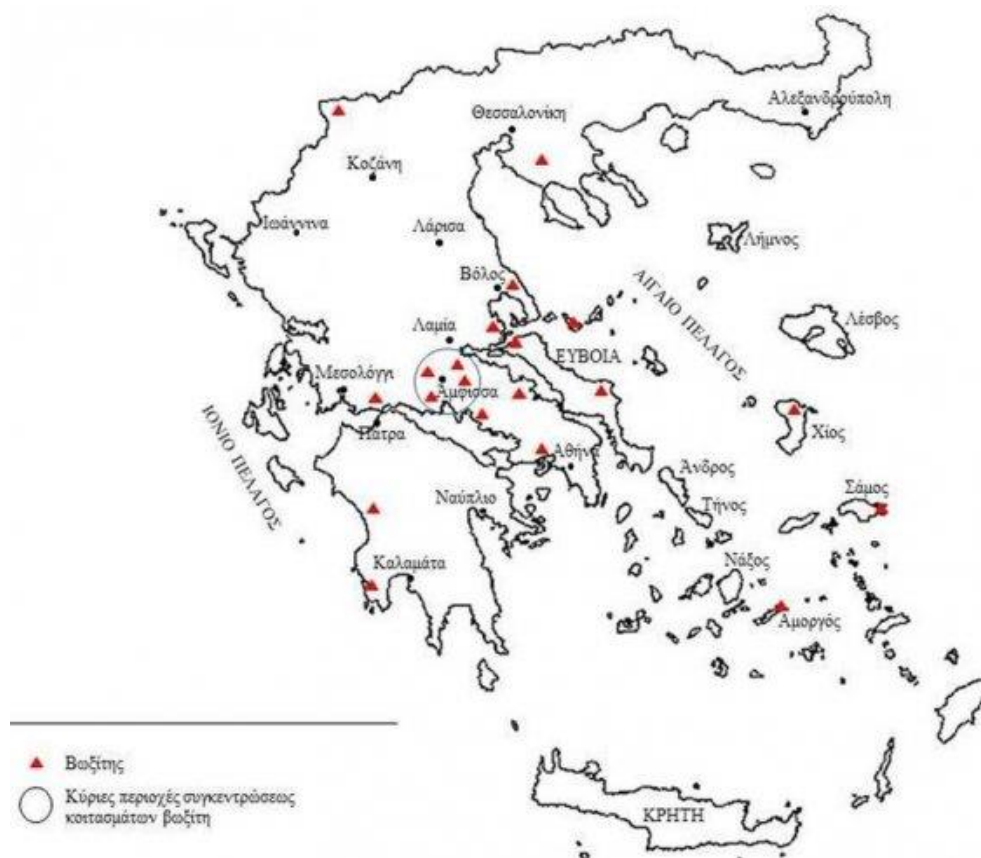


Σχήμα 17: Χάρτης με τις σημαντικότερες εμφανίσεις REE σε παράκτιες αποθέσεις (Paradopoulos et al. 2019)

7.1 Βωξίτες (Παρνασσός, Γκιώνα)

Τα πιο πρόσφατα στοιχεία για τους ελληνικούς βωξίτες από τα ενεργά ορυχεία Παρνασσού-Γκιώνας δείχνουν πως οι σπάνιες γαίες εμφανίζονται κυρίως μέσα στα ορυκτά της ομάδας του μπαστναζίτη-παρισίτη και φλωρενσίτη. Η γεωχημεία αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, σύμφωνα με τα ευρήματα των Gamaletsos et al. (2019) και Tzifas et al. (2019), από υπόγεια ορυχεία ή από επιφανειακές εξορύξεις έδειξε αυξημένη περιεκτικότητα σε LREE που κυμαίνεται από 106 έως 913 ppm, με μέσο όρο ΣLREE=321 ppm και χαμηλότερη σε HREE που κυμαίνεται μεταξύ 45 και 179 ppm με μέσο όρο ΣHREE=95 ppm. Η συνολική συγκέντρωση REE (ΣREE+Y+Sc) κυμαίνεται από 192 έως 1109 ppm με μέσο όρο τα 463 ppm. Το πιο άφθονο στοιχείο REE είναι το Ce (Μέγιστη: 655 ppm, Μέσος όρος: 193 ppm) ενώ παράλληλα το Nd, το οποίο είναι και πιο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία, έχει χαμηλές συγκεντρώσεις με μέσο όρο 41 ppm. Το Sc, που είναι ένα ακόμα κρίσιμο στοιχείο, εμφανίζει περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 29 έως 73 ppm. Οι συγκεντρώσεις των REE είναι πολύ υψηλότερες σε βωξίτη πλούσιο σε Fe (κόκκινο) από τον αντίστοιχο φτωχό σε Fe (λευκό) με

μέσο όρο $\Sigma REE+Y+Sc = 569$ ppm και 268 ppm αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι ο τυπικός κόκκινος ελληνικός βωξίτης είναι μάλλον πιο εκμεταλλεύσιμος όσον αφορά το Sc και τις REE από τον λευκό, ο οποίος είναι υψηλής ποιότητας από άποψη Al. Τα παραπάνω δεδομένα δείχνουν ένα μάλλον χαμηλότερο δυναμικό REE για τους βωξίτες του Παρνασσού-Γκιώνας σε σύγκριση με παλαιότερη βιβλιογραφία αλλά έχουν παρόμοιες τιμές σε σύγκριση με βωξίτες καρστικού τύπου ανά τον πλανήτη. Τέλος, δείγματα από μεταλλουργικά απόβλητα βωξίτη (κόκκινη λάσπη) δείχνουν εντυπωσιακά αυξημένες τιμές REE, σχεδόν διπλάσιες από αυτές του μητρικού υλικού στον Παρνασσό-Γκιώνα.



Σχήμα 18: Κοιτάσματα και εμφανίσεις βωξιτών στην Ελλάδα (Στον μαύρο κύκλο η περιοχή Παρνασσού-Γκιώνας με εξορυκτική δραστηριότητα) (<http://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleitika-orykta/131-boxitis>)

7.2 Λατερίτες-Λοκρίδα, Στερεά Ελλάδα

Γεωχημική ανάλυση των Fe-Ni λατεριτών και των βωξιτικών λατεριτών στην περιοχή από την Καλαθά (2017), έδειξε έναν σαφώς μεγαλύτερο εμπλουτισμό REE στα κοιτάσματα βωξιτικών λατεριτών με σημαντικές περιεκτικότητες σε Sc και LREE. Ιδιαίτερα οι περιεκτικότητες σε La (έως 2370 ppm), σε Nd (έως 2010 ppm), σε Sc (έως 104 ppm) και η μέση τιμή $REE_{total} = 5.200$ ppm σε συγκεκριμένες θέσεις του κοιτάσματος βωξιτικού λατερίτη

είναι πολλά υποσχόμενες για συνέχιση της έρευνας για μελλοντική εξόρυξη. Ωστόσο, οι τιμές του As παρουσιάζονται αυξημένες έως 680 ppm σε συγκεκριμένες ζώνες.

7.3 Παράκτιες αμμόδεις αποθέσεις (μαύρες άμμοι)

7.3.1 Νέα Πέραμος, Καβάλα

Η κύρια ορυκτή φάση που φιλοξενεί REE στις μαύρες άμμους Καβάλας είναι ο αλλανίτης ο οποίος περιέχει εγκλείσματα θορίτη, απατίτη, ζirkονίου, μοναζίτη και κεραλίτη που φέρουν και αυτά REE (<https://sciforum.net/manuscripts/5455/manuscript.pdf>). Η περιεκτικότητα ΣREE του αλλανίτη διαπιστώθηκε να είναι 13% κ.β. με αυξημένη περιεκτικότητα σε Th που κυμαίνεται από 1.135 έως 1.451 mg/kg. Διαπιστώθηκε, ακόμη, μία φωσφορική φάση του Ce, πιθανότατα μοναζίτης ή ξενότιμο, μέσα στις αλλοιώσεις του αλλανίτη. Το εν λόγω ορυκτό καταγράφει περιεκτικότητες σε LREE 8.794 mg/kg και σε HREE 814 mg/kg, όμως αξιοσημείωτες είναι και οι τιμές των ραδιενεργών στοιχείων Th και U με 967 και 147 mg/kg αντίστοιχα. Μία ακόμη φωσφορική φάση που αναγνωρίστηκε ανήκει στον απατίτη που εμφανίζεται εμπλουτισμένος σε LREE= 1670 mg/kg ενώ οι περιεκτικότητες του σε Th και U είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές του μοναζίτη και αλλανίτη (21 και 23 mg/kg αντίστοιχα). Το ζirkόνιο, από την άλλη, παρουσιάζει σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις HREE (253-890 mg/kg) και χαμηλές τιμές σε LREE (8-44 mg/kg) με υψηλές τιμές ταυτόχρονα σε Th (373-2.310 mg/kg) και U (196-630 mg/kg). Η υψηλή παρουσία του ζirkονίου έχει προκαλέσει την αυξημένη συγκέντρωση Hf (χαφνίου-8.810 με 10.590 mg/kg) και σε μικρότερο βαθμό του Sc (152-218 mg/kg) και Y (332-1.259 mg/kg). Τέλος, ο τιτανίτης που περιέχεται στο κοίτασμα εμφανίζεται και αυτός εμπλουτισμένος σε REE με υψηλότερη περιεκτικότητα LREE= 2.180 mg/kg και HREE να κυμαίνεται από 378 έως 2.210 mg/kg (Πιν. 6) (Papadopoulos et al. 2019).

Από τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων προκύπτει: 1) Από την κοκκομετρική ανάλυση ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε REE, 2) Από τις αναλύσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), τη μέθοδο σκέδασης ακτινών-X XRD (X-Rays Diffraction) και με τη φασματομετρία μάζας ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) στα διαφορά κλάσματα μεγέθους κόκκων προέκυψε πως ο υψηλότερος εμπλουτισμός βρίσκεται στα κλάσματα -0,425 +0,300 mm, μέγεθος το οποίο αντιστοιχεί σε αυτό του αλλανίτη, 3) Ότι ένα σταδιακός μαγνητικός διαχωρισμός βελτιώνει την ανάκτηση των REE. Αυτό επιτυγχάνεται με εφαρμογή μαγνητικού διαχωρισμού σε κάθε κλάσμα μεγέθους κόκκων, μέθοδο με την οποία επιτεύχθηκε ποσοστό ανάκτησης 75-90% και

7.3.2 Αγγελοχώρι-Χαλκιδική (Σιθωνία)

Οι παράκτιες άμμοι της Σιθωνίας παρουσιάζουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε REE 15-6.450 mg/kg. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση σε LREE κυμαίνεται από 660 έως 5.810 mg/kg ενώ η συγκέντρωση σε HREE είναι πολύ χαμηλότερη 3,1 έως 9,8 mg/kg. Μοναζίτης, τιτανίτης, αλλανίτης και επίδοτο είναι οι κύριες ορυκτές φάσεις που φιλοξενούν REE αλλά και Th-U. Ο μοναζίτης και ο αλλανίτης κυρίως περιέχουν LREE ενώ το ζirkόνιο HREE (Πιν. 6).

Στο Αγγελοχώρι η μέση περιεκτικότητα των HREE και LREE είναι αυξημένη συγκριτικά με τις παράκτιες άμμους της Χαλκιδικής με τιμές 65 mg/kg και 1.280 mg/kg αντίστοιχα. Η αυξημένη περιεκτικότητα των HREE στο κοίτασμα αποδίδεται στην κυριαρχία των ζirkονίων και των γρανατών μαζί με ορυκτά πλούσια σε Ti-τιτανίτες (Papadopoulos et al. 2019). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Lazaridis et al. (2019), το ΣREE των δειγμάτων από το Αγγελοχώρι είναι 75,14 ppm ενώ για τα κλάσματα μεγέθους κόκκων >4 mm, 4-2 mm, 2-1 mm και 1-0,063 mm είναι 99,66 ppm, 76,00 ppm, 54,72 ppm και 73,46 ppm αντίστοιχα (Πιν. 6).

7.3.3 Αττικοκυκλαδική ζώνη, Νότιο Αιγαίο(Μύκονος, Νάξος, Νίσυρος)

Οι παράκτιες άμμοι των νησιών του νοτίου Αιγαίου είναι σημαντικά εμπλουτισμένες σε REE με τον υψηλότερο σχετικά εμπλουτισμό να καταγράφεται σε παραλίες της Μυκόνου. Σε μία συγκεκριμένη τοποθεσία, την παραλία Πάνορμος, έχουν προσδιοριστεί περιεκτικότητες ΣREE έως και πάνω από 9.500 mg/kg. Στο νησί της Νάξου, επίσης, δείγματα από παράκτιες άμμους έχουν δείξει συγκεντρώσεις REE συγκρίσιμες με αυτές της Μυκόνου, με μικρότερες περιεκτικότητες ωστόσο σε HREE. Οι παράκτιες άμμοι της Μυκόνου έχουν τιμές ΣREE από 65 έως 9.620 mg/kg με μέσο όρο 1.620 mg/kg (Πιν. 6). Μεγάλο μέρος αυτού του μέσου όρου καταλαμβάνεται από τις LREE συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 60 έως 8.770 mg/kg ενώ οι HREE από 7 έως 910 mg/kg. Αντίθετα, οι παράκτιες άμμοι της Νάξου παρουσιάζουν ΣREE από 74 έως 4.720 mg/kg με μέση τιμή 1.990 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις LREE στη Νάξο κυμαίνονται από 55 έως 1.715 mg/kg και για HREE από 273 έως 463 mg/kg (Πιν. 6). Μεταξύ των βαρέων ορυκτών που υπάρχουν, ο αλλανίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό με REE και σε μικρότερο βαθμό ο μοναζίτης, το ξενότιμο και ο θορίτης. Τέλος, τα δείγματα από τη Νίσυρο έδειξαν μεγαλύτερο εμπλουτισμό σε LREE (μέσος όρος 190 mg/kg) παρά σε HREE (μέσος όρος 20 mg/kg) (Πιν. 6) (Papadopoulos et al. 2019).

Πίνακας 6: Περιεκτικότητες σε REE δειγμάτων από παράκτιες άμμους τις Ελλάδας (Papadopoulos et al. 2019)

Παράκτιες αποθέσεις άμμων(μαύρες άμμοι)		HREE	LREE	ΣREE
Καβάλα-Νέα Πέραμος	Average	162	2318	2430
	Min	7	52	58
	Max	2310	10,508	10,879
	St.Dev.	351	2822	2940
Αγγελοχώρι		50	129	179
Νίσυρος		41	198	240
Ουρανούπολη	Average	15	78	92.
	Min	7	25	31
	Max	26	143	170
	St.Dev	10.8	60.1	70.9
Στρατώνι	Average	10	59	69
	Min	7	48	54
	Max	13	71	84
	St.Dev.	4	16	21
Μαρώνεια	Average	7.8	110.6	118.3
	Mix	8	107	115
	Max	8	113	121
	St.Dev.	0.3	3.8	4.1
Σιθωνία	Average	47	439	487.
	Min	3	9	14
	Max	663	5811	6474
	St.Dev.	125	1100	1225
Σαμοθράκη	Average	180	1580	1761
	Min	3	9	14
	Max	663	5811	6474
	St.Dev.	9	30	28
Νάξος	Average	273	1715	1988
	Min	20	55.2	74
	Max	463	4260	4724
	St.Dev.	206	1931	2118
Σέριφος	Average	39	159	197
	Min	22	92	114
	Max	68	363	432
	St.Dev.	33	242	275
Πάρος		18	138	154
Τήνος		26	74	100
Μύκονος	Average	140	1482	1623
	Min	7	5	64
	Max	912	8707	9620
	St.Dev.	291	2776	3065
Ικαρία	Average	17	105	121
	Min	10	24	34
	Max	30	272	302
	St.Dev.	7	89	96

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6, τα κοιτάσματα της Καβάλας, της Σιθωνίας, της Μυκόνου, της Νάξου, του Αγγελοχωρίου και της Νισύρου καταγράφουν τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό REE από τα δείγματα που εξετάστηκαν. Οι παράκτιες αποθέσεις άμμου της Καβάλας, της Μυκόνου και της Σιθωνίας παρουσιάζουν γενικά κοινές ορυκτές φάσεις εμπλουτισμένες σε REE (αλλανίτης, μοναζίτης, τιτανίτης ζirkόνιο) ενώ η περιοχή του Αγγελοχωρίου και της Νισύρου έχουν άφθονες φάσεις πλούσιες σε Ti. Οι παραλιακές άμμοι της Καβάλας και της Μυκόνου αν και εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις REE δεν περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις μοναζίτη, κυρίως ως εγκλείσματα ή μικροσυσσωματώματα μέσα σε άλλα ορυκτά, που καθιστά την εκμετάλλευσή τους λιγότερο οικονομική. Προς το παρόν, ο αλλανίτης που αποτελεί της κύρια ορυκτή φάση με REE στην Καβάλα και στη Μύκονο δεν αξιοποιείται πουθενά παγκοσμίως για τις περιεκτικότητές του σε REE.

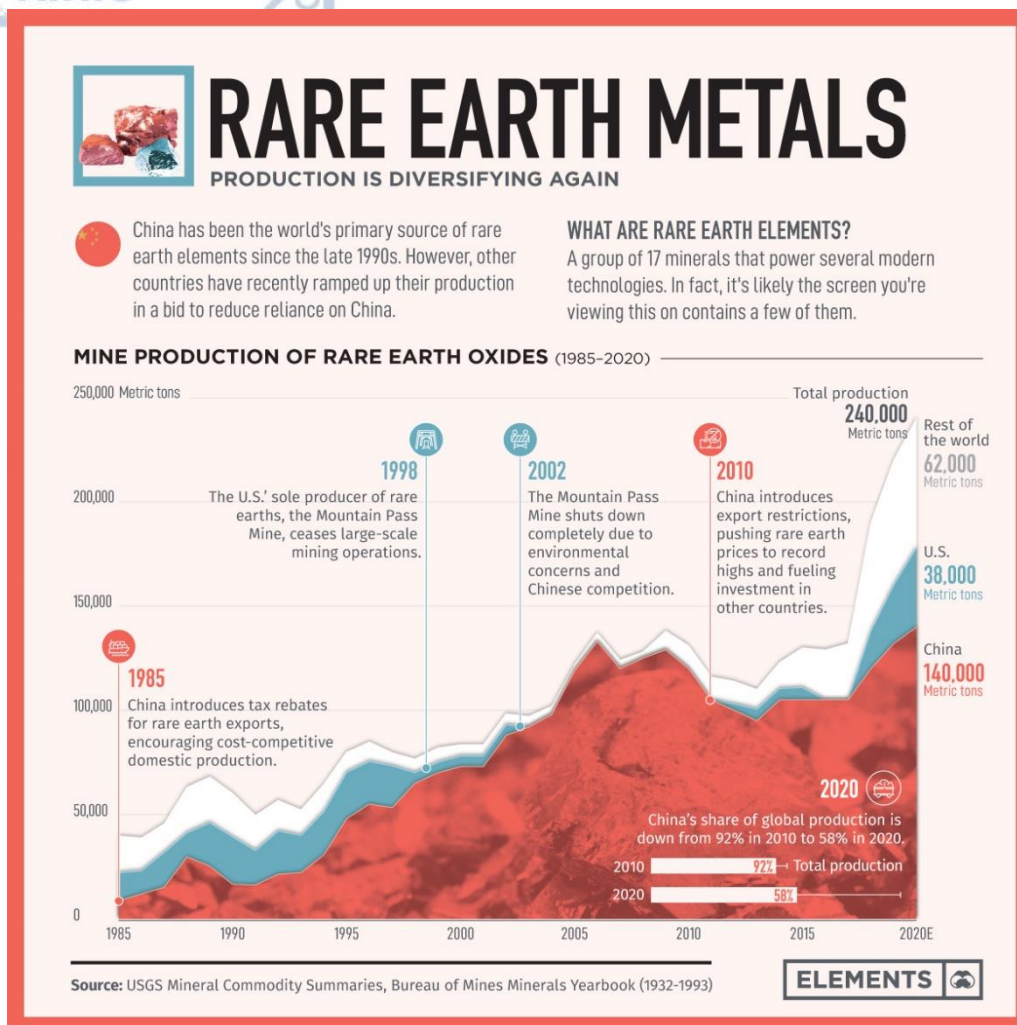
8. ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ-ΖΗΤΗΣΗ

8.1 Ζήτηση REE

Η Κίνα εδώ και δεκαετίες είναι ο κορυφαίος παραγωγός REE και από τα τέλη της δεκαετίας του 1990 αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής, κατά μέσο όρο. Ωστόσο, πριν από την απόλυτη κυριαρχία της Κίνας στην παγκόσμια παραγωγή REE, η κύρια πηγή σπάνιων γαιών ήταν το κοιτάσμα Mountain Pass, Η.Π.Α όπου ξεκίνησε η παραγωγή το 1964 (Castor 2008a, Van Gosen et al. 2016). Από τα μέσα της δεκαετίας του 1990, η Κίνα κατείχε το μονοπώλιο σχεδόν σε όλα τα στάδια της αλυσίδας εφοδιασμού REE, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής, της μεταποίησης, της κατανάλωσης και της εξαγωγής τους. Αν και μικρές ποσότητες REE συνέχισαν να παράγονται στη Ρωσία, την Ινδία και τη Βραζιλία μέχρι το 2005 (μεταξύ του 2002 και 2011 είχε διακοπεί η παραγωγή στο ορυχείο του Mountain Pass, Η.Π.Α), η Κίνα παρείχε το 97% των παγκόσμιων πόρων REE (Σχ. 19) (Voncken 2016).

Η σαφής αύξηση της ζήτησης για REE από το 2000 και μετά οφείλεται στην αξία τους στους τομείς την καθαρής («πράσινης») ενέργειας και στη βιομηχανία παραγωγής προϊόντων υψηλής τεχνολογίας. Δεν παρουσιάζουν όλες οι REE την ίδια αυξημένη ζήτηση. Το υψηλότερο εμπορικό ενδιαφέρον συγκεντρώνουν οκτώ στοιχεία: λανθάνιο, δημήτριο, νεοδύμιο, πρασεοδύμιο, σαμάριο, δυσπρόσιο, ευρώπιο και τέρβιο (Massari and Ruberti 2013). Η παγκόσμια ζήτηση για REE το 2010 ήταν περίπου 110.000-130.000 τόνοι ετησίως. Η Ιαπωνία είναι ο μεγαλύτερος εισαγωγέας REE, που αντιστοιχεί περίπου στο 73% της παγκόσμιας ζήτησης εκτός Κίνας ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι Η.Π.Α εισάγουν το 13% και

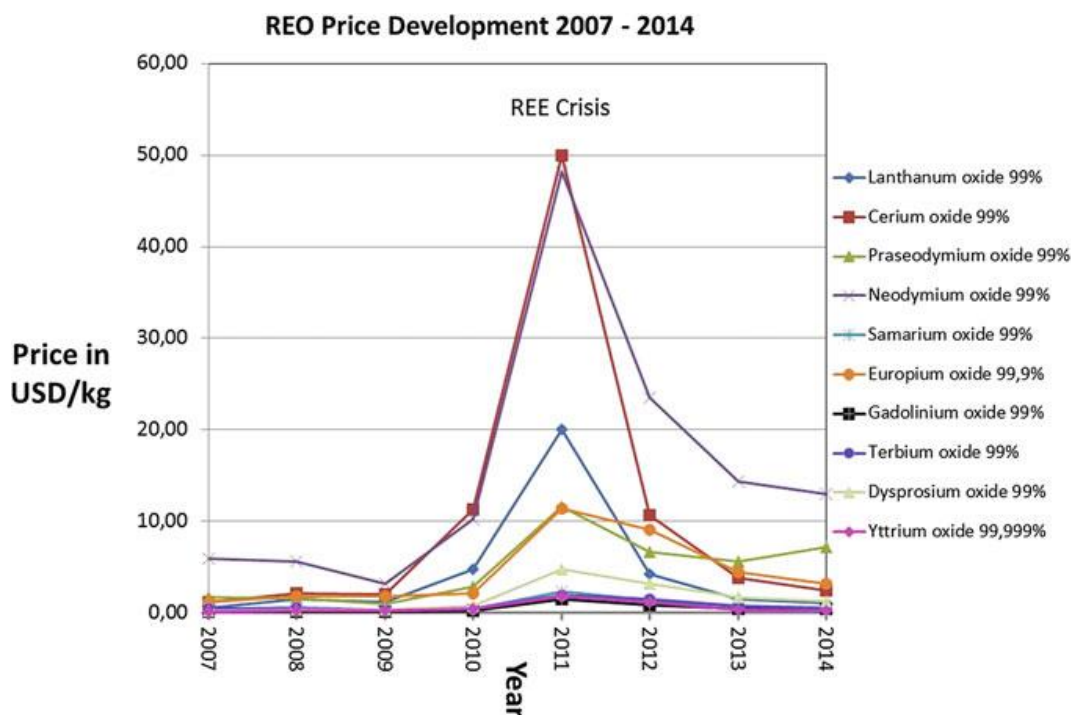
3% της παραγωγής της Κίνας (Voncken 2016, <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information>).



Σχήμα 19: Παραγωγή οξειδίων REE ανά χώρα και έτος, από το 1985 μέχρι σήμερα(<https://www.oryktosploutos.net/2021/04>)

Όταν η Κίνα το 2010 άρχισε να περιορίζει την προμήθεια REE μέσω της επιβολής φόρων, ποσοστώσεων και αδειών ανέφερε ως αιτία την ύπαρξη περιορισμένων πόρων για τις εγχώριες απαιτήσεις και λόγω περιβαλλοντικών ανησυχιών. Οι περιορισμοί της Κίνας άλλαξαν την παγκόσμια βιομηχανία σπάνιων γαιών, μεταξύ άλλων με την προώθηση της αυξημένης αποθήκευσης REE, αυξημένη εξερεύνηση και ανάπτυξη κοιτασμάτων εκτός Κίνας και νέες προσπάθειες για διατήρηση, ανακύκλωση και εύρεση υποκατάστατων για τις REE. Το αποτέλεσμα αυτής της λεγόμενης «κρίσης των REE» από το 2009 μέχρι το 2013 ήταν η ισχυρή άνοδος των τιμών των REE στην παγκόσμια αγορά (Σχ. 20). Η πλειοψηφία των χωρών ανά τον κόσμο μετά από αυτήν την κρίση έλαβαν δραστικά μέτρα για την όσο το δυνατόν μικρότερη εξάρτησή τους από τις εισαγωγές μέσω Κίνας. Στις Η.Π.Α επαναλειτούργησε το

ορυχείο του Mountain Pass, στην Ευρωπαϊκή Ένωση αναπτύχθηκαν στοχευμένες μελέτες όπως το πρόγραμμα EURARE για την εξερεύνηση νέων κοιτασμάτων και για την αξιοποίηση των ήδη ανακαλυφθέντων και χώρες όπως η Βραζιλία, η Ινδία, η Αυστραλία και η Ρωσία ενέτειναν την προσπάθεια για αύξηση της παραγωγής στα εγχώρια κοιτάσματά τους.



Σχήμα 20: Ανάπτυξη τιμών των οξειδίων REE την περίοδο 2007-2014 (οι τιμές των καθαρών μετάλλων ήταν ακόμα υψηλότερες, Voncken 2016)

8.2 Παραγωγή και αποθέματα REE παγκοσμίως

Η παγκόσμια παραγωγή το 2020 υπολογίζεται ότι έχει αυξηθεί σε 240.000 τόνους οξειδίων REE από τα οποία οι 140.000 τόνοι παράγονται στην Κίνα. Τα αποθέματα της Κίνας ανέρχονται στους 44 εκατομμύρια τόνους ενώ η αντίστοιχη παραγωγή στις Η.Π.Α ήταν 38.000 τόνοι με αποθέματα 1.5 εκατομμύρια τόνους. Στην Αυστραλία παράχθηκαν 17.000 τόνοι με διαθέσιμα αποθέματα 4.1 εκατομμύρια τόνους. Άλλες χώρες που κατέχουν μεγάλα αποθέματα όμως χωρίς μεγάλη παραγωγή είναι η Βραζιλία 21 εκ. τόνοι, η Ινδία 6.9 εκ. τόνοι, η Ρωσία 12 εκ. τόνοι και το Βιετνάμ 22 εκ. τόνοι (Πίν. 7) (Van Gosen et al. 2016, U.S Geological Survey 2021).

Πίνακας 7: Παραγωγή και αποθέματα των χωρών παγκοσμίως (Summaries 2021).

ΧΩΡΑ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ το 2020(τόνοι)	ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ(τόνοι)
Η.Π.Α	38.000	1.500.000
Αυστραλία	17.000	4.100.000
Βραζιλία	1.000	21.000.000
Μιανμάρ	30.000	Χωρίς Στοιχεία
Μπουρουντί	500	Χωρίς Στοιχεία
Καναδάς	Χωρίς παραγωγή	830.000
Κίνα	140.000	44.000.000
Γροιλανδία	Χωρίς παραγωγή	1.500.000
Ινδία	3.000	6.900.000
Μαδαγασκάρη	8.000	Χωρίς Στοιχεία
Ρωσία	2.700	12.000.000
Νότια Αφρική	Χωρίς παραγωγή	790.000
Τανζανία	Χωρίς παραγωγή	890.000
Ταϊλάνδη	2.000	Χωρίς Στοιχεία
Βιετνάμ	1.000	22.000.000
Λοιπές Χώρες	100	310.000
Σύνολο παγκοσμίως:	240.000	120.000.000

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

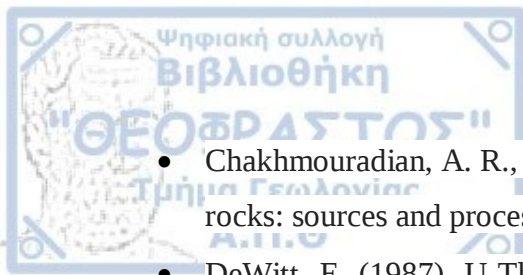
- <http://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements#.YGGPybBxdPa>
- <https://aperopia.fr/09-2017/>
- http://avalonraremetals.com/rare_metals/erbium
- <https://www.rsc.org/periodic-table?e=1>
- <https://www.rsc.org/periodic-table/element/21/scandium>
- <https://www.rsc.org/periodic-table/element/39/yttrium>
- https://www.oryktosploutos.net/2014/09/blog-post_95-3/
- <https://periodic.lanl.gov/index.shtml>
- <https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/812/1/9.%20%CE%A3%CF%84%CE%BF%CE%B9%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%B1%20%CE%BC%CE%B5%CF%84%CE%B1%CF%80%CF%84%CF%8E%CF%83%CE%B5%CF%89%CF%82.pdf>
- <http://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/131-boxitis>
- <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information>
- <https://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA13969>
- <https://sciforum.net/manuscripts/5455/manuscript.pdf>
- <https://www.oryktosploutos.net/2021/04/rare-earth-metals-production-is-no-longer-monopolized-by-china/>
- <https://www.oryktosploutos.net/2017/07/blog-post-41/>
- https://www.oryktosploutos.net/2017/02/blog-post_16-13/
- [http://webmineral.com/data/Monazite-\(Ce\).shtml#.YVsPYZpBxPY](http://webmineral.com/data/Monazite-(Ce).shtml#.YVsPYZpBxPY)
- [http://webmineral.com/data/Bastnasite-\(Ce\).shtml#.YVsQdJpBxPY](http://webmineral.com/data/Bastnasite-(Ce).shtml#.YVsQdJpBxPY)
- <https://www.mindat.org/min-4333.html>
- <https://aperopia.fr/09-2017/i-spanies-gaies-aitia-polemon-tou-21ou-aiona/>
- <https://www.rsc.org/periodic-table/element/68/erbium>
- <https://www.rsc.org/periodic-table/element/66/dysprosium>

Ελληνόγλωσση

- Βασίλης Μέλφος, (2020). Οι σπάνιες γαίες και η γεωπολιτική θέση της Ελλάδας, Ελληνικό πανόραμα, ΕΠ 124
- Καλαθά, Σ. (2017). *Μεταλλογενετικές διεργασίες που συνδέονται με τον σχηματισμό βοξιτικών λατεριτών και Ni-λατεριτών: εμπλουτισμός σπανίων γαιών* (Doctoral dissertation, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας).

Ξενόγλωσση

- Abaka-Wood, G. B., Addai-Mensah, J., & Skinner, W. (2016). Review of flotation and physical separation of rare earth element minerals. In *4th UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference, MR* (pp. 55-62).
- Anderson, C. D. (2014). Fundamentals of rare earth flotation surface chemistry: Electrokinetic phenomena. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 31(3), 176-176.
- Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba– La– Cu– O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2), 189-193.
- Brown, D., Ma, B. M., & Chen, Z. (2002). Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 248(3), 432-440.
- Caro, P. (1998). Rare earths in luminescence. *Rare earths*, 323-325.
- Castor, S. B. (2008a). Rare earth deposits of North America. *Resource Geology*, 58(4), 337-347.
- Castor, S. B. (2008b). The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. *The Canadian Mineralogist*, 46(4), 779-806.
- Cathcart, J. B. (1980). World phosphate reserves and resources. *The role of phosphorus in agriculture*, 1-18.
- Chakhmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333-340.



- Chakhmouradian, A. R., & Zaitsev, A. N. (2012). Rare earth mineralization in igneous rocks: sources and processes. *Elements*, 8(5), 347-353.
- DeWitt, E. (1987). U-Th-Pb and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Mountain Pass carbonatite and alkalic igneous rocks, SE Cal. In *Geological Society of America, Abstracts with Programs* (Vol. 19, p. 642).
- Dostal, J. (2016). Rare metal deposits associated with alkaline/peralkaline igneous rocks. *Rev. Econ. Geol*, 18, 33-54.
- Drew, L. J., Qingrun, M., & Weijun, S. (1990). The Bayan Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. *Lithos*, 26(1-2), 43-65.
- ENTR, D. (2014). Report on critical raw materials for the EU. *European Commission*.
- Eliopoulos, D., Economou, G., Tzifas, I., & Papatrechas, C. (2014, September). The potential of rare earth elements in Greece. In *Proceedings of the ERES2014: First European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece* (pp. 4-7).
- Emsbo, P., McLaughlin, P. I., du Bray, E. A., Anderson, E. D., Vandenbroucke, T., & Zielinski, R. A. (2016). Rare earth elements in sedimentary phosphorite deposits: a global assessment. In *Rare earth and critical elements in ore deposits* (Vol. 18, pp. 101-113). Society of Economic Geologists.
- Emsley J. (2001). Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements. Oxford University Press, Oxford, 538 pp
- Fan, H. R., Xie, Y. H., Wang, K. Y., Tao, K. J., & Wilde, S. A. (2004). REE daughter minerals trapped in fluid inclusions in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolia, China. *International Geology Review*, 46(7), 638-645.
- Gamaletsos, P. N., Godelitsas, A., Filippidis, A., & Pontikes, Y. (2019). The rare earth elements potential of Greek bauxite active mines in the light of a sustainable REE demand. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5(1), 20-47.
- Girard, P., Namy, J. L., & Kagan, H. B. (1980). Divalent lanthanide derivatives in organic synthesis. 1. Mild preparation of samarium iodide and ytterbium iodide and their use as reducing or coupling agents. *Journal of the American Chemical Society*, 102(8), 2693-2698.
- Goodenough, K. M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J.... & Keulen, N. (2016). Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geology Reviews*, 72, 838-856.

- Haxel, G. (2002). *Rare earth elements: critical resources for high technology* (Vol. 87, No. 2). US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Henderson, P. A. U. L. (1984). General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In *Developments in geochemistry* (Vol. 2, pp. 1-32). Elsevier.
- Herbst, J. F., & Croat, J. J. (1991). Neodymium-iron-boron permanent magnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 100(1-3), 57-78.
- Holtstam, D., & Andersson, U. B. (2007). The REE minerals of the Bastnas-type deposits, south-central Sweden. *The Canadian Mineralogist*, 45(5), 1073-1114.
- Hou, Z., Tian, S., Xie, Y., Yang, Z., Yuan, Z., Yin, S., ... & Li, X. (2009). The Himalayan Mianning–Dechang REE belt associated with carbonatite–alkaline complexes, eastern Indo-Asian collision zone, SW China. *Ore Geology Reviews*, 36(1-3), 65-89.
- John, D. A., & Taylor, R. D. (2016). By-products of porphyry copper and molybdenum deposits: Chapter 7.
- Kelley, K. D., & Spry, P. G. (2016). Critical elements in alkaline igneous rock-related epithermal gold deposits: Chapter 9.
- Koechner, W., & Bass, M. (2006). *Solid-state lasers: a graduate text*. Springer Science & Business Media.
- Kogarko, L. N., Williams, C. T., & Woolley, A. R. (2002). Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, agpaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia. *Mineralogy and Petrology*, 74(1), 1-24.
- Kogarko, L. N., Lahaye, Y., & Brey, G. P. (2010). Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics. *Mineralogy and Petrology*, 98(1-4), 197-208.
- Kresten, P. (1976). A magnetometric survey of the Alnö Complex. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 98(4), 361-362.
- Krishnamurthy, N., & Gupta, C. K. (2015). *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC press.
- Lai, X., Yang, X., & Sun, W. (2012). Geochemical constraints on genesis of dolomite marble in the Bayan Obo REE–Nb–Fe deposit, Inner Mongolia: implications for REE mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences*, 57, 90-102.

- Lazaridis, S., Kipourou-Panagiotou, A., Papadopoulos, A., Kantiranis, N., Koroneos, A., & Albanakis, K. (2019). *Rare Earth Elements In The Black Sands From Coastal Cliffs Sedimentary Deposits, of Aggelochori Area* (No. 861). EasyChair.
- Le Maitre, R.W. (2002). *Igneous rocks: A classification and glossary of terms*, 2nd ed.: Cambridge, UK, Cambridge University Press, 236
- Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 85), p. 4-17 CRC press.
- London, D. (2016). Rare-element granitic pegmatites. *Rev. Econ. Geol*, 18, 165-94.
- Lottermoser, B. G. (1990). Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, 24(2), 151-167.
- Lynas Corporation (2013). Quaterly report for the period ending 31 Dec 2012, p.10
- Mao, J., Yu, J., Yuan, S., Chen, Y., Xie, G., Hou, K., ... & Yang, Z. (2008). Iron oxide-copper-gold deposits: Characteristics, present research situation and ore prospecting. *Mineral Deposits*, 27(3), 267-278.
- Mariano, A. (1989). Economic geology of rare earth minerals. *Reviews in Mineralogy*, 21(1), 309-337.
- Mariano, A. N., & Mariano Jr, A. (2012). Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, 8(5), 369-376.
- Massari, S., & Ruberti, M. (2013). Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38(1), 36-43.
- McLennan, S. M., & Ross Taylor, S. (2011). Geology, Geochemistry and Natural Abundances. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.
- Melcher, C. L., & Schweitzer, J. S. (1992). Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 39(4), 502-505.
- Melfos, V., & Voudouris, P. C. (2012). Geological, mineralogical and geochemical aspects for critical and rare metals in Greece. *Minerals*, 2(4), 300-317.
- Molycorp, Inc. (2012). Molycorp's rare earth reserves at Mountain Pass increase by 36%: Molycorp Press Release, April 9, 2012.
- Nazarov, M. V., Jeon, D. Y., Kang, J. H., Popovici, E. J., Muresan, L. E., Zamoryanskaya, M. V., & Tsukerblat, B. S. (2004). Luminescence properties of europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor. *Solid state communications*, 131(5), 307-311.

- Papadopoulos, A., Tzifas, I. T., & Tsikos, H. (2019). The potential for REE and associated critical metals in coastal sand (placer) deposits of Greece: A review. *Minerals*, 9(8), 469.
- Papangelakis, V. G., & Moldoveanu, G. (2014, September). Recovery of rare earth elements from clay minerals. In *Proceedings of the 1st Rare Earth Resources Conference, Milos* (pp. 191-202).
- Rokhlin, L. L. (2003). *Magnesium alloys containing rare earth metals: structure and properties*. Crc Press.
- Sadeghi, M., Arvanitidis, N., & Ladenberger, A. (2020). Geochemistry of Rare Earth Elements in Bedrock and Till, Applied in the Context of Mineral Potential in Sweden. *Minerals*, 10(4), 365.
- Sanematsu, K., & Watanabe, Y. (2016). Characteristics and genesis of ion adsorption-type rare earth element deposits. *Rev. Econ. Geol*, 18, 55-79.
- Sengupta, D., & Van Gosen, B. S. (2016). Placer-type rare earth element deposits. *Rev. Econ. Geol*, 18, 81-100.
- Sherry, A. D., Caravan, P., & Lenkinski, R. E. (2009). Primer on gadolinium chemistry. *Journal of magnetic resonance imaging: an official journal of the international society for magnetic resonance in medicine*, 30(6), 1240-1248.
- Smith, M. P., Moore, K., Kavecsánszki, 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*, 7(3), 315-334.
- Summaries, M. C. (2021). Mineral Commodity Summaries; USGS Unnumbered Series. *US Geological Survey: Reston, VA*, 200.
- Tse, P. K. (2011). *China's rare-earth industry*. Reston: US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Tzifas, I. T., Papadopoulos, A., Misaelides, P., Godelitsas, A., Göttlicher, J., Tsikos, H.... & Hatzidimitriou, A. (2019). New insights into mineralogy and geochemistry of allanite-bearing Mediterranean coastal sands from Northern Greece. *Geochemistry*, 79(2), 247-267.
- Tzifas, I. T., Gamaletsos, P. N., Papadopoulos, A., Godelitsas, A., Kantiranis, N., Misaelides, P., & Filippidis, A. Actinides and Rare Earth Elements (REE) in Sedimentary Formations of Greece: A Review.

- Upton, B., Macdonald, R., Odling, N., Rämö, O., & Bagiński, B. (2013). Kûngnât, revisited. A review of five decades of research into an alkaline complex in South Greenland, with new trace-element and Nd isotopic data. *Mineralogical Magazine*, 77(4), 523-550
- Van Gosen, B. S., Verplanck, P. L., Seal II, R. R., Long, K. R., & Gambogi, J. (2017). *Rare-earth elements* (No. 1802-O). US Geological Survey.
- Verplanck, P. L., & Hitzman, M. W. (Eds.). (2016). Rare earth and critical elements in ore deposits.
- Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Springer International Publishing.
- Wall, F. (2014). Rare earth elements. *Critical metals handbook*, 312-339.
- Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., ... & Chu, A. (1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical review letters*, 58(9), 908.
- Xie, Y. L., Hou, Z. Q., Goldfarb, R. J., Guo, X., & Wang, L. (2016). Rare earth element deposits in China.
- Xu, C. (2002). REE and isotopic geochemistry of fluorite in the Maoniuping REE deposit, Sichuan Province, China. *Geochimica*, 31, 180-190.
- Yunxiang, N., Hughes, J. M., & Mariano, A. N. (1993). The atomic arrangement of bastnäesite-(Ce), Ce (CO₃) F, and structural elements of synchysite-(Ce), röntgenite-(Ce), and parisite-(Ce). *American Mineralogist*, 78(3-4), 415-418.
- Zaitsev, V., & Kogarko, L. N. (2012). Sources and perspectives of REE in the Lovozero massif (Kola Peninsula, Russia). In *Eur. Mineral. Conf* (Vol. 1, p. 33).