



ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΤΣΕΛΕΠΙΔΗ

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ: ΟΡΥΚΤΑ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΧΡΗΣΕΙΣ, ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ
ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2024





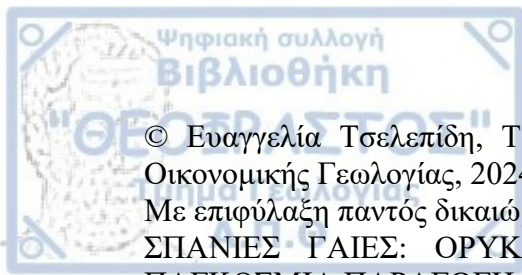
ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΤΣΕΛΕΠΙΔΗ
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 6082

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ: ΟΡΥΚΤΑ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΧΡΗΣΕΙΣ, ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ
ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας,
Τομέας Κοιτασματολογίας - Οικονομικής Γεωλογίας

Επιβλέπων :

Καντηράνης Α. Νικόλαος



© Ευαγγελία Τσελεπίδη, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Κοιτασματολογίας - Οικονομικής Γεωλογίας, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ: ΟΡΥΚΤΑ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΧΡΗΣΕΙΣ, ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ – *Διπλωματική Εργασία*

© Evangelia Tselepidi, School of Geology, Dept. of Economic Geology, 2024

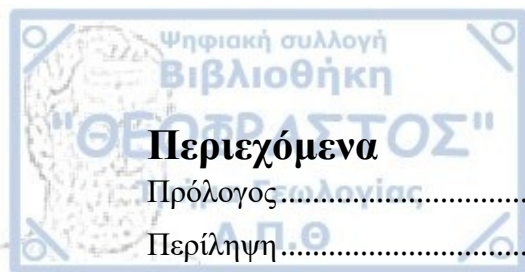
All rights reserved.

RARE EARTH ELEMENTS: MINERALS, PROPERTIES, USES, DEPOSITS AND WORLD PRODUCTION – *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 τον συγγραφέα.

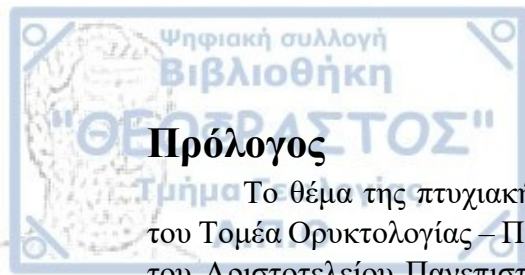
Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: www.thoughtco.com, By Anne Marie Helmenstine, Ph.D.



Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	6
Περίληψη.....	7
Abstract.....	8
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	9
Κεφάλαιο 2: Ορυκτά.	11
2.1 Μπαστνασίτης.....	11
2.2 Μοναζίτης.....	11
2.3 Ξενότιμο.....	12
2.4 Λοπαρίτης.....	12
3.1 Κρυσταλλικές δομές.....	13
3.2 Σημεία τήξης.....	14
3.3 Σημείο βρασμού.....	14
3.4 Ηλεκτρικές ιδιότητες.....	15
3.5 Μαγνητικές ιδιότητες.....	15
3.6 Θερμική διαστολή.....	15
3.7 Ελαστικές ιδιότητες.....	15
3.8 Χημικές ιδιότητες.....	16
Κεφάλαιο 4: Χρήσεις σπάνιων γαιών.....	18
Κεφάλαιο 5 : Κοιτάσματα σπάνιων γαιών.....	20
5.1 Κοιτάσματα σιδήρου-REE.....	20
5.2 Καρμπονатиτικά κοιτάσματα REE.....	21
5.3 Λατεριτικά κοιτάσματα.....	22
5.4 Αποθέσεις φλύσχη.....	23
5.5 Κοιτάσματα HREE σε περαλκαλικά πυριγενή πετρώματα.....	24
5.6 Φλεβικά κοιτάσματα.....	25
5.7 Υπόλοιπα κοιτάσματα.....	25
5.8 Προέλευση των κοιτασμάτων.....	26
Κεφάλαιο 6: Παγκόσμια παραγωγή.....	29
Συμπέρασμα.....	32
Βιβλιογραφία.....	33



Πρόλογος

Το θέμα της πτυχιακής διπλωματικής εργασίας ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Νικόλαο Καντηράνη τον Μάιο του 2023.

Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι η μελέτη των σπάνιων γαιών (Rare Earth Elements). Συγκεκριμένα, αναλύονται τα ορυκτά που εξορύσσονται προς εκμετάλλευση των σπάνιων γαιών που διαθέτουν, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών, ποιες είναι οι χρήσεις τους και σε ποια προϊόντα περιλαμβάνονται, σε ποια κοιτάσματα συναντάμε ορυκτά σπάνιων γαιών και σε ποιες περιοχές τα αναμένουμε, και τέλος γίνεται αναφορά της παγκόσμιας παραγωγής τους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ν. Καντηράνη, επιβλέπων της πτυχιακής, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για τη στήριξή του κατά τη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Περίληψη

Σπάνιες γαίες: Ορυκτά, ιδιότητες, χρήσεις, κοιτάσματα και παγκόσμια παραγωγή

Τσελεπίδη Ευαγγελία

Οι σπάνιες γαίες (REE) είναι ένα σύνολο δεκαεπτά μεταλλικών στοιχείων, τα οποία περιλαμβάνουν τις δεκαπέντε λανθανίδες του περιοδικού πίνακα, καθώς και το σκάνδιο και το ύττριο. Κατηγοριοποιούνται σε ελαφρές σπάνιες γαίες (από λανθάνιο έως samáριο) και σε βαριές σπάνιες γαίες (από ευρώπιο έως λουτέτιο). Έχουν αναγνωριστεί συνολικά 160 ορυκτά, τα οποία περιέχουν σπάνιες γαίες και από τα οποία σήμερα, τέσσερα από αυτά εξορύσσονται προς εκμετάλλευση αυτών, ο μπαστνασίτης, ο ξενότιμος, ο μοναζίτης και ο λοπαρίτης. Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών είναι σχετικά άφθονα στον φλοιό της γης, ωστόσο, λόγω των γεωχημικών ιδιοτήτων τους, είναι συνήθως διασκορπισμένα. Αυτό σημαίνει ότι δεν βρίσκονται συχνά σε συγκέντρωση που να καθιστά βιώσιμη την εξόρυξή τους. Επίσης, αντιδρούν με άλλα χημικά στοιχεία για να σχηματίσουν ενώσεις, καθεμία από τις οποίες έχει συγκεκριμένη χημική συμπεριφορά. Οι σπάνιες γαίες είναι απαραίτητες και αναντικατάστατες σε πολλές ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές και καταλυτικές εφαρμογές. Επιπλέον, αποτελούν βασικούς παράγοντες για τεχνολογίες που επιδιώκουν τη μείωση των εκπομπών, τη ελάττωση της κατανάλωσης ενέργειας, καθώς και την αναβάθμιση της αποδοτικότητας, των επιδόσεων, της ταχύτητας, της ανθεκτικότητας και της θερμικής σταθερότητας. Τέλος, τα κοιτάσματα μεταλλευμάτων των σπάνιων γαιών βρίσκονται σε όλο τον κόσμο. Τα κυριότερα κοιτάσματα βρίσκονται στην Κίνα, τις Ηνωμένες Πολιτείες, την Αυστραλία και τη Ρωσία, ενώ άλλα βρίσκονται στον Καναδά, την Ινδία και τη Νότια Αφρική.



Abstract

Rare earth elements: Minerals, properties, uses, deposits and world production

Tselepidi Evangelia

Rare earth elements (REEs) are a set of seventeen metallic elements, including the fifteen lanthanides of the periodic table and scandium and yttrium. They are classified into light rare earths (from lanthanum to samarium) and heavy rare earths (from europium to lutetium). There are a total of 160 minerals containing rare earth elements, of which four are currently in exiled for exploitation, namely bastnasite, xenotime, monazite and loparite. Rare earth elements are relatively abundant in the earth's crust, but they are usually dispersed, due to their geochemical properties. This means that they are often not found in concentrations that make their extraction viable. They also react with other chemical elements to form compounds, each with its own unique chemical properties. Rare earths are essential and irreplaceable in many electrical, optical, magnetic and catalytic applications. They are also key enablers for technologies that seek to reduce emissions, reduce energy consumption, and improve efficiency, performance, speed, durability and thermal stability. Finally, rare earth ore deposits are found all over the world. The main ores are found in China, the United States, Australia and Russia, while other are found in Canada, India and South Africa.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.

Οι σπάνιες γαίες (REE) αποτελούν μια ομάδα δεκαεπτά χημικών στοιχείων που είναι τοποθετημένα μαζί στον περιοδικό πίνακα (Εικ. 1). Ονομάστηκαν με αυτόν τον τρόπο, καθώς ένα μεγάλο μέρος από αυτά απομονώθηκαν ως οξείδια από σπάνια ορυκτά, κατά τον 18^ο και 19^ο αιώνα. Αναλυτικά, οι σπάνιες γαίες αποτελούνται από το ύτριο και τις 15 λανθανίδες: λανθάνιο (La), δημήτριο (Ce), πρασεοδύμιο (Pr), νεοδύμιο (Nd), προμήθειο (Pm), σαμάριο (Sm), ευρώπιο (Eu), γαδολίνιο (Gd), τέρβιο (Tb), δυσπρόσιο (Dy), όλμιο (Ho), έρβιο (Er), θούλιο (Tm), υττέρβιο (Yb) και λουτήτιο (Lu). Το स्कάνδιο (Sc) εντοπίζεται στα περισσότερα κοιτάσματα σπάνιων γαιών και μερικές φορές ταξινομείται ως τέτοιο. Οι σπάνιες γαίες είναι μέταλλα και αναφέρονται ως «μέταλλα σπάνιων γαιών». Έχουν παραπλήσιες ιδιότητες και αυτό εξηγεί την ταυτόχρονη εμφάνισή τους σε γεωλογικές αποθέσεις. Χρησιμοποιείται επίσης ο όρος "οξείδια σπάνιων γαιών" επειδή πωλούνται συνήθως ως ενώσεις οξειδίων.

H	Rare Earth Elements																He
by Geology.com																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
Lanthanides																	
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
Actinides																	
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

Εικόνα 1. Οι σπάνιες γαίες είναι τα 15 στοιχεία της σειράς λανθανιδών, συν το ύτριο. Το स्कάνδιο βρίσκεται στα περισσότερα κοιτάσματα σπάνιων γαιών και μερικές φορές ταξινομείται ως στοιχείο σπάνιων γαιών (Geology.com).

Μέχρι το τέλος του 20^{ου} αιώνα όλες οι σπάνιες γαίες είχαν εντοπιστεί. Το προμήθειο που είναι η σπανιότερη REE εντοπίστηκε αργότερα του 1945 και το καθαρό μέταλλο, λουτήτιο, δεν εξευγενίστηκε έως το 1953 (Emsley 2001). Η εμφάνιση των σπάνιων γαιών στη φύση δεν είναι τόσο ασυνήθιστη όσο προΐδεάζει το όνομά τους καθώς ο φλοιός της Γης περιέχει συγκεντρώσεις δημήτριου (60ppm) σε μεγαλύτερη αφθονία από το χαλκό (55 ppm) ή το μόλυβδο (13 ppm). Επιπλέον, οι περισσότερες REE εντοπίζονται πιο συχνά από τον κασσίτερο και το μολυβδαίνιο και όλες, με εξαίρεση το προμήθειο (Taylor 1964), είναι πιο συνηθισμένες από τον άργυρο ή τον υδράργυρο. Το προμήθειο (Z=61), γνωστό ως τεχνητό στοιχείο, είναι πιθανόν να εμφανιστεί και σε πολύ μικρές περιεκτικότητες σε φυσικά στοιχεία. Στο φλοιό της Γης απαντώνται σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό λανθανίδες με χαμηλούς ατομικούς αριθμούς από ότι με υψηλούς ατομικούς αριθμούς. Επιπροσθέτως, οι λανθανίδες με άρτιους

ατομικούς αριθμούς βρίσκονται από δύο έως επτά φορές σε μεγαλύτερη αφθονία σε σύγκριση με τις λανθανίδες με περιττούς ατομικούς αριθμούς (Πίν. 1).

Οι λανθανίδες έχουν κατηγοριοποιηθεί σε δύο ομάδες. Η μία ομάδα χαρακτηρίζει τις **ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE)** και απαρτίζεται από λανθάνιο έως ευρώπιο ($Z=57$ έως 63) και η δεύτερη, τις **βαριές σπάνιες γαίες (HREE)** και απαρτίζεται από γαδολίνιο έως λουτέτιο ($Z=64$ έως 71). Ενώ το ύτριο είναι το ελαφρύτερο REE, θεωρείται ότι ανήκει στην κατηγορία των βαριών σπάνιων γαιών, καθώς διαθέτει παρόμοια φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά.

Τέλος, οι σπάνιες γαίες είναι λιθόφιλα στοιχεία, δηλαδή στοιχεία εμπλουτισμένα στον φλοιό της Γης, τα οποία εμφανίζονται πάντοτε μαζί με φυσικό τρόπο, καθώς είναι τρισθενή (με εξαίρεση σε κάποια περιβάλλοντα όπου ισχύει ότι: Ce^{+4} και Eu^{+2}) και έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες. Χάρη στα παραπλήσια χαρακτηριστικά τους καθίσταται δυνατή η ελεύθερη αντικατάσταση των σπάνιων γαιών μεταξύ τους σε διάφορα κρυσταλλικά πλέγματα. Επομένως, με αυτό τον τρόπο εξηγείται η μεγάλη διασπορά των REE στον φλοιό της Γης και τις χαρακτηριστικές πολλαπλές εμφανίσεις τους σε ένα ορυκτό.

Πίνακας 1. Σπάνιες γαίες, οι ατομικοί τους αριθμοί, συγκέντρωση (ppm) στον φλοιό (Taylor, 1964) και σε χονδρίτες (Wakita, Rey and Schmitt, 1971).

<u>Στοιχείο</u>	<u>Συμβολισμός</u>	<u>Ατομικός αριθμός</u>	<u>Αφθονία στον φλοιό (ppm)</u>	<u>Αφθονία χονδριτών (ppm)</u>
Υτριο (Yttrium)	Y	39	33	–
Λανθάνιο (Lanthanum)	La	57	30	0,34
Δημήτριο (Cerium)	Ce	58	60	0,91
Πρασεοδύμιο (Praseodymium)	Pr	59	8,2	0,121
Νεοδύμιο (Neodymium)	Nd	60	28	0,64
Προμήθειο (Promethium)	Pm	61	–	–
Σαμάριο (Samarium)	Sm	62	6	0,195
Ευρώπιο (Europium)	Eu	63	1,2	0,073
Γαδολίνιο (Gadolinium)	Gd	64	5,1	0,26
Τέρβιο (Terbium)	Tb	65	0,8	0,047
Δυσπρόσιο (Dysprosium)	Dy	66	3	0,30
Όλμιο (Holmium)	Ho	67	1,2	0,078
Έρβιο (Erbium)	Er	68	2,8	0,20
Θούλιο (Thulium)	Tm	69	0,48	0,032
Υττέρβιο (Ytterbium)	Yb	70	3	0,22
Λουτήτιο (Lutetium)	Lu	71	0,5	0,034

Κεφάλαιο 2: Ορυκτά

Οι λανθανίδες, όπως αναφέρθηκε πρωτίστως, έχουν κατηγοριοποιηθεί σε δύο ομάδες. Η μια ομάδα χαρακτηρίζει τις **ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE)** και η δεύτερη, τις **βαριές σπάνιες γαίες (HREE)**. Στις LREE ανήκουν: λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδήμιο, νεοδήμιο, σαμάριο και ευρώπιο. Στις HREE ανήκουν: το γαδολίνιο, το τέρβιο, το δυσπρόσιο, το όλμιο, το έρβιο, το θούλιο, το υττέρβιο, το λουτήτιο και το ύττριο το οποίο χαρακτηρίζεται ως βαρύ διότι συναντάται σε μεταλλεύματα με LREE.

Έχουν αναγνωριστεί συνολικά 160 ορυκτά, τα οποία περιέχουν σπάνιες γαίες, από τα οποία σήμερα, τέσσερα εξορύσσονται προς εκμετάλλευση των σπάνιων γαιών τους. Αυτά είναι ο μπαστνασίτης (bastnasite), το ξενότιμο (xenotime), ο μοναζίτης (monazite) και ο λοπαρίτης (loparite). Οι κυριότερες πηγές ελαφριών σπάνιων γαιών θεωρούνται ο μπαστνασίτης και ο μοναζίτης, συγκεκριμένα των Ce, La, Nd και των βαριών Y, Dy, Er, Yb, Ho ο ξενότιμος. Ο απατίτης, ο ευξενίτης, ο γκαδολινίτης και ο αργιλικός λατερίτης είναι κάποιες ορυκτές πρώτες ύλες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές REE. Όπως τα ορυκτά αλανίτης, φθορίτης, περοβσκίτης, τιτανίτης και ζirkόνιο, έχουν τη δυνατότητα να αποτελέσουν μελλοντικές πηγές σπάνιων γαιών. Βέβαια ένα μεγάλο μέρος των ορυκτών αυτών (όπως ο απατίτης και ο ευξενίτης) εξορύσσονται για εκμετάλλευση άλλων προϊόντων αλλά κατά την επεξεργασία τους θα μπορούσαν ως παραπροϊόντα να εξάγουν και σπάνιες γαίες. Εκτός από τα ορυκτά που συναντώνται στον φλοιό της Γης, υπάρχουν και κάποιες λάσπες βαθιάς θάλασσας, που περιέχουν στοιχεία σπάνιων γαιών με μεγάλο ποσοστό συγκεντρώσεων και είναι πιθανόν αυτές οι λάσπες στο μέλλον να αποτελέσουν πηγή σπάνιων γαιών. Περίπου το 94% των σπάνιων γαιών που χρησιμοποιούνται στον κόσμο προέρχονται από ορυχεία στο Mountain Pass, Καλιφόρνια, ΗΠΑ, Bayan Obo, Εσωτερική Μογγολία και Κίνα.

2.1 Μπαστνασίτης

Ο μπαστνασίτης, θεωρείται ένας εξαιρετικά πολύτιμος λίθος και ένα από τα λίγα φθοριοανθρακικά ορυκτά των σπάνιων γαιών, με χημικό τύπο $\text{CeCO}_3(\text{OH}, \text{F})$ και αποτελεί μαζί με τον μοναζίτη την κύρια πηγή των σπάνιων γαιών. Συναντάται σε ζώνες μεταμόρφωσης επαφής και σε πηγματίτες, με χρώμα που κυμαίνεται από κίτρινο έως κοκκινωπό-καφέ (Εικ. 2). Η χημική του σύσταση απαρτίζεται από δημήτριο, λανθάνιο και ύτριο. Τέλος, ο μπαστνασίτης είναι ένα από τα ασυνήθιστα ορυκτά που παρουσιάζουν το φαινόμενο του πιεζοηλεκτρικού. Ως πιεζοηλεκτρισμός χαρακτηρίζουμε την ικανότητα ορισμένων κρυστάλλων ορυκτών να παράγουν ηλεκτρική τάση όταν δεχθούν μηχανική πίεση ή ταλάντωση.

2.2 Μοναζίτης

Ο μοναζίτης, ένα σπάνιο φωσφορικό ορυκτό, με χημικό τύπο $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$, αποτελεί και αυτό σημαντική πηγή σπάνιων γαιών. Συναντάται σε μικρούς απομονωμένους κόκκους σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως γρανίτη, πηγματίτη, σχιστόλιθο και γνεύσιο. Αυτοί οι κόκκοι εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στην αποσάθρωση και συγκεντρώνονται σε εδάφη και ιζήματα στην κατωφέρεια

του πετρώματος-ξενιστή. Τον εντοπίζουμε με κιτρινωπό έως κοκκινωπό καστανό χρώμα ή πρασινωπό καστανό χρώμα, με υαλώδη λάμψη (Εικ. 3). Ο μοναζίτης είναι ένα σημαντικό μέταλλευμα για θόριο, λανθάνιο και δημήτριο, όπως και για νεοδόμιο, σαμάριο και πρασεοδύμιο. Εξαιτίας της περιεκτικότητάς του σε θόριο και λιγότερο συχνά σε ουράνιο μπορεί να θεωρηθεί ως ραδιενεργός.

2.3 Ξενότιμο

Το ξενότιμο είναι ένα φωσφορικό ορυκτό του υτρίου, με χημική σύσταση (YPO_4). Είναι δυνατόν να ανευρεθεί ως συνοδό ορυκτό σε αλκαλικά, γρανιτικά πετρώματα και στους πηγματίτες τους, όπως και σε φλέβες γνευσίων. Οι πολύτιμοι λίθοι του ξενότιμου εμφανίζονται ως ημιδιαφανείς, κιτρινωποί έως κοκκινωποί, με υαλώδη έως ρητινώδη λάμψη και σκληρότητα Mohs 4-5. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται ως διαγενετικό, καθώς μπορεί να σχηματιστεί είτε με μορφή μικροσκοπικών κόκκων είτε με μορφή εξαιρετικά λεπτών επιστρώσεων, όπου δεν ξεπερνάνε τα 10 χιλιοστά, σε κόκκους αποσπασμένου ζirkονίου και σε πυροκλαστικά ιζηματογενή πετρώματα. (Εικ. 4). Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών, δυσπρόσιο, έρβιο, τέρβιο και υττέρβιο, καθώς και μεταλλικά στοιχεία, όπως το θόριο και το ουράνιο, αποτελούν τα δευτερογενή συστατικά του ξενότιμου. Εξαιτίας των προσμίξεων ουρανίου και θορίου που υπάρχουν και στο ξενότιμο, ορισμένα δείγματα αυτού μπορεί επίσης να είναι ασθενώς έως έντονα ραδιενεργά. Επομένως, το ξενότιμο, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως πηγή υτρίου και βαρέων λανθανίδων (δυσπρόσιο, υττέρβιο, έρβιο και γαδολίνιο).

2.4 Λοπαρίτης

Ο λοπαρίτης θεωρείται ένα οξείδιο τύπου περοβσκίτη, με χημικό τύπο $(\text{Ce,Na,Ca})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$. Είναι ένα κοκκώδες, εύθραυστο ορυκτό, σκληρότητας Mohs 5,5, με μαύρο έως σκούρο γκρι χρώμα, αλλά είναι πιθανόν να φαίνεται γκρι έως λευκό στο ανακλώμενο φως, σε στιλβωμένη λεπτή τομή, με ερυθροκαστανές εσωτερικές αντανακλάσεις (Εικ. 5). Απαντάται ως πρωτογενής φάση σε διεισδύσεις νεφελικού συνηίτη και σε πηγματίτες. Ο λοπαρίτης είναι ένα σύνθετο ορυκτό που εξορύσσεται κυρίως για την περιεκτικότητά του σε τιτάνιο, νιόβιο και ταντάλιο, ενώ οι σπάνιες γαίες παράγονται από το μέταλλευμα ως υποπροϊόν.



Εικόνα 2: Μπαστνασίτης
(www.britannica.com).



Εικόνα 3: Μοναζίτης
(www.iRocks.com).



Εικόνα 4: Ξενότιμο
(<https://nationalgemlab.in/xenotime/>).



Εικόνα 5: Λοπαρίτης
(www.MineralAuctions.com).

Κεφάλαιο 3: Ιδιότητες σπάνιων γαιών

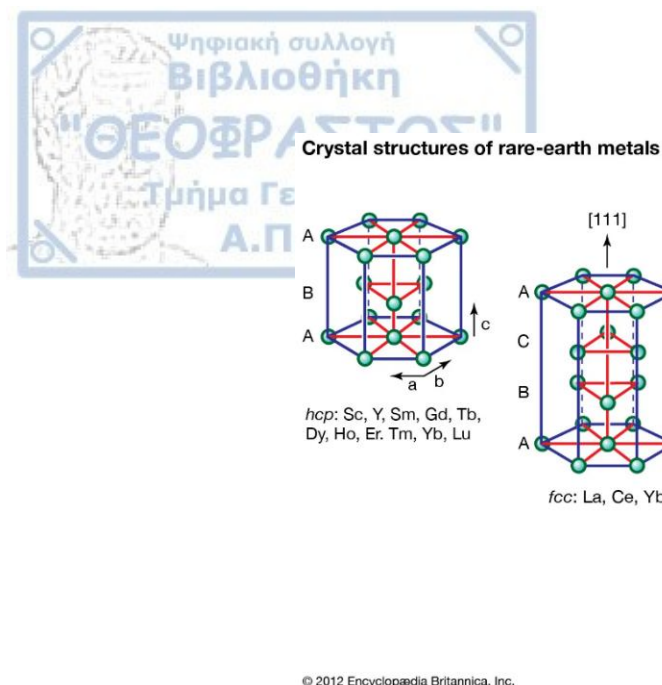
Τα ορυκτά των σπάνιων γαιών παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες από χημική άποψη, αλλά είναι πολύ διαφορετικά από φυσική άποψη και διαθέτουν διαφορετικές ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες. Τόσο μεγάλες διαφορές φυσικών ιδιοτήτων δεν παρατηρούνται σε άλλες ομάδες στοιχείων. Έτσι, μερικές από τις κοινές ιδιότητες των μετάλλων σπάνιων γαιών είναι οι εξής:

- Τα μέταλλα έχουν ασημί, ασημί-λευκό ή γκρι χρώμα.
- Έχουν υψηλή λάμψη αλλά μαυρίζουν εύκολα με την επαφή τους με τον αέρα.
- Τα μέταλλα έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Καθίσταται δύσκολη η διάκριση/διαχωρισμός τους, καθώς μοιράζονται πολλές κοινές ιδιότητες μεταξύ τους.
- Τα μέταλλα σπάνιων γαιών συναντώνται φυσικά μαζί σε ορυκτά. Για παράδειγμα, ο μοναζίτης είναι ένα μεικτό φωσφορικό άλας σπάνιων γαιών.
- Υπάρχει πολύ μικρή διαφορά στη διαλυτότητα και στην ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων των μετάλλων σπάνιων γαιών.
- Τα μέταλλα σπάνιων γαιών βρίσκονται μαζί με αμέταλλα στην τρίτη κατάσταση οξείδωσης (3^+). Υπάρχει πολύ μικρή τάση αυτών των μετάλλων να παρουσιάζουν διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης. Εξαιρέση σε αυτό αποτελεί το ευρώπιο με σθένος 2^+ και το δημήτριο με σθένος 4^+ .

3.1 Κρυσταλλικές δομές

Τα μέταλλα των σπάνιων γαιών, εξαιρώντας το ευρώπιο, κρυσταλλώνονται σε μία από τις τέσσερις δομές στενής στοιβάδας. Καθώς προχωρά κανείς από το λανθάνιο στο λουτέτιο, κατά μήκος δηλαδή της σειράς των λανθανίδων οι κρυσταλλικές δομές αλλάζουν από κυβικές με κεντρική επιφάνεια (fcc), σε εξαγωνικές στενά στοιβαγμένες (hcp), με δύο ενδιάμεσες δομές αποτελούμενες από ένα συνδιασμό στρωμάτων fcc και hcp, η μία αποτελείται κατά 50% από το καθένα (διπλή εξαγωνική [dhcp]) και η άλλη κατά ένα τρίτο από fcc και δύο τρίτα από hcp (τύπος Sm). Οι ενδιάμεσες δομές είναι σπάνιες μεταξύ των κρυσταλλικών δομών, ενώ οι δομές fcc και hcp είναι αρκετά κοινές (Εικ. 6).

Αρκετά στοιχεία έχουν δύο δομές με στενή στοιβάδα, συγκεκριμένα, το λανθάνιο και το δημήτριο έχουν τις δομές fcc και dhcp, το σαμάριο έχει τις δομές Sm-τύπου και hcp και το υττέρβιο έχει τις δομές fcc και hcp. Η παρουσία ή απουσία αυτών των δομών είναι ανάλογη από τη θερμοκρασία. Εκτός από τις δομές με στενή στοιβάδα, τα περισσότερα μέταλλα σπάνιων γαιών (σκάνδιο, ύτριο, λανθάνιο έως σαμάριο και γαδολίνιο έως δυσπρόσιο) έχουν ένα πολύμορφο υψηλής θερμοκρασίας με κέντρο το σώμα (bcc). Οι εξαιρέσεις είναι το ευρώπιο, το οποίο είναι bcc α στους $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως το σημείο τήξης του στους $822\text{ }^{\circ}\text{C}$ και το όλμιο, το έρβιο, το θούλιο και το λουτέτιο, τα οποία είναι μονόμορφα με δομή hcp. Οι μετασχηματισμοί των δημήτριο, τέρβιο και δυσπρόσιο είναι υπό χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου). Οι μετασχηματισμοί του δημήτριου οφείλονται σε αλλαγή σθένους, ενώ αυτοί του τερβίου και του δυσπρόσιου είναι μαγνητικής προέλευσης.



Εικόνα 6. Κρυσταλλική δομή των σπάνιων γαιών, δομή hcp, fcc, dhcp, Sm-type (www.britannica.com).

3.2 Σημεία τήξης

Τα σημεία τήξης των λανθανίδων αυξάνονται ταχύτατα με την αύξηση του ατομικού αριθμού από τους 798 °C για το δημήτριο στους 1.663 °C για το λουτήτιο, έχουμε δηλαδή, διπλασιασμό των θερμοκρασιών των σημείων τήξης. Αντίθετα τα σημεία τήξης του σκανδίου και του υτρίου είναι παρόμοια με αυτά των τελευταίων μελών των τρισθενών λανθανιδικών μετάλλων. Τα ασθενή εμφανίζουν χαμηλά σημεία τήξης, προς τις ενδιάμεσες λανθανίδες, εξαιτίας της συμβολής του ηλεκτρονίου 4f στο δεσμό, η οποία είναι η πιο μεγάλη στο δημήτριο και εμφανίζει μείωση με την αύξηση του ατομικού αριθμού και μηδενίζεται περίπου στο έρβιο. Τα χαμηλά σημεία τήξης του ευρώπιου και του υττερβίου οφείλονται στο γεγονός πως είναι δισθενή.

3.3 Σημείο βρασμού

Τα σημεία βρασμού των μετάλλων των σπάνιων γαιών ποικίλλουν βάση τριών παραγόντων. Τα στοιχεία λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο, ύτριο και το λουτήτιο θεωρούνται τα χημικά στοιχεία με τα υψηλότερα σημεία βρασμού, σε αντίθεση με το ευρώπιο και το υττέρβιο όπου μπορούν να τοποθετηθούν στην ομάδα των μετάλλων με τα χαμηλότερα σημεία βρασμού. Αυτή η μεγάλη διαφορά βασίζεται στις διαφορετικές ηλεκτρονικές δομές των ατόμων στο στερεό και στο αντίστοιχο αέριο μέταλλο. Για τα τρισθενή στερεά μέταλλα με τα υψηλότερα σημεία βρασμού, το αέριο άτομο έχει τρία εξωτερικά ηλεκτρόνια, $5d^1 6s^2$, ενώ τα δισθενή στερεά μέταλλα με τα χαμηλά σημεία βρασμού έχουν αέριο άτομο με δύο μόνο εξωτερικά ηλεκτρόνια, $6s^2$. Οι λανθανίδες με ενδιάμεσα σημεία βρασμού είναι τρισθενή στερεά, αλλά οι αέριες μορφές τους έχουν μόνο δύο εξωτερικά ηλεκτρόνια, $6s^2$. Αυτή η διαφορά στις ηλεκτρονικές καταστάσεις των στερεών μετάλλων σε σχέση με τις αντίστοιχες των αερίων ατόμων τους εξηγεί τις διαφορές στα σημεία βρασμού.

3.4 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι ηλεκτρικές αντιστάσεις των μετάλλων σπάνιων γαιών κυμαίνονται από 25 έως 131 $\mu\Omega/\text{cm}$, οι οποίες συμπίπτουν στο ενδιάμεσο των τιμών ηλεκτρικής αντίστασης των μεταλλικών στοιχείων. Τα περισσότερα τρισθενή μέταλλα έχουν τιμές που κυμαίνονται από περίπου 60 έως 90 $\mu\Omega/\text{cm}$. Η χαμηλή τιμή των 25 $\mu\Omega/\text{cm}$ είναι για το δισθενές υττέρβιο, ενώ οι δύο μεγαλύτερες τιμές, του γαδολινίου (131 $\mu\Omega/\text{cm}$) και του τερβίου (115 $\mu\Omega/\text{cm}$), οφείλονται σε μια μαγνητική συνεισφορά, στην ειδική ηλεκτρική αντίσταση που εμφανίζεται κοντά στη μαγνητική θερμοκρασία διάταξης ενός υλικού. Το λανθάνιο είναι το μόνο υπεραγώγιμο, δηλαδή δεν έχει ηλεκτρική αντίσταση σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ το σκάνδιο, το ύτριο, το δημήτριο και το λουτέτιο είναι επίσης υπεραγώγιμα, αλλά σε υψηλή πίεση.

3.5 Μαγνητικές ιδιότητες

Ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων 4f καθορίζει σε μεγάλο ποσοστό τις μαγνητικές ιδιότητες των μετάλλων, κραμάτων και ενώσεων των σπάνιων γαιών. Αναλυτικά, τα μέταλλα σκάνδιο, ύτριο, λανθάνιο, λουτέτιο και δισθενές υττέρβιο είναι ασθενώς μαγνητικά καθώς δεν διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ οι υπόλοιπες λανθανίδες, από το δημήτριο έως το θούλιο, είναι ισχυρά μαγνητικές, διότι έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια 4f. Συνεπώς θεωρείται ότι οι λανθανίδες συγκροτούν τη μεγαλύτερη οικογένεια μαγνητικών μετάλλων.

Επιπλέον, οι θερμοκρασίες της μαγνητικής διάταξης καθορίζονται και αυτές από τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων 4f. Το δημήτριο με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο διατάσσεται στους $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ και το γαδολίνιο, με επτά ασύζευκτα ηλεκτρόνια, σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, όλες οι άλλες θερμοκρασίες μαγνητικής διάταξης των λανθανίδων κυμαίνονται σε αυτές τις τιμές. Το γαδολίνιο το οποίο διαταράσσεται σιδηρομαγνητικά, σε θερμοκρασία δωματίου αποτελεί το μόνο στοιχείο, εκτός από τα στοιχεία με 3d ηλεκτρόνια (σίδηρος, κοβάλτιο και νικέλιο), που το επιτυγχάνει αυτό.

3.6 Θερμική διαστολή

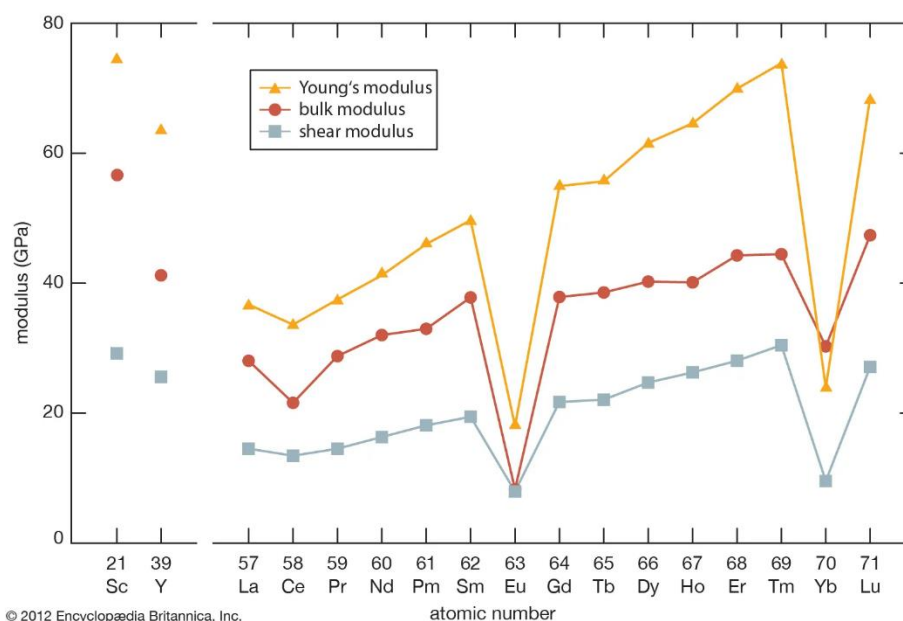
Συγκρίνοντας τις τιμές του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής (LCTE) των εξαγωνικών μετάλλων, έχει παρατηρηθεί πως η θερμική διαστολή είναι πάντα μεγαλύτερη προς την κατεύθυνση της εξωτερικής στοιβάδας από ότι στα πιο κοντινά επίπεδα (στρώματα A, B, C). Το ευρώπιο και το υττέρβιο εμφανίζουν ασυνήθιστες τιμές LCTE, κάτι που επιβεβαιώνει τη δισθενή τους φύση.

3.7 Ελαστικές ιδιότητες

Όπως και με τις υπόλοιπες ιδιότητες των μετάλλων των σπάνιων γαιών, οι ελαστικές ιδιομορφίες που τους διέπουν κυμαίνονται συγκριτικά στα αντίστοιχα επίπεδα με τα υπόλοιπα μεταλλικά στοιχεία. Οι τιμές για το σκάνδιο και το ύτριο είναι περίπου ίδιες με εκείνες των τελευταίων λανθανίδων (έρβιο έως λουτέτιο). Κατά κανόνα παρατηρείται μια αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση του ατομικού αριθμού.

Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα (Εικ. 7), προβάλλονται στο άξονα x οι ατομικοί αριθμοί των λανθανίδων και στον άξονα y το μέτρο διάτμησης (shear modulus), ο

συντελεστής μάζας (bulk modulus) και ο συντελεστής Young (Young's modulus). Όπως αναφέρθηκε, με την αύξηση του ατομικού αριθμού αυξάνεται και η ελαστικότητα, με εξαίρεση το δημήτριο, το ευρώπιο και το υττέρβιο που παρουσιάζουν ανωμαλία, είτε λόγω διττότητας ή κάποιου δεσμού 4f.

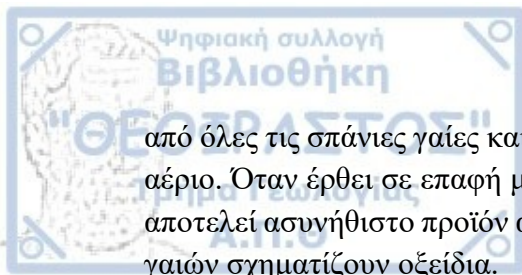


Εικόνα 7. Αύξηση των δεικτών ελαστικότητας με την αύξηση του ατομικού αριθμού.

3.8 Χημικές ιδιότητες

Μεταξύ των ελαφριών και βαριών σπάνιων γαιών συναντάμε σημαντική διαφοροποίηση στην αντιδραστικότητά τους με τον αέρα. Τα ελαφριά λανθανίδια οξειδώνονται πολύ ταχύτερα από τα βαριά λανθανίδια και το σκάνδιο και το ύτριο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σχηματίζουν διαφορετικά προϊόντα οξειδίου. Οι ελαφριές σπάνιες γαίες, από λανθάνιο έως νεοδύμιο, σχηματίζουν την εξαγωνική δομή τύπου A. Ο τύπος A, αντιδρά με τους υδρατμούς στον αέρα και σχηματίζει υδροξείδιο, το οποίο προκαλεί την αποκόλληση της επικάλυψης και επιτρέπει την οξείδωση να προχωρήσει σε βάθος, αφήνοντας εκτεθειμένη την νεότερη μεταλλική επιφάνεια. Οι μεσαίες σπάνιες γαίες, από σαμάριο έως γαδολίνιο, σχηματίζουν τη μονοκλινική φάση τύπου B. Σε αυτόν τον τύπο, τα μέταλλα οξειδώνονται ελαφρώς ταχύτερα από τα βαρύτερα λανθανίδια, το σκάνδιο και το ύτριο, αλλά εξακολουθούν να σχηματίζουν μια συνεκτική επικάλυψη που αποτρέπει την περαιτέρω οξείδωση. Οι βαριές σπάνιες γαίες, το σκάνδιο και ύτριο σχηματίζουν την κυβική δομή τύπου C. Σε αυτήν την περίπτωση, δημιουργείται μια συνεκτική επικάλυψη που εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση.

Επομένως, οι ελαφριές σπάνιες γαίες, πρέπει να αποθηκεύονται σε συνθήκες κενού ή σε ατμόσφαιρα με αδρανές αέριο, ενώ οι βαριές σπάνιες γαίες, το σκάνδιο και το ύτριο μπορούν να βρίσκονται σε επαφή με τον αέρα για χρόνια χωρίς να οξειδωθούν. Το μέταλλο που αποτελεί εξαίρεση είναι το ευρώπιο, το οποίο οξειδώνεται πιο γρήγορα



από όλες τις σπάνιες γαίες και πρέπει να τοποθετείται πάντα σε ατμόσφαιρα με αδρανές αέριο. Όταν έρθει σε επαφή με υδρατμούς παράγεται το υδροξείδιο $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, που αποτελεί ασυνήθιστο προϊόν αντίδρασης, καθώς όλα τα υπόλοιπα μέταλλα των σπάνιων γαιών σχηματίζουν οξείδια.

Επιπλέον, τα μέταλλα σπάνιων γαιών, αντιδρούν έντονα με όλα τα οξέα εκτός από το υδροφθορικό οξύ (HF), απελευθερώνοντας αέριο H_2 , σχηματίζοντας την αντίστοιχη ένωση ανιόντων σπάνιων γαιών. Όταν τα μέταλλα τοποθετηθούν σε HF , σχηματίζουν μια αδιάλυτη επίστρωση RF_3 που δεν επιτρέπει καμία περαιτέρω αντίδραση. Επιπροσθέτως, αντιδρούν εύκολα και με αέριο υδρογόνο για να σχηματιστεί RH_2 και αν υπάρχουν ισχυρές συνθήκες ενυδάτωσης σχηματίζεται το RH_3 .

Κεφάλαιο 4: Χρήσεις σπάνιων γαιών

Οι σπάνιες γαίες (REE) αποτελούν σημαντικό οικονομικό δείκτη καθώς αξιοποιούνται σε πληθώρα ποικιλία εφαρμογών και χρησιμοποιούνται περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο σε ευρύτερα φάσματα καταναλωτικών προϊόντων (Γράφ. 1). Στη δεκαετία του 1950, οι παραδοσιακές εφαρμογές REE, σε αναπτήρες πυριτόλιθων, φωτισμό τόξου άνθρακα και στα πρόσθετα σιδήρου και χάλυβα, βρισκόντουσαν στο 75% της συνολικής διεθνούς αγοράς, ενώ στη δεκαετία του 2000 μειώθηκαν στο 20%. Οι χρήσεις στη στίλβωση γυαλιού και τα κεραμικά είναι η μεγαλύτερη αγορά για προϊόντα REE, με σημαντικές ποσότητες συμπυκνωμάτων και οξειδίων του δημήτριου να χρησιμοποιούνται για τη στίλβωση του γυαλιού.

Σημαντικά ποσοστά REE κατά βάρος, καταναλώνει η αυτοκινητοβιομηχανία για παραγωγή καταλυτών, κάνοντας χρήση ανθρακικού δημήτριου και οξειδίου του δημήτριου, στο υπόστρωμα του καταλύτη και ως συστατικό του οξειδωτικού στοιχείου του μετατροπέα του καταλυτικού συστήματος. Την περίοδο του 1980 αυξήθηκε η παραγωγή σπάνιων γαιών, εξαιτίας της αυξημένης αυτής ζήτησης δημήτριου για τη χρήση σε καταλύτες.

Μια ακόμα εφαρμογή των REE, που αποτέλεσε σημαντική αγορά, είναι για τους καταλύτες πυρόλυσης ρευστού (FCC) στη διύλιση πετρελαίου, όπου γίνεται η χρήση μικτών REE, πλούσιων σε λανθάνιο. Βέβαια, η εφαρμογή αυτή, συνάντησε ραγδαία μείωση τη δεκαετία του 1980, καθώς η νομοθεσία προέβλεπε τη χρήση αμόλυβδων καυσίμων. Αποδείχθηκε όμως ότι η απόδοση της βενζίνης και άλλων προϊόντων μειώθηκε σε ραγδαίο βαθμό με τη χρήση αμόλυβδων, κάτι που οδήγησε στην επαναφορά της χρήσης FCC.

Οι φώσφοροι, για χρήση στα ηλεκτρονικά και τους κρυστάλλους λείζερ, ενώ παρέχουν σχετικά μικρές αγορές κατά βάρος, οι περισσότεροι έχουν υψηλή οικονομική αξία. Συγκεκριμένα, η αγορά του φωσφόρου, αποτελεί μόνο το 3% της παραγωγής REE κατά βάρος, αλλά θεωρείται η πιο σημαντική από την άποψη της αξίας του σε δολάρια. Από την αρχή του 1960, οι κατασκευαστές των εγχρώμων τηλεοράσεων τόνισαν την αναγκαιότητα για ύπαρξη υψηλής αξίας σπάνιων γαιών φωσφόρου, που βασίζονται στο ύτριο και το ευρώπιο, προσθέτοντας αργότερα και το γαδολίνιο και το τέρβιο. Σε πιο σύγχρονα δεδομένα, η χρήση των τριχρωματικών φωσφόρων σε λάμπες φθορισμού οδήγησε ξανά την αύξηση παραγωγής.

Ο Karl Strnat τη δεκαετία του 1970, ανέπτυξε μαγνήτες υψηλής αντοχής, με τη χρήση σαμαρίου και κοβαλτίου, τους οποίους τους τοποθέτησε κυρίως σε μικρούς ηλεκτροκινητήρες και σε ακουστικά, δημιουργώντας έτσι μια δυναμική αγορά. Στην πορεία των χρόνων, οι υψηλότερης αντοχής, χαμηλότερου κόστους, μόνιμοι μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου αντικατέστησαν τους μαγνήτες σαμαρίου-κοβαλτίου, εξακολουθούν όμως να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες.

Το ύττριο, πέρα από τη χρήση του στις τηλεοράσεις, τους φώσφορους για τους υπολογιστές και τον φωτισμό, βρήκε χρήση στα κεραμικά σταθεροποιημένης ζirkονίας, που εφαρμόζονται σε δομικά υλικά, ρουλεμάν, αισθητήρες οξυγόνου, πολύτιμους λίθους, μπαστούνια γκολφ, πέλματα παπουτσιών, κουμπιά πουκαμίσων και σε επιστρώσεις εξατμίσεων κινητήρων.



Γράφημα 1. Η αγορά των σπάνιων γαιών κατά βάρος. Κεραμικά και στίλβωση γυαλιού βρίσκονται στο 30%, καταλύτες διύλισης πετρελαίου στο 28%, μεταλλουργικά πρόσθετα και κράματα στο 19%, καταλύτες αυτοκινήτων στο 14%, σπάνιες γαίες φωσφόρου στο 3%.

Στον πίνακα παρακάτω ακολουθούν περιληπτικά σε ποιες εφαρμογές συναντώνται οι σπάνιες γαίες:

Χώρος δραστηριοποίησης	Εφαρμογές
Ηλεκτρονικά συστήματα	Οθόνες τηλεόρασης, υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, τσιπ πυριτίου, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μακράς διάρκειας ζωής, φακοί φωτογραφικών μηχανών, δίοδοι εκπομπής φωτός (LED), συμπαγείς λαμπτήρες φθορισμού (CFL), σαρωτές αποσκευών, συστήματα ώθησης πλοίων.
Βιομηχανία	Μαγνήτες υψηλής αντοχής, κράματα μετάλλων, μετρητές τάσεων, κεραμικές χρωστικές ουσίες, χρωστικές σε υαλικά, χημικό οξειδωτικό μέσο, σκόνες στίλβωσης, δημιουργία πλαστικών, ως πρόσθετα για την ενίσχυση άλλων μετάλλων, καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων.
Ιατρική επιστήμη	Φορητές συσκευές ακτίνων X, σωλήνες ακτίνων X, σκιαγραφικές ουσίες μαγνητικής τομογραφίας (MRI), απεικόνιση πυρηνικής ιατρικής, εφαρμογές θεραπείας του καρκίνου και για γενετικές εξετάσεις, ιατρικά και οδοντιατρικά λείζερ.
Τεχνολογία	Λείζερ, οπτικό γυαλί, οπτικές ίνες, μασέρ, συσκευές ανίχνευσης ραντάρ, ράβδοι πυρηνικών καυσίμων, λαμπτήρες ατμών υδραργύρου, γυαλί υψηλής αντανάκλασης, μνήμη υπολογιστών, πυρηνικές μπαταρίες, υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας.
Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	Υβριδικά αυτοκίνητα, ανεμογεννήτριες, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νέας γενιάς, καταλύτες βιοκαυσίμων.
Άλλα	Το ευρώπιο χρησιμοποιείται ως τρόπος αναγνώρισης των νόμιμων χαρτονομισμάτων, για την προμήθεια χαρτονομισμάτων ευρώ και για την αποτροπή της παραχάραξης. Το όλμιο έχει την υψηλότερη μαγνητική ισχύ από κάθε άλλο στοιχείο και χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εξαιρετικά ισχυρών μαγνητών. Αυτή η εφαρμογή μπορεί να μειώσει το βάρος πολλών κινητήρων.

Κεφάλαιο 5 : Κοιτάσματα σπάνιων γαιών

5.1 Κοιτάσματα σιδήρου-REE

Ορισμένα μόνο κοιτάσματα σιδήρου περιέχουν αποθέματα σπάνιων γαιών και αυτά είναι εκμεταλλεύσιμα μόνο στην Κίνα, στην περιοχή Bayan Obo. Αυτά τα κοιτάσματα αντιπροσωπεύουν τον μεγαλύτερο γνωστό ορυκτό πλούτο σπάνιων γαιών στον κόσμο και σήμερα θεωρείται η σημαντικότερη πηγή REE (Haxel et al. 2002). Τα κοιτάσματα σιδήρου-ελαφρών σπάνιων γαιών-νιόβιου (Fe-LREE-Nb) στη Κίνα, ανακαλύφθηκαν από Ρώσους γεωλόγους το 1927 (Argall 1980). Η εξόρυξη των μεταλλευτικών σωμάτων ξεκίνησε το 1957 (Drew et al. 1990) σε 20 εξορυκτικές τοποθεσίες, με τα δυο μεγαλύτερα μεταλλευτικά σώματα, το Κεντρικό (Main) και το Ανατολικό (East) να περιλαμβάνουν πηγές Fe-REE με μήκος εξόρυξης άνω των 1.000 μέτρων και μέσο όρο 5,41% και 5,18% οξειδία σπάνιων γαιών (REOs) ανά σώμα, αντίστοιχα (Yuan et al. 1992). Τα συνολικά αποθέματα έχουν αναφερθεί ως τουλάχιστον 1,5 δισ. τόνοι σιδήρου, τουλάχιστον 48 Mt REOs και περίπου 1 Mt νιόβιου (Drew et al. 1990). Το μέταλλευμα αποτελείται από τρεις βασικούς τύπους: μεταλλεύματα σιδήρου-REE, μεταλλεύματα σε πυριτικά πετρώματα που θεωρείται ο σημαντικότερος τύπος και μεταλλεύματα σε δολομίτη (Yuan et al. 1992). Το μαζικό μέταλλευμα συναντάται σε ζωνώδης φακούς, με πάχος 100 μέτρα και με δομές breccia. Το πλούσιο σε φθορίτη μέταλλευμα Fe-REE, εμφανίζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες, τοπικά πάνω από 10% REO. Τις σπάνιες γαίες τις εντοπίζουμε κυρίως στα ορυκτά μοναζίτη και μπάσναϊτ, αλλά έχουν εντοπιστεί και άλλα 20 ορυκτά που τα περιέχουν.

Το μέταλλευμα Bayan Obo, διαθέτει τεράστια ποσότητα σε LREE, δεν αποτελείται από ευρώπιο, έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε στρόντιο ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) (Nakai et al. 1989, Philpotts et al. 1989) και συνδέεται με την πλούσια σε αλκάλια μεταμόρφωση, όπου κυριαρχούν η νατριούχος αμφίβολος και ο καλιούχος άστριος (Drew et al. 1990). Το μέταλλευμα αυτό, φιλοξενείται στον δολομίτη του Bayan Obo, ένα κροκαλοπαγές, ανθρακικό ιζηματογενές στρώμα του Μέσου Πρωτοζωικού (Qiu et al. 1983, Chao et al. 1997), το οποίο έχει μορφή σύγκλινου, μήκους 18 χιλιομέτρων (Drew et al. 1990). Η ακολουθία Bayan Obo αποτέθηκε ασύμφωνα πάνω σε μιγματίτες ηλικίας 2,35 Ga και μαζί με τα ηφαιστειακά ανθρακικά πετρώματα, παραμορφώθηκαν κατά τη διάρκεια ενός ορογενετικού επεισοδίου του Περμίου, στο οποίο κυριαρχούσαν οι πτυχώσεις και οι επωθήσεις (Drew et al. 1990), όπως επίσης είχε ως αποτέλεσμα την διείδυση μεγάλων ποσοτήτων γρανιτοειδών του Περμίου. Η ακριβής ηλικία της μεταλλοφορίας αποτελεί ακόμα ερώτημα, καθώς χρονολογείται στα 1600Ma, αλλά και στα 550 έως 400Ma.

Πρόσφατες έρευνες σχετικά με τον σχηματισμό του μεταλλεύματος οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δημιουργήθηκαν κατά την υδροθερμική αντικατάσταση του ιζηματογενούς δολομίτη, που πιθανώς σχετίζεται με ένα από τα επακόλουθα:

- Αλκαλικός ή ανθρακικός μαγματισμός (Drew et al. 1990, Campbell and Henderson 1997, Smith and Henderson 2000, Smith et al. 2000).
- Αρχική τοποθέτηση τόσο του ξενιστή δολομίτη, όσο και του μεταλλεύματος ως πυριγενούς καρμπονατίτες με επακόλουθη τεκτονική παραμόρφωση.

- Σχηματισμός του ξενιστή και του μεταλλεύματος με θαλάσσια εξαλλοίωση αλκαλικών ή ρευστών που σχετίζονται με τον καρμπονατίτη.

Το κοιτάσμα σιδήρου Pea Ridge στο Μιζούρι περιέχει έναν ανεκμετάλλευτο υψηλής ποιότητας απόθεμα REE, κυρίως ελαφρών σπάνιων γαιών (LREE), άγνωστου αλλά πιθανόν μικρού μεγέθους, σε φλέβες breccia που συνδέονται με γρανίτη και συνηνίτη ηλικίας 1,48 Ga (Kisvarsanyi et al. 1989).

Τα απόβλητα των μύλων από την επεξεργασία κοιτασμάτων μαγνητίτη σε γάββρο ηλικίας Προκάμβριου και σε συνηνίτη, στο Mineville της Νέας Υόρκης αποτελούν ένα μέταλλευμα REE άγνωστου μεγέθους. Περιέχουν απατίτη που κατά μέσο όρο ξεπερνάει το 11% σε REO, συμπεριλαμβανομένου περίπου 2% Y_2O_3 (McKeown and Klemic 1956).

Τα σημαντικά κοιτάσματα μαγνητίτη και αιματίτη στην Kiruna, Σουηδία, αποτελούνται κατά μέσο όρο από 0,7% και 0,5% REO, αντίστοιχα και φέρονται να βρίσκονται μέσα σε απατίτη και μοναζίτη.

Σε αυτού του είδους κοιτάσματα μπορεί να συμπεριληφθεί και το Μέσο-Πρωτοζωικό κοιτάσμα χαλκού-ουρανίου-αργύρου-χρυσού Olympic Dam, στη Νότια Αυστραλία. Το μεγαλύτερο μέρος του αποτελείται από breccia με σύσταση από 40% έως 90% αιματίτη μαζί με χαλαζία, σερικήτη, φθορίτη, βαρύτη, σουλφίδια και ορυκτά REE (Oreskes and Einaudi 1990). Μπορεί να χαρακτηριστεί ως δυνητική πηγή εξόρυξης παραπροϊόντων REE, αλλά η τυπική του περιεκτικότητα είναι περίπου 0,5% συνολικά REE, επομένως η παραγωγή REE θα γίνει μετά την εκμετάλλευση του σιδήρου.

5.2 Καρμπονατιτικά κοιτάσματα REE

Μεγάλο ποσοστό καρμπονατιτικών διεισδύσεων είναι εμπλουτισμένα σε σπάνιες γαίες (Orris and Grauch 2002). Παρά όμως την αφθονία αυτή, μόνο από το κοιτάσμα Mountain Pass στην Καλιφόρνια υπάρχει παραγωγή REE. Το 1987, τα βέβαια και πιθανά αποθέματα ανέρχονταν σε 29 Mt με μέσο βαθμό περιεκτικότητας 8,9% REO. Τα σημερινά αποθέματα έχουν υπολογιστεί πως υπερβαίνουν τα 20Mt μεταλλεύματος με παρόμοιο βαθμό περιεκτικότητας με το 1987. Το μέταλλευμα τυπικά περιέχει 10 έως 15% μπαστνασίτη, 65% ασβεστίτη ή δολομίτη και 20 έως 25% βαρύτη. Άλλα αδρανή ορυκτά που είναι πιθανόν να περιέχονται σε σημαντικές ποσότητες τοπικά είναι ο στροντιανίτης και ο τάλκης. Ο γαληνίτης είναι τοπικά άφθονος, όμως τα υπόλοιπα θειούχα ορυκτά συναντώνται σπάνια. Επιπλέον, ο μπαστνασίτης είναι το μόνο ορυκτό που υφίσταται επεξεργασία, από τα υπόλοιπα εννέα που απαντώνται στο Mountain Pass (Castor and Nason 2004).

Ο καρμπονατίτης του Mountain Pass έχει χρονολογηθεί στα 1,4 Ga χρόνια και πρόκειται για μια πλακοειδής διείσδυση μέσα σε γενεσιακό γρανουλίτη. Σχετίζεται με υπέρ-καλιούχους αλκαλικούς πλουτωνίτες, παρόμοιας ηλικίας, μεγέθους και προσανατολισμού, καθώς και με καρμπονατιτικούς και αλκαλικούς πλουτωνίτες (Castor 1991, Castor and Nason 2004).

Σε διάφορα άλλα μέρη των δυτικών Ηνωμένων Πολιτειών έχουν διερευνηθεί οι καρμπονατίτες ως πιθανή πηγή REE, αλλά κανένα απόθεμα δεν συγκρίνεται με αυτό του Mountain Pass. Ο καρμπονατίτης Iron Hill του Κολοράντο ηλικίας Καμβρίου, έχει θεωρηθεί πιθανή πηγή σπάνιων γαιών, αλλά έχει περιεκτικότητα περίπου 0,5% REE (Armbrustmacher 1980). Στην περιοχή North Fork Area στο Idaho, συναντώνται καρμπονατιτικοί δόμοι που περιέχουν έως και 21% REO, ηλικίας παλαιοζωικού, με επικρατούσα εμφάνιση του μοναζίτη, αλλανίτη και ανκυλίτη (Heinrich and Levinson 1961), αλλά το μέγεθος της πηγής αυτής, είναι πιθανόν μικρό, διότι οι δόμοι με υψηλή περιεκτικότητα σε REO δεν ξεπερνούν το ένα μέτρο πάχος.

Οι καρμπονατίτες της Βραζιλίας, ενώ περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις REE, αποδίδουν μέχρι σήμερα μικρή παραγωγή, με μετάλλευμα νιόβιου, το οποίο περιλαμβάνει περίπου 4,4% REO (Issa Filho et al. 1984).

Οι αφρικανικοί καρμπονατίτες περιέχουν επίσης κοιτάσματα που κυριαρχούνται από LREE και είναι σε μεγάλο βαθμό ανεκμετάλλευτα. Ο λόφος Kangankunde Hill, στο Μαλάουι, καλύπτεται από καρμπονατιτικούς δόμους, με κύρια εμφάνιση του μοναζίτη, ο οποίος είναι σχεδόν απαλλαγμένος από θόριο (Garson 1966). Οι δόμοι αυτοί εκτιμάται ότι αποτελούνται από αποθέματα αρκετών εκατοντάδων χιλιάδων τόνων μοναζίτη με μέσο βαθμό περιεκτικότητας άνω του 5% (Deans 1966). Στην αρχή θεωρήθηκε ότι ο μοναζίτης ήταν πυριγενούς προέλευσης όπως ο μπαστνασίτης στο Mountain Pass, αλλά μεταγενέστερα, οι έρευνες έδειξαν ότι προήλθε από την αρχική φάση των σπάνιων γαιών κατά τη διάρκεια υδροθερμικής δραστηριότητας.

5.3 Λατεριτικά κοιτάσματα

Από το ξεκίνημα του 1980, έχουν μελετηθεί ως πιθανά κοιτάσματα σπάνιων γαιών, τα λατεριτικά κοιτάσματα που εμφανίζονται πάνω από χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης πρωτογενείς πηγές, όπως οι καρμπονατίτες και οι συηνίτες. Αυτά τα κοιτάσματα είναι δυνατόν να περιέχουν μεγάλη ποσότητα σπάνιων γαιών, ωστόσο μέχρι σήμερα αξιοποιούνται μόνο δυο, τα οποία βρίσκονται στην Κίνα.

Οι σπάνιες γαίες παράγονται σε αυξανόμενες ποσότητες τα τελευταία χρόνια από επιφανειακά αργιλικά κοιτάσματα στη νότια Κίνα. Το 1992, το 14% της κινεζικής παραγωγής προήλθε από αυτά τα κοιτάσματα (Wu et al. 1996). Το μετάλλευμα, αποτελούμενο από σπάνιες γαίες σε απορροφητική άργιλο, κατά κύριο λόγο προέρχεται από δύο περιοχές. Η περιοχή Longnan είναι πλούσια σε ύτριο και αποτελείται από HREE και η περιοχή Xunwu, είναι πλούσια σε LREE, με το μετάλλευμά της να είναι σχετικά εμπλουτισμένο σε λανθάνιο (O'Driscoll 2003). Και τα δύο αυτά μεταλλεύματα εμφανίζουν σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε δημήτριο με το πάχος των μεταλλευτικών σωμάτων να κυμαίνεται από 3 έως 10 μέτρα και απαντώνται σε μια πλήρως αποσαθρωμένη ζώνη που αποτελείται από αλλοιψίτη και καολινίτη, με υπολείμματα αστρίων και χαλαζία, με τις περιεκτικότητες να κυμαίνονται σε 0,05% έως 0,2% REO (Wu et al. 1996). Τα κοιτάσματα αυτά θεωρούνται λατεριτικά και εμφανίζουν μια πληθώρα ομοιοτήτων με άλλα λατεριτικά κοιτάσματα που

σχηματίστηκαν πάνω από αλκαλικά πυριγενή πετρώματα και καρμπονατίτες (Morteani and Preinfalk 1996).

Λατεριτικό υλικό εμπλουτισμένο σε REE πάνω σε καρμπονατίτη, συναντάται κυρίως σε τροπικές περιοχές, αλλά, εκτός από τα κινεζικά κοιτάσματα, κανένα άλλο δεν έχει παράγει σημαντικές ποσότητες REE. Το κοιτάσμα REE στο Mount Weld στη νότια Δυτική Αυστραλία βρίσκεται στο λατεροποιημένο κάλυμμα πάνω από έναν μεγάλο καρμπονατίτη που χρονολογείται στα 2,0 Ga χρόνια (Duncan and Willett 1990). Ο λατερίτης αυτός είναι τοπικά εμπλουτισμένος με HREE και ύτριο, νιόβιο και ταντάλιο και ο εμπλουτισμός αυτός θεωρείται ότι προκλήθηκε από μακροχρόνια έκπλυση και επαναπόθεση από τα υπόγεια ύδατα.

Οι βαθιά αποσαθρωμένοι καρμπονατίτες της Βραζιλίας, που περιέχουν μεγάλες ποσότητες τιτανίου, με συναφή φωσφορικά ορυκτά REE, αποτελούν επίσης πιθανή πηγή παραπροϊόντων REE με υψηλές αναλογίες LREE/HREE (Mariano 1989a). Άλλοι ελάχιστα διερευνημένοι ανθρακίτες στην περιοχή του Αμαζονίου, της Νότιας Αμερικής είναι γνωστό ότι φιλοξενούν υπεργενή μεταλλοφορία REE (Mariano 1989b). Το πιο διεξοδικά διερευνημένο κοιτάσμα είναι πιθανότατα ο λατερίτης πλούσιος σε μοναζίτη που περιλαμβάνει 6 Mt υλικού με περίπου 5% PEO που βρίσκεται πάνω από ανθρακίτη στο Grima Hill της Κένυας.

5.4 Αποθέσεις φλύσχη

Οι περισσότερες συσσώρευσης ιζημάτων, με σημαντικές ποσότητες ορυκτών σπάνιων γαιών, είναι Τριτογενή ή Τεταρτογενή κοιτάσματα, που προέρχονται από περιοχές με γρανιτικά πετρώματα ή μεταμορφωμένα πετρώματα υψηλής ποιότητας. Ωστόσο και κοιτάσματα που έχουν ηλικία από το Προκάμβριο έχουν βρεθεί να περιέχουν ποσότητες REE. Τα περισσότερα κοιτάσματα συναντώνται σε άμμο θαλάσσιας προέλευσης, κατά μήκος ή κοντά στις σημερινές ακτογραμμές και αποτελούνται από κοιτάσματα τιτανίου με παραπροϊόντα ζirkόνιο και μοναζίτη και ορισμένα περιέχουν και ξενότιμο.

Στη δεκαετία του 1980, ο μοναζίτης και ο ξενότιμος, από τα λατυποπαγή ιζήματα τιτανίου-ζirkονίου στην Αυστραλία, αποτελούσαν την τρίτη σημαντικότερη πηγή REE στον κόσμο. Εξαιτίας όμως της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε θόριο, η Αυστραλία εξάγει σήμερα ελάχιστα ή και καθόλου ορυκτά σπάνιων γαιών από τέτοιες πηγές. Τα κοιτάσματα ρουτίλιου-ζirkονίου-ιλμενίτη στη δυτική ακτή της Αυστραλίας, τα οποία παρήγαγαν περίπου 2.500 τόνους μοναζίτη ετησίως, τέθηκαν σε παραγωγή στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και εξακολουθούν να είναι παραγωγικά, αλλά ελάχιστος ή καθόλου μοναζίτης διατίθεται σήμερα στην αγορά.

Εκτός από την Αυστραλία, παραπροϊόντα μοναζίτη έχουν εξορυχθεί από κοιτάσματα σε παραλίες της Βραζιλίας, της Ινδίας, της Μαλαισίας, της Ταϊλάνδης, της Κίνας, της Ταϊβάν, της Νέας Ζηλανδίας, της Σρι Λάνκα, της Ινδονησίας, του Ζαΐρ, της Κορέας και των Ηνωμένων Πολιτειών. Η σημερινή παραγωγή προέρχεται από την Ινδία, τη Μαλαισία, τη Σρι Λάνκα, την Ταϊλάνδη και τη Βραζιλία. Στην Ινδία, η παραγωγή μοναζίτη από λατομεία τιτανίου-ζirkονίου ελέγχεται από την κυβέρνηση και

επεξεργάζεται από ένα εγχώριο εργοστάσιο ώστε να δημιουργηθούν προϊόντα REE. Στη νοτιοανατολική Ασία, ο μοναζίτης και ο ξενότιμος εξάγονται από συμπυκνώματα που παράγονται κατά την εξόρυξη κασσίτερου, ζirkονίου και τιτανίου. Πριν από το 1988, όταν η Κίνα άρχισε να κυριαρχεί στην παραγωγή υτρίου, ο ξενότιμος από τη Μαλαισία ήταν η μεγαλύτερη πηγή υτρίου στον κόσμο.

Πριν από τη μεγάλη κλίμακα εκμετάλλευσης του κοιτάσματος Mountain Pass, η παραγωγή σπάνιων γαιών στις Ηνωμένες Πολιτείες προερχόταν σχεδόν αποκλειστικά από μη θαλάσσια ιζήματα, ενώ σήμερα δεν προέρχεται από τέτοιες πηγές. Η ζώνη μοναζίτη της Καρολίνας, από την οποία προέρχονται συνολικά περίπου 5.000 τόνοι μοναζίτη που παρήχθησαν μεταξύ 1885 και 1917, έχει σημαντικά ιζηματογενή αποθέματα που περιέχουν κατά μέσο όρο $0,25 \text{ kg/m}^3$ μοναζίτη (Overstreet 1967). Στο Idaho, ορυκτά REE παρήχθησαν τη δεκαετία του 1950 από φλύσχη και εξορύχθηκαν ο μοναζίτης και ο ευξενίτης που περιέχει ύτριο.

Το μεταμορφωμένο κροκαλοπαγές του Πρώιμου Πρωτεροζωικού που εξορύσσεται για ουράνιο στο Καναδά, περιέχει REE σε μοναζίτη, ουρανίτη και μπραννερίτη (Roscoe 1969) και ήταν η πηγή της μικρής παραγωγής REE από το 1950 έως το 1970 και πάλι από το 1986-1990. Τα βαρέα ορυκτά σε αυτό το μέταλλευμα πιστεύεται ότι είναι κατά κύριο λόγο ιζηματογενούς προέλευσης, με πιθανό εμπλουτισμό κατά τη μεταμόρφωση ή την υδροθερμική δραστηριότητα.

Επιπλέον, ο μοναζίτης που προέρχεται από ιζηματογενή πετρώματα, έχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε HREE σε σύγκριση με τα κοιτάσματα στο Bayan Obo και στο Mountain Pass που κυριαρχούν οι LREE.

5.5 Κοιτάσματα HREE σε περαλκαλικά πυριγενή πετρώματα

Παρόλο που πολλά κοιτάσματα REE εμφανίζονται σε περαλκαλικά πυριγενή πετρώματα, τα περισσότερα τέτοια κοιτάσματα είναι σχετικά χαμηλού βαθμού και μόνο ένα κοιτάσμα τέτοιου είδους έχει εξορυχθεί στη Ρωσία. Τα περαλκαλικά κοιτάσματα REE είναι συνήθως εμπλουτισμένα σε ύτριο, βαριές σπάνιες γαίες και ζirkόνιο και η μελλοντική ανάπτυξη τέτοιων κοιτασμάτων εξαρτάται από τις αγορές αυτών των στοιχείων.

Ο λοπαρίτης που περιέχει REE παράγεται εδώ και περίπου 50 χρόνια από νεφελικούς συηνίτες, στη χερσόνησο Κόλα, στη Ρωσία (Smirnov 1977, Vlasov et al. 1966). Η περιεκτικότητα σε λοπαρίτη είναι υψηλότερη στις περιοχές με τις μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις και σε πετρώματα εμπλουτισμένα σε νεφελίνη. Συναντάται κυρίως σε πορφυριτικά πετρώματα, συγκεντρωμένος στους ουρτίτες και στα ισοδύναμά τους, αστρίτη-αιγίρινη, ιουβίτη και μαλινίτη. Επιπλέον ο λοπαρίτης περιέχει 38,5% οξείδιο του τιτανίου, 30% έως 36% οξείδια σπάνιων γαιών, και 10% έως 12% οξείδια του νιόβιου και του τανταλίου. Όμως, η εξόρυξη λοπαρίτη έχει σταματήσει τα τελευταία χρόνια, αν και εξετάζεται το ενδεχόμενο ανανέωσης της παραγωγής.

Τη δεκαετία του 1980, καθώς η ζήτηση για ύτριο υπερέβη την προσφορά, η εξερεύνηση για κοιτάσματα πλούσια σε ύτριο REE οδήγησε στην ανακάλυψη κοιτασμάτων που κυριαρχούν το ζirkόνιο και οι HREE και συνδέονται με περαλκαλικά

συνηθικά και γρανιτικά πετρώματα. Αυτοί οι πόροι είναι μεγάλοι αλλά έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε REE, σε σύγκριση με τα εμπορικά κοιτάσματα που κυριαρχούνται από LREE.

5.6 Φλεβικά κοιτάσματα

Τα φλεβικά κοιτάσματα REE είναι συνήθως μικρά σε σύγκριση με τα εμπορικά κοιτάσματα στο Bayan Obo και στο Mountain Pass. Ωστόσο στο παρελθόν, σπάνιες γαίες παρήχθησαν από δύο φλεβικά κοιτάσματα στην Αφρική και πιο πρόσφατα από δύο τέτοια κοιτάσματα στην Κίνα. Τα τελευταία χρόνια, τα κινεζικά φλεβικά κοιτάσματα αποτελούν σημαντικές πηγές REE. Το 1992, η παραγωγή από το ορυχείο Maoniuping και το ορυχείο Weishan αντιπροσώπευαν μαζί το 24% της κινεζικής παραγωγής REE (Wu et al. 1996). Και τα δύο περιγράφονται ως ανθρακικά φλεβικά κοιτάσματα από μαστνασίτη-βαρύτη που σχετίζονται με χαλαζιακό συνηίτη. Το μεταλλευτικό ορυκτό, στο ορυχείο Maoniuping, είναι χονδρόκοκκος μαστνασίτης και τα υπόλοιπα ορυκτά REE μπορεί να περιλαμβάνουν τσεβκινίτη, ξενότιμο, βριθόλιθο, αλλανίτη και μοναζίτη. Επιπλέον, τα αδρανή ορυκτά είναι βαρύτης, ασβεσίτης, χαλαζίας, φθορίτης, άστριοι, αιγίρινης-αυγίτης και θειούχα ορυκτά. Το σύνολο των ορυκτών στο ορυχείο Weishan είναι παρόμοιο με εκείνο στο Maoniuping, αλλά περιλαμβάνει επίσης δολομίτη, αμφίβολα, θορίτη, ορυκτά τιτανίου και ορυκτά νιόβιου (Wu et al. 1996).

Στη Νότια Αφρική, περισσότεροι από 50.000 τόνοι μοναζίτη παρήχθησαν στις δεκαετίες του 1950 και 1960 στο Steenkamps Kraal (Neary and Highley 1984) από μια φλέβα μοναζίτη-απατίτη-χαλαζία σε Πρωτεροζωικό γρανίτη. Ο μοναζίτης αποτελεί το 75% του υλικού της φλέβας (Overstreet 1967), αλλά συνοδεύεται και από απατίτη, μαγνητίτη και σουλφίδια. Το μέταλλευμα περιέχει έως και 39% REO με τις ελαφριές σπάνιες γαίες να υπερτερούν τις βαριές και μια έντονη αρνητική ανωμαλία του ευρώπιου (Andreoli et al. 1994). Μια παρόμοια φλέβα μοναζίτη-απατίτη διαπερνά τον γρανίτη ηλικίας Προκάμβριου κοντά στο Crescent Peak στη Νεβάδα περίπου 30 χλμ. ανατολικά του κοιτάσματος REE του Mountain Pass (Castor 1991).

Οι φλέβες χαλαζία που περιέχουν REE και θόριο είναι διάσπαρτες σε μια περιοχή περίπου 250 km² στο Lemhi Pass, στις Ηνωμένες Πολιτείες και αποτελούν ένα απόθεμα REE 370.000 τόνων (Staatz et al. 1979). Στη μεταλλοφορία κυριαρχούν οι LREE και κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα σε οξειδία σπάνιων γαιών είναι λιγότερη από 1%, αλλά ορισμένες φλέβες περιέχουν έως και 0,3% Y₂O₃ και 2,0% συνολικά REO.

5.7 Υπόλοιπα κοιτάσματα

Υπάρχουν ορισμένες αποθέσεις σπάνιων γαιών που δεν εντάσσονται στους τύπους κοιτασμάτων που συζητήθηκαν προηγουμένως, όμως είχαν παραγωγή REE ή έχουν αξιολογηθεί ως πιθανές πηγές αυτών. Τα τελευταία χρόνια, ένα κοιτάσμα κοντά στο Άκτιο, στο Κιργιζιστάν, έχει σημειώσει σημαντική παραγωγή σε σπάνιες γαίες. Αν και υπάρχουν ελάχιστες πληροφορίες για το εν λόγω κοιτάσμα στη βιβλιογραφία, το κοιτάσμα φέρεται ότι περιέχει σύνθετο μέταλλευμα από το οποίο παράγεται ο μόλυβδος, το μολυβδαίνιο, ο άργυρος και το βισμούθιο (Geological Survey of Kyrgyzstan 2004).

Ορισμένα κοιτάσματα φθοριούχων αλάτων προσφέρουν δυνατότητες παραγωγής REE από συναφή ορυκτά REE ή από REE που αντικαθιστούν το ασβέστιο στον φθορίτη. Εξόρυξη φθοριούχων αλάτων, στο Naboomspruit, της Νότιας Αφρικής παρήγαγε μικρή ποσότητα μοναζίτη τη δεκαετία του 1980 (Hedrick and Templeton 1991). Περίπου 65 τόνοι συμπυκνώματος μπαστνασίτη παρήχθησαν από ένα κοιτάσμα φθορίτη στα βουνά Gallinas, Νέο Μεξικό, τη δεκαετία του 1950 (Adams 1965). Η σχεδόν-οικονομική μεταλλοφορία HREE-ουρανίου εμφανίζεται ως συσσωρεύσεις ξενοτίμων σε ψαμμίτη, του ύστερου Προκάμβριου, στην Αλμπέρτα του Καναδά. Παρόμοιες συσσωρεύσεις HREE και ουρανίου βρίσκονται σε χαλαζίτη, στη Δυτική Αυστραλία (Mariano 1989a). Τα κοιτάσματα REE στο Βιετνάμ αναφέρεται ότι περιέχουν αρκετά εκατομμύρια τόνους με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 1,4% έως 5% REO, εμπλουτισμένα με LREE έως μέτρια HREE.

Οι θαλάσσιοι φωσφορίτες έχουν προταθεί ως πιθανή πηγή REE (Altschuler et al. 1967). Ορισμένα μέλη του Πέρμιου σχηματισμού Φωσφορία, τα οποία εξορύσσονται για φωσφορικά άλατα, σε μεγάλες ποσότητες στη Μοντάνα και το Αϊντάχο, περιέχουν σημαντικά ποσότητες REE, μεταξύ των οποίων και 0,1% ύττριο (Gulbrandsen 1966).

Τα κοιτάσματα REE από πηγματίτη είναι συνήθη αλλά γενικά πολύ μικρά ή πολύ χαμηλής περιεκτικότητας για να αξιοποιηθούν εμπορικά, αλλά η παραγωγή REE από πηγματίτη που εξορύσσεται για άλλα ορυκτά, όπως αστρίους ή μαρμαρυγία, είναι δυνατή. Οι πηγματίτες που περιέχουν αλλανίτη είναι σχετικά συνηθισμένοι, με υψηλές αναλογίες LREE/HREE. Στη Βόρεια Επικράτεια της Αυστραλίας, ένα κοιτάσμα πηγματίτη που περιέχει 1 Mt με 4% αλλανίτη διερευνήθηκε ως πιθανή πηγή REE (O'Driscoll 1988).

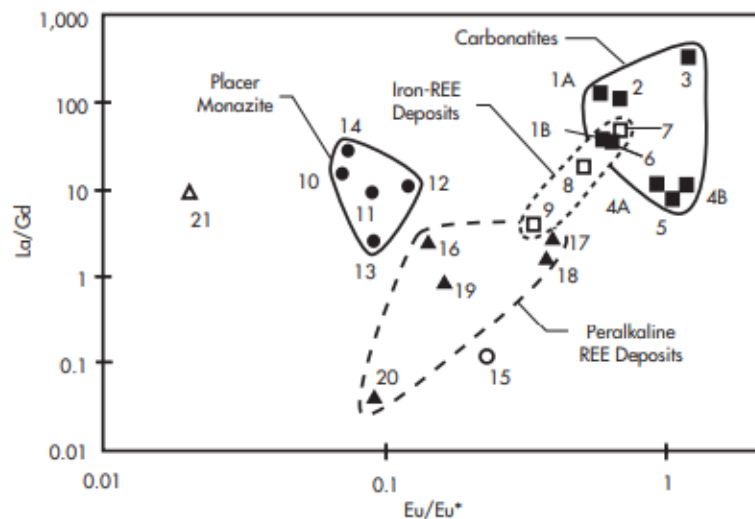
5.8 Προέλευση των κοιτασμάτων

Η συγκέντρωση και η κατανομή των σπάνιων γαιών στα φυσικά κοιτάσματα εξαρτάται από διάφορες πετρογενετικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένου του εμπλουτισμού και της συμπλοκοποίησης σε μαγματικά ή υδροθερμικά ρευστά σε προχωρημένο στάδιο, της κλασμάτωσης σε ορυκτές φάσεις, της οξείδωσης ή της αναγωγής και της ανακατανομής κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης. Ο εμπλουτισμός LREE σε πυριγενή πετρώματα αποδίδεται γενικά στην κλασμάτωση των HREE σε ορυκτά όπως ο γρανάτης και ο πυρόξενος, κατά τη μερική τήξη των υλικών προέλευσης ή κατά την κλασματική κρυστάλλωση. Επιπλέον, τα ασυνήθιστα χαμηλά περιεχόμενα σε ευρώπιο/χονδρίτη, κοινό χαρακτηριστικό των υψηλά εξελιγμένων πυριγενών πετρωμάτων φλοιώδους προέλευσης, θεωρείται ότι είναι αποτέλεσμα της κλασμάτωσης του Eu σε πλαγιόκλαστο. Το Eu/Eu* (μετρούμενο ευρώπιο διαιρούμενο με το ευρώπιο που υπολογίζεται από την παρεμβολή μεταξύ σαμαρίου και γαδολινίου- Henderson 1984) είναι γενικά κοντά στη μονάδα σε πετρώματα που προέρχονται από τον μανδύα, όπως οι ανθρακίτες, αλλά χαμηλό σε γρανιτικά πετρώματα που πιστεύεται ότι έχουν προέλθει από μερική τήξη υλικών του φλοιού. Το λανθάνιο/γαδολίνιο (La/Gd), ως μέτρο των LREEs/ HREEs, σε αντιστοίχιση με το Eu/Eu* (Εικ. 8) είναι χρήσιμο για την ταξινόμηση των κοιτασμάτων REEs και την ερμηνεία της προέλευσής τους. Οι ανθρακίτες θεωρούνται πετρώματα που προέρχονται από τον μανδύα με μικρή ή καθόλου συμβολή από τον φλοιό. Συγκριτικά, οι συγκεντρώσεις μοναζίτη από

κοιτάσματα της Αυστραλίας, της Κίνας και της Φλόριντα, βρίσκονται σε ένα συμπαγές σύμπλεγμα με υψηλό La/Gd και χαμηλό Eu/Eu*, πιθανώς αντανακλώντας την προέλευση από πετρώματα που περιείχαν πλαγιόκλαστο ή παρήχθησαν από μερική τήξη πετρωμάτων του φλοιού που περιέχουν πλαγιόκλαστο. Τα κοιτάσματα HREE σε περαλκαλικά πετρώματα βρίσκονται σε ένα διάχυτο πεδίο με σχετικά χαμηλά La/Gd και Eu/Eu*, πιθανώς λόγω της προέλευσης των περαλκαλικών πετρωμάτων ξενιστών από πηγές φλοιού που περιέχουν πλαγιόκλαστα και τα κοιτάσματα ξενότιμου από τη Μαλαισία βρίσκονται κοντά στο περαλκαλικό πεδίο. Ορισμένα κοιτάσματα σιδήρου-REE καταλαμβάνουν ένα γραμμικό πεδίο που φαίνεται να συνδέει τα πεδία των ανθρακικών και των περαλκαλικών κοιτασμάτων HREE, γεγονός που υποδηλώνει μικτές πηγές φλοιού και μανδύα για τα REE, ενώ τα μεταλλεύματα από το κοιτάσμα Bayan Obo βρίσκονται εντός του πεδίου του ανθρακίτη, γεγονός που υποδηλώνει μανδυακή προέλευση.

Οι σημαντικότερες φυσικές συγκεντρώσεις REE στη φύση είναι σε αλκαλικά πυριγενή πετρώματα και ανθρακίτες ή συνδέονται με αυτά. Για τα κοιτάσματα όπως αυτά στο Mountain Pass, στο Mount Weld, στην Araxά, στο Pea Ridge και Lovozero, η συσχέτιση αυτή είναι σαφής. Στο Bayan Obo, το οποίο αναδείχθηκε ως η σημαντικότερη πηγή REE στον κόσμο το 1990, η συσχέτιση είναι λιγότερο σαφής. Ορισμένοι ερευνητές πιστεύουν ότι τα κοιτάσματα Bayan Obo προήλθαν από ανθρακίτη (Bai and Yuan 1985, Le Bas et al. 1997), ενώ άλλοι πιστεύουν ότι το κοιτάσμα είναι υδροθερμικό, αλλά κάνουν λόγο για αλκαλική πυριγενή ή ανθρακική πηγή των ρευστών (π.χ. Drew et al. 1990, Yuan et al. 1992, Campbell and Henderson 1997).

Το κοιτάσμα Mountain Pass έχει κοινά χαρακτηριστικά με άλλους ανθρακίτες στον κόσμο: (1) υφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά που υποστηρίζουν την πυριγενή διεισδυτική προέλευση (Olson et al. 1954), (2) συναφή αλκαλική φενιτική αλλοίωση και (3) χαμηλά επίπεδα $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Powell et al. 1966)



Location No.	Deposit Name and Type	Location No.	Deposit Name and Type
1A	Mountain Pass bastnasite	12	South China placer monazite
1B	Mountain Pass monazite	13	Florida placer monazite
2	Kangankunde REE-rich carbonatite	14	Brazil placer monazite
3	Kizilçören REE-rich carbonatite	15	Malaysia placer xenotime
4A, 4B	Salitre II perovskite and anatase	16	Strange Lake peralkaline igneous HREE deposits
5	Mount Weld carbonatite	17	Kipawa Lake eudialyte
6	Maicuru REE-rich carbonatite	18	Bokan Mountain peralkaline igneous HREE deposits
7	Bayan Obo ore	19, 20	Jabal Sa'id and Jabal Tawlah peralkaline igneous HREE deposits
8	Pea Ridge breccia	21	Crescent Peak vein deposit
9	Mineville apatite		
10, 11	Western and Eastern Australia placer monazite		

Εικόνα 8. Διάγραμμα του La/Gd έναντι του Eu/Eu* για ορισμένα κοιτάσματα και πετρώματα πλούσια σε REE (πηγές δεδομένων: Drysdall κ.ά. 1984, Hedrick 1985, Roeder κ.ά. 1987, Barker και Mardock 1988, Nelson κ.ά. 1988, Mariano 1989a, Costa κ.ά. 1991, G. Morteani, προσωπική επικοινωνία, L. Tucker).

Κεφάλαιο 6: Παγκόσμια παραγωγή

Οι προοπτικές για τις σπάνιες γαίες ευνοούνται από τα ισχυρά θεμελιώδη στοιχεία προσφοράς και ζήτησης, καθώς ο κόσμος εισέρχεται σε μια νέα οικονομική εποχή με έμφαση στην καθαρή ενέργεια και την τεχνολογική πρόοδο. Πολλοί από τους μεγαλύτερους παραγωγούς σπάνιων γαιών στον κόσμο διαθέτουν μεγάλα αποθέματα, αλλά και ορισμένες χώρες έχουν χαμηλή παραγωγή σπάνιων γαιών και υψηλά αποθέματα.

1. Κίνα

Όπως είναι φυσικό, η Κίνα διαθέτει τα υψηλότερα αποθέματα ορυκτών σπάνιων γαιών με 44 εκατομμύρια τόνους. Η χώρα ήταν επίσης ο μεγαλύτερος παραγωγός σπάνιων γαιών παγκοσμίως το 2023 με μεγάλη διαφορά, παράγοντας 240.000 ε.τ. και το 2022 με 210.000 ε.τ. Παρά την κορυφαία θέση της, η Κίνα εξακολουθεί να επικεντρώνεται στην εξασφάλιση ότι τα αποθέματα σπάνιων γαιών της παραμένουν αυξημένα. Την τελευταία ενάμιση δεκαετία η χώρα έχει επίσης επικεντρωθεί στην παράνομη εξόρυξη σπάνιων γαιών, λαμβάνοντας μέτρα, όπως την αναστολή παράνομων ή περιβαλλοντικά μη αποδεχτών ορυχείων και τον περιορισμό της παραγωγής και των εξαγωγών. Τα τελευταία χρόνια, η Κίνα έχει αρχίσει να εισάγει περισσότερες βαριές σπάνιες γαίες από τη Μυανμάρ. Ενώ η Κίνα έχει αυστηρότερους περιβαλλοντικούς κανονισμούς, δεν ισχύει το ίδιο για τη Μυανμάρ, έχοντας σαν αποτέλεσμα, τα βουνά που βρίσκονται στα σύνορα με την Κίνα να έχουν υποστεί σοβαρή περιβαλλοντική υποβάθμιση από την εξόρυξη σπάνιων γαιών.

2. Βιετνάμ

Τα αποθέματα σπάνιων γαιών του Βιετνάμ ανέρχονται σε 22 εκατομμύρια τόνους. Φέρεται να φιλοξενεί διάφορα κοιτάσματα με συγκεντρώσεις κατά μήκος των βορειοδυτικών συνόρων του με την Κίνα και κατά μήκος της ανατολικής ακτογραμμής του. Η πλειονότητα των σπάνιων γαιών στη χώρα μπορεί να βρεθεί σε πρωτογενή κοιτάσματα μεταλλευμάτων, ενώ μικρότερη ποσότητα βρίσκεται σε παράκτια κοιτάσματα πλακούντων. Ενώ το δυναμικό αυτό ήταν προηγουμένως ανεκμετάλλευτο, αυτό έχει πλέον αλλάξει, καθώς η χώρα επιδιώκει να γίνει μια εναλλακτική λύση έναντι της Κίνας. Η παραγωγή του Βιετνάμ ήταν μηδαμινή το 2021 με 400 τ., αλλά παρουσίασε σημαντική αύξηση το 2022, φτάνοντας τους 4.300 τ. Σύμφωνα με το Reuters, το Βιετνάμ είναι η μόνη χώρα εκτός Κίνας που διαθέτει καθετοποιημένη αλυσίδα εφοδιασμού μαγνητών σπάνιων γαιών και έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον εταιρειών σε διάφορους τομείς. Στόχος της χώρας είναι να παράγει 2,02 ε.τ. σπάνιων γαιών μέχρι το 2030.

3. Βραζιλία

Η Βραζιλία και η Ρωσία είναι ισάξιες, ως τα τρίτα μεγαλύτερα αποθέματα σπάνιων γαιών στον κόσμο. Η Βραζιλία δεν ήταν σημαντικός παραγωγός σπάνιων γαιών το 2023 και το 2022, με την παραγωγή να πέφτει σε 80 τόνους και τα δυο αυτά χρόνια, ακόμη χαμηλότερα από το σύνολο των 500 τ. του 2021. Ωστόσο η εταιρεία σπάνιων γαιών Serra Verde ξεκίνησε τον Ιούνιο του 2023 την εκμετάλλευση στο κοιτάσμα σπάνιων γαιών Pela Ema. Το Pela Ema είναι ένα κοιτάσμα ιοντικής αργίλου που θα

παράγει τα τέσσερα κρίσιμα μαγνητικά στοιχεία σπάνιων γαιών, νεοδύμιο, πρασεodyμιο, τέρβιο και δυσπρόσιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να γίνει η μόνη επιχείρηση σπάνιων γαιών, εκτός Κίνας, που θα παράγει και τις τέσσερις αυτές σπάνιες γαίες μαγνήτη.

4. Ρωσία

Το 2023 και το 2022, η Ρωσία παρήγαγε 2.600 τόνους σπάνιων γαιών, περισσότερο από ότι παρήγαγε τη Βραζιλία και το Βιετνάμ. Η ρωσική κυβέρνηση μοιράστηκε το 2020 ένα επενδυτικό σχέδιο που έφτανε τα 1,5 δισεκατομμυρίων δολαρίων, με σκοπό να συναγωνιστεί την Κίνα στην αγορά των σπάνιων γαιών.

5. Ινδία

Τα αποθέματα σπάνιων γαιών της Ινδίας έφτασαν τους 6,9 τόνους, με την παραγωγή να ανέρχεται σταθερά στους 2.900 τόνους σπάνιων γαιών και για το 2023 και για το 2022. Η Ινδία έχει σχεδόν το 35% των κοιτασμάτων του κόσμου συγκεντρωμένα σε παραλίες και αμμώδη υλικά, που αποτελούν σημαντική πηγή σπάνιων γαιών.

6. Αυστραλία

Η Αυστραλία ήταν η τρίτη μεγαλύτερη χώρα εξόρυξης σπάνιων γαιών το 2022 με παραγωγή 18.000 τόνων και η τέταρτη το 2023 πάλι με παραγωγή 18.000 τόνων, αλλά διαθέτει μόνο τα πέμπτα μεγαλύτερα αποθέματα στον κόσμο. Επί του παρόντος, τα αποθέματά της ανέρχονται σε 5,7 εκατομμύρια τόνους. Οι σπάνιες γαίες εξορύσσονται στην Αυστραλία από το 2007, αλλά η εξόρυξη αναμένεται να αυξηθεί κινούμενη προς τα εμπρός. Η Lynas Rare Earths είναι υπεύθυνη για το ορυχείο Mount Weld και για την εγκατάσταση διύλισης και επεξεργασίας των σπάνιων γαιών στη Μαλαισία. Η εταιρεία χαρακτηρίζεται ως ο μεγαλύτερος μη-κινεζικός προμηθευτής σπάνιων γαιών στον κόσμο.

7. Ηνωμένες Πολιτείες

Οι Ηνωμένες Πολιτείες ανέφεραν την υψηλότερη παραγωγή σπάνιων γαιών το 2022 με 42.000 τόνους και το 2023 με 43.000 τόνους, αλλά κατέχουν την υψηλότερη θέση στα παγκόσμια αποθέματα σπάνιων γαιών με 1.800.000 τόνους. Η εξόρυξη στις Ηνωμένες Πολιτείες συμβαίνει επί του παρόντος εξολοκλήρου στο ορυχείο Mountain Pass στην Καλιφόρνια. Το 2021, ο Πρόεδρος Τζο Μπάιντεν υπέγραψε Προεδρικό Διάταγμα με σκοπό την αναθεώρηση του ελλείμματος στην εγχώρια αλυσίδα εφοδιασμού των ΗΠΑ, συμπεριλαμβανομένων κρίσιμων πόρων όπως σπάνιες γαίες, ιατρικές συσκευές και τσιπ υπολογιστών. Τον επόμενο μήνα, το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ ανακοίνωσε το κονδύλιο ύψους 30 εκατομμυρίων δολαρίων για τη μελέτη και την εξασφάλιση της εγχώριας αλυσίδας εφοδιασμού σπάνιων γαιών και μετάλλων μπαταριών όπως το κοβάλτιο και το λίθιο.

8. Γροιλανδία

Ο αριθμός των αποθεμάτων σπάνιων γαιών της Γροιλανδίας είναι κοντά σε εκείνον των ΗΠΑ, καθώς ανέρχονται στους 1,500,000 τόνους, αλλά το νησιωτικό έθνος δεν παράγει επί του παρόντος τα μέταλλα σπάνιων γαιών.

Αυτή τη στιγμή δεν υπάρχουν ορυχεία σπάνιων γαιών στην Ευρώπη, αλλά υπάρχουν πολλές χώρες με αποθέματα. Στις αρχές του 2023, η σουηδική κρατική εταιρεία LKAB ανακοίνωσε ότι εντόπισε το μεγαλύτερο κοίτασμα σπάνιων γαιών της ηπείρου, το κοίτασμα Per Geijer, με πόρους σπάνιων γαιών άνω του 1 εκατομμυρίου τ. οξειδίων. Με την Ευρωπαϊκή Ένωση να επικεντρώνεται σε μεγάλο βαθμό στην οικοδόμηση της δικής της αλυσίδας εφοδιασμού για τις κρίσιμες πρώτες ύλες, το κοίτασμα Per Geijer θα μπορούσε να εξελιχθεί σε σημαντική πηγή σπάνιων γαιών για την περιοχή.

Πίνακας 2: Στοιχεία για την παραγωγή σπάνιων γαιών τις χρονιές 2022, 2023 και για τα αποθέματά τους. Πηγή: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2024

	Παραγωγή ορυχείων		Αποθέματα
	<u>2022</u>	<u>2023</u>	
ΗΠΑ	42.000	43.000	1.800.000
Αυστραλία	18.000	18.000	5.700.000
Βραζιλία	80	80	21.000.000
Βιρμανία	12.000	38.000	NA
Καναδάς	-	-	830.000
Κίνα	210.000	240.000	44.000.000
Γροιλανδία	-	-	1.500.000
Ινδία	2.900	2.900	6.900.000
Μαδαγασκάρη	960	960	NA
Μαλαισία	80	80	NA
Ρωσία	2.600	2.600	10.000.000
Νότια Αφρική	-	-	790.000
Τανζανία	-	-	890.000
Ταϊλάνδη	7.100	7.100	4.500
Βιετνάμ	1.200	600	22.000.000
Παγκόσμιο σύνολο	300.000	350.000	110.000.000

Συμπέρασμα

Υπάρχει μεγάλη ανάγκη να εντατικοποιηθεί η αναζήτηση πόρων REE, τόσο στην ξηρά όσο και σε ιζήματα που βρίσκονται στον πυθμένα των ωκεανών. Οι ταχέως αναδυόμενες πράσινες τεχνολογίες, αναφερόμενοι από τις μπαταρίες των ηλεκτρικών αυτοκινήτων έως και τους ηλιακούς συλλέκτες, καθώς και άλλες τεχνολογίες στις οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως τα REE, σε συνδυασμό με την αύξηση των τιμών, αναμένεται να οδηγήσουν σε τεράστια ανάπτυξη και ζήτηση για αυτά τα μέταλλα στο εγγύς μέλλον.

Οι παγκόσμιες αγορές REE αναμένεται να συνεχίσουν να είναι πολύ ανταγωνιστικές λόγω των μεγάλων πόρων της Κίνας, των ανταγωνιστικών τιμών λόγω του χαμηλού κόστους των μισθών, των φθηνών υπηρεσιών κοινής ωφέλειας και των ελάχιστων περιβαλλοντικών και αδειοδοτικών απαιτήσεων, δείχνοντας πως η Κίνα αναμένεται να παραμείνει ο κύριος προμηθευτής σπάνιων γαιών στον κόσμο. Βέβαια, η οικονομική ανάπτυξη σε αρκετές αναπτυσσόμενες χώρες θα προσφέρει νέες και δυνητικά μεγάλες αγορές στη Νοτιοανατολική Ασία και την Ανατολική Ευρώπη. Οι μακροπρόθεσμες προοπτικές προβλέπουν μια όλο και πιο ανταγωνιστική και ποικιλόμορφη ομάδα προμηθευτών REE, καθώς η έρευνα και η τεχνολογία συνεχίζουν να προάγουν τη γνώση των REE και των αλληλεπιδράσεών τους με άλλα στοιχεία.

Βιβλιογραφία

- Altschuler, Z.S., S. Berman, and F. Cuttitta. 1967. Rare earths in phosphorite—geochemistry and potential recovery. Professional Paper 575-B. Reston, VA: U.S. Geological Survey (USGS).
- Andreoli, M.A.G., C.B. Smith, M. Watkeys, J.M. Moore, L.D. Ashwal, and R.J. Hart. 1994. The geology of the Steenkampskraal monazite deposit, South Africa: Implications for REE-Th-Cu mineralization in charnockite-granulite terranes. *Economic Geology* 89:994–1016.
- Argall, G.O. 1980. Three iron ore bodies of Bayan Obo. *World Mining* (January): 38–41.
- Armbrustmacher, T.J. 1980. Abundance and distribution of thorium in the carbonatite stock at Iron Hill, Powderhorn District, Gunnison County, Colorado. Professional Paper 1049-B. Reston, VA: USGS.
- Armbrustmacher, T.J. 1988. Geology and resources of thorium and associated elements in the Wet Mountains Area, Fremont and Custer Counties, Colorado. Professional Paper 1049-F. Reston, VA: USGS.
- Bai, G., and Z. Yuan. 1985. On the REE-rich carbonatites. Pages 126–136 in *New Frontiers in REE Science and Applications*. Edited by X. Quangxian. Beijing, China: Science Press.
- Campbell, L.S., and P. Henderson. 1997. Apatite paragenesis in the Bayan Obo REE-Nb-Fe ore deposit, Inner Mongolia, China. *Lithos* 42:89–103.
- Castor, S.B. 1986. Mountain Pass Bastnasite—Some New Data. Technical Report. Mountain Pass, CA: Molycorp.
- Castor, S.B. 1991. Rare earth deposits in the Southern Great Basin. Pages 523–528 in *Geology and Ore Deposits of the Great Basin*. Edited by G.L. Raines, R.E. Lisle, R.W. Schafer, and W.H. Wilkinson. Reno: Geological Society of Nevada.
- Castor, S.B. 1993. Rare earth deposits and Proterozoic anorogenic magmatism. Pages 331–340 in *Proceedings of the 8th Quadrennial IAGOD Symposium, 1990, Ottawa, Canada*. Edited by Y.T. Maurice. Stuttgart, Germany: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Castor, S.B. 1994. Rare earth minerals. Pages 827–839 in *Industrial Minerals and Rocks*. 6th edition. Edited by D.D. Carr. Littleton, CO: SME.
- Castor, S.B., and G.W. Nason. 2004. Mountain Pass rare earth deposit, California. Pages 68–81 in *Proceedings of the 39th Forum on the Geology of Industrial Minerals*. Edited by S.B. Castor. Special Publication 33. Reno: Nevada Bureau of Mines and Geology.

- Chao, E.C.T., et al. 1997. The Sedimentary Carbonate-Hosted Giant Bayan Obo REE-Fe-Nb Ore Deposit of Inner Mongolia, China; a Cornerstone Example for Giant Polymetallic Ore Deposits of Hydrothermal Origin. Bulletin 2143. Reston, VA: USGS.
- Deans, T. 1966. Economic geology of African carbonatites. Pages 385–413 in Carbonatites. Edited by O.F. Tuttle and J. Gittins. New York: Wiley Interscience.
- DeWitt, E., L.M. Kwak, and R.E. Zartman. 1987. U-Th-Pb and Ar/ Ar dating of the Mountain Pass carbonatite and alkalic igneous rocks, S.E. Cal. Geological Society of America Abstracts with Programs 19(7):642.
- Drew, L.J., Q. Meng, and W. Sun. 1990. The Bayan Obo iron-rare earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. Lithos 26:43–65.
- Duncan, R.K., and G.C. Willett. 1990. Mount Weld carbonatite. Pages 591–597 in Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea. Edited by F.E. Hughes. Melbourne: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.
- Emsley, J. 2001. Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements. Oxford, England: Oxford University Press.
- Garson, M.S. 1966. Carbonatites in Malawi. Pages 33–72 in Carbonatites. Edited by O.F. Tuttle and J. Gittins. New York: Wiley Interscience.
- Geological Survey of Kyrgyzstan. 2004. Rare earth elements, Kutessai II deposit. Investment Project. http://www.kgs.bishkek.gov.kg/invest_eng.htm. Accessed July 2004.
- Gulbrandsen, R.A. 1966. Chemical compositions of phosphorites of the Phosphoria Formation. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 30:769–778.
- Haxel, G.B., J.B. Hedrick, and G.J. Orris. 2002. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology. Fact sheet 087-02. Reston, VA: USGS.
- Hedrick, J.B., and D.A. Templeton. 1991. Rare Earth Minerals and Metals, 1989. Washington, DC: USBM.
- Heinrich, E.W., and A.A. Levinson. 1961. Carbonatite rare earth deposits, Ravalli County, Montana. *American Mineralogist* 46:1424–1447.
- Issa Filho, A., P.R.A. Lima, and O.M. Souza. 1984. Aspects of the geology of the Barreiro carbonatitic complex, Araxá, MG, Brazil. Pages 21–44 in Carbonatitic Complexes of Brazil: Geology. Sao Paulo, Brazil: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.
- Kisvarsanyi, E.B., P.K. Sims, and G. Kisvarsanyi. 1989. Proterozoic ore-forming systems: Examples of iron metallogenesis from the United States midcontinent. Geological Society of America Abstracts with Programs 21(6):A34.

Lauren Kelly, 2023, Investing New York. <https://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/rare-earth-reserves-country/>

Lissiman, J.C., and R.J. Oxenford. 1975. Eneabba rutile-zirconilmenite sand deposit, W.A. Pages 1062–1070 in *Economic Geology of Australia and Papua New Guinea, I: Metals*. Monograph 5. Parkville, Victoria: Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Mariano, A.N., 1989a. Economic geology of rare earth elements. Pages 309–337 in *Reviews in Mineralogy*. Edited by B.R. Lipin and G.A. McKay. Washington, DC: Mineralogical Society of America.

Mariano, A.N., 1989b. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. Pages 149–165 in *Carbonatites—Genesis and Evolution*. Edited by K. Bell. London: Unwin Hyman.

McKeown, F.A., and H. Klemic. 1956. Pages 9–23 in *Rare Earth– Bearing Apatite at Mineville, Essex County, New York*. Bulletin 1046-B. Reston, VA: USGS.

Morteani, G., and C. Preinfalk. 1996. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil). Pages 227–255 in *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Edited by A.P. Jones, F. Wall, and C.T. Williams. Mineralogical Society Series 7. London: Chapman and Hall.

Nakai, S., A. Masuda, H. Shimizu, and L. Qi. 1989. La-Ba dating and Nd and Sr isotope studies on the Baiyun Obo rare earth element ore deposits, Inner Mongolia, China. *Economic Geology* 84:2296–2299.

Neary, C.R., and D.E. Highley. 1984. The economic importance of the rare earth elements. Pages 423–466 in *Rare Earth Element Geochemistry*. Edited by P. Henderson. Amsterdam: Elsevier.

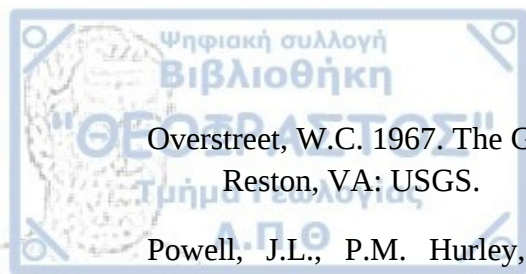
O'Driscoll, M. 1988. Rare earths—enter the dragon. *Industrial Minerals* 254:21–54.

O'Driscoll, M. 2003. Regeneration in autocatalysts. *Industrial Minerals* 424:21–54.

Olson, J.C., L.C. Pray, D.R. Shawe, and W.N. Sharp. 1954. *Rare Earth Mineral Deposits of the Mountain Pass District, San Bernardino County, California*. Professional Paper 261. Reston, VA: USGS.

Oreskes, N., and M.T. Einaudi. 1990. Origin of rare earth elementenriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia. *Economic Geology* 85:1–28.

Orris, G.J., and R.I. Grauch. 2002. *Rare Earth Element Mines, Deposits, and Occurrences*. Open-File Report 02-189. Reston, VA: USGS.



Overstreet, W.C. 1967. The Geologic Occurrence of Monazite. Professional Paper 530. Reston, VA: USGS.

Powell, J.L., P.M. Hurley, and H.W. Fairbairn. 1966. The strontium isotopic composition and origin of carbonatites. Pages 365–378 in Carbonatites. Edited by O.F. Tuttle and J. Gittins. New York: John Wiley & Sons.

Pu, G., H. Chen, and Z. Yang. 2001. REE metallogenic history and features in Panxi region, Sichuan. Pages 1–5 in Proceedings of the 4th International Conference on Rare Earth Development and Application. Edited by Y. Zongsen, Y. Chunhua, X. Guangyao, N. Jingkao, and C. Zhanheng. Beijing, China: Metallurgical Industry Press.

Qiu, Y., Z. Wang, and Z. Zhao. 1983. Preliminary study of REE iron formations in China. *Geochemistry* 2:185–200.

Rick Livingston, Karl A. Gschneidner, Jr., Vitalij K. Pecharsky. The Editors of Encyclopaedia Britannica.

Roscoe, S.M. 1969. Paper 68–40 in Huronian Rocks and Uraniferous Conglomerates. Geological Survey of Canada. Roskill Information Services Ltd. 1996. Rare Earths in the CIS. Report. London: Roskill.

Shepherd, M.S. 1990. Eneabba heavy mineral sand placers. Pages 1591–1594 in *Geology and Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*. Edited by F.E. Hughes. Parkville, Victoria: Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Smirnov, V.I. 1977. Ore Deposits of the USSR. Volume 3. San Francisco: Pitman. Smith, M.P. 2001. The Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China; comparisons with carbonatite-related and Feoxide-type deposits. *Geological Society of America Abstracts with Programs* 33(6):3.

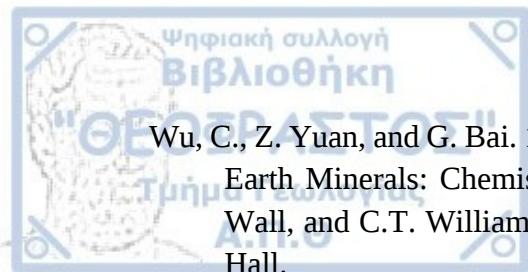
Smith, M.P., and P. Henderson. 2000. Preliminary fluid inclusion constraints on fluid evolution in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. *Economic Geology* 95:1371–1388.

Smith, M.P., P. Henderson, and L.S. Campbell. 2000. Fractionation of the REE during hydrothermal processes; constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(18):3141–3160.

Staatz, M.H., B.J. Sharp, and D.L. Hetland. 1979. *Geology and Thorium Resources of the Lemhi Pass Thorium District, Idaho and Montana*. Professional Paper 1049-A. Reston, VA: USGS.

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2024.

V. Balaram *Geoscience Frontiers* Volume 10, Issue 4, July 2019, Pages 1285-1303



Wu, C., Z. Yuan, and G. Bai. 1996. Rare earth deposits in China. Pages 281–310 in Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin, and Ore Deposits. Edited by A.P. Jones, F. Wall, and C.T. Williams. Mineralogical Society Series 7. London: Chapman and Hall.

Yuan, Z., G. Bai, C. Wu, Z. Zhang, and X. Ye. 1992. Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. Applied Geochemistry 7:429–442.