



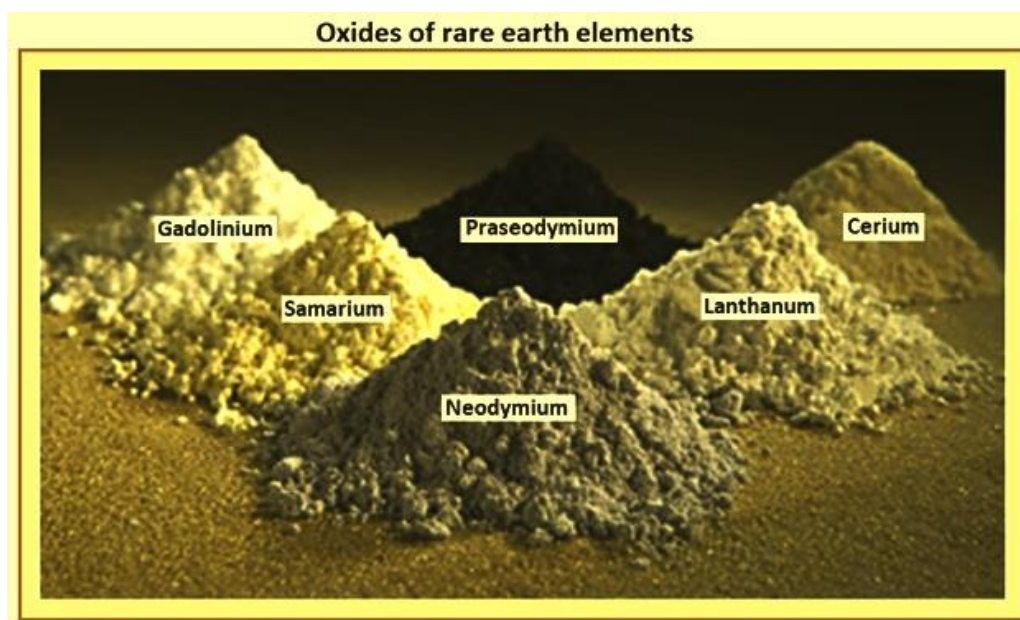
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΓΙΑΜΟΥΚΗΣ
ΑΕΜ 5899

ΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ Η ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ
ΜΕΤΑΒΑΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2024

ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΓΙΑΜΟΥΚΗΣ

ΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ Η ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Καθηγητής

© Σπυρίδων Γιαμούκης, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

© Σπυρίδων Γιαμούκης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ Η ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ– *Διπλωματική Εργασία*

© Spyridon Giamoukis, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2024

All rights reserved.

THE RARE EARTH DEPOSITS AND THE ENERGY TRANSITION– *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:

https://spao.shortpixel.ai/client/q_glossy,ret_img,w_622/https://www.ispatguru.com/wp-content/uploads/2022/01/Oxides-of-rare-earth-elements.jpg

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο "Τα κοιτάσματα σπάνιων γαιών και η ενεργειακή μετάβαση" εκπονήθηκε από τον φοιτητή Γιαμούκη Σπυρίδων, στο πλαίσιο των υποχρεώσεών του για το Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2023-2024.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Βασίλη Μέλφο, για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγησή του που συνέβαλε στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, καθώς και για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους Καθηγητές για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν μέσα από τη διδασκαλία τους και για τις συμβουλές τους που αποτέλεσαν τη βάση για την επιστημονική και προσωπική μου εξέλιξη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ.....	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	2
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	5
1.1. Σπάνιες Γαίες.....	5
1.2. Ορυκτά Σπάνιων Γαιών	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ	11
2.1.Κοίτασμα Bayan Obo.....	11
2.2 Κοίτασμα Mountain Pass	13
2.3.Κοίτασμα Mount Weld.....	16
2.4.Αποθέσεις αργίλου προσρόφησης ιόντων στη Νότια Κίνα.....	18
2.5. Άλλα κοιτάσματα REE.....	20
2.6 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ REE ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ	22
2.6.1 Σπάνιες Γαίες σε λατερίτες και βωξίτες	22
2.6.2. REEs σε γρανίτες και γρανιτικούς πηγματίτες	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ	26
3.1. Εξόρυξη και επιλογή ωφέλιμων πετρωμάτων	26
3.2. Επεξεργασία ορυγμάτων Σπάνιων Γαιών.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ	28
4.1.Η Κρισιμότητα των REEs για την ενεργειακή μετάβαση	28
4.2. Διάφορες εφαρμογές	29
4.3 Σπάνιες Γαίες σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα	30
4.4. REEs στη διύλιση πετρελαίου	32
4.6.Στοιχεία Σπάνιων Γαιών σε οθόνες και ηλεκτρονικά συστήματα	34
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	35
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	35

ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ

REEs: Rare Earth Elements

REOs: Rare Earth Oxides

ΑΠΕ: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

LREEs: Light Rare Earth Elements

HREEs: Heavy Rare Earth Elements

MD: Mianning-Dechang

USGS: United States Geological Survey

HEV: Hybrid Electric Vehicle

EV: Battery Electric Vehicle

PHEV: Plug-in Hybrid Electric Vehicle

PEM: Proton Exchange Membrane

FCEV: Fuel Cell Electric Vehicle

BASF: Badische Anilin und Soda Fabrik

FCC: Fluid *Catalytic* Cracking

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα κοιτάσματα των Σπάνιων Γαιών και η ενεργειακή μετάβαση

Σπυρίδων Γιαμούκης

Σε αυτήν τη διπλωματική εργασία εξετάζεται εκτενώς η χρήση των μετάλλων σπάνιων γαιών στις πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις και τις πηγές ανανεώσιμης ενέργειας. Ο στόχος είναι να παρουσιαστούν αυτά τα "εργαλεία" της τεχνολογίας και να αναδειχθούν οι ξεχωριστές τους ιδιότητες που τα καθιστούν αναπόσπαστα μέρη των περισσότερων τεχνολογιών. Αρχικά, παρουσιάζονται στατιστικά και οικονομικά στοιχεία που αναδεικνύουν την έκταση της αυξανόμενης χρήσης αυτών των σπάνιων μετάλλων. Ταυτόχρονα, γίνεται αναφορά στα σημαντικότερα κοιτάσματα Σπάνιων Γαιών παγκοσμίως αλλά και στον Ελληνικό χώρο. Έπειτα περιγράφονται οι διαδικασίες εξόρυξης και επεξεργασίας των ορυκτών που περιέχουν αυτά τα μέταλλα. Τέλος, δίνεται έμφαση στις εφαρμογές αυτών των στοιχείων σε σύγχρονες και περιβαλλοντικά φιλικές τεχνολογίες για την ενεργειακή αξιοποίηση.

ABSTRACT

The Rare Earth deposits and the energy transition

Spyridon Giamoukis

In this thesis, the extensive use of rare earth metals in recent technological advancements and renewable energy sources is thoroughly examined. The goal is to present these technological "metals" and highlight their unique properties that render them integral components of most modern technologies. Initially, statistical and economic data illustrating the extent of the increased utilization of these rare metals is presented. Also, reference is made to the most significant deposits and occurrences of rare earth metals worldwide and in Greece. Following this, the processes involved in the extraction and processing of minerals containing these metals are described. Lastly, emphasis is placed on the applications of these elements in contemporary and environmentally friendly technologies for energy utilization.

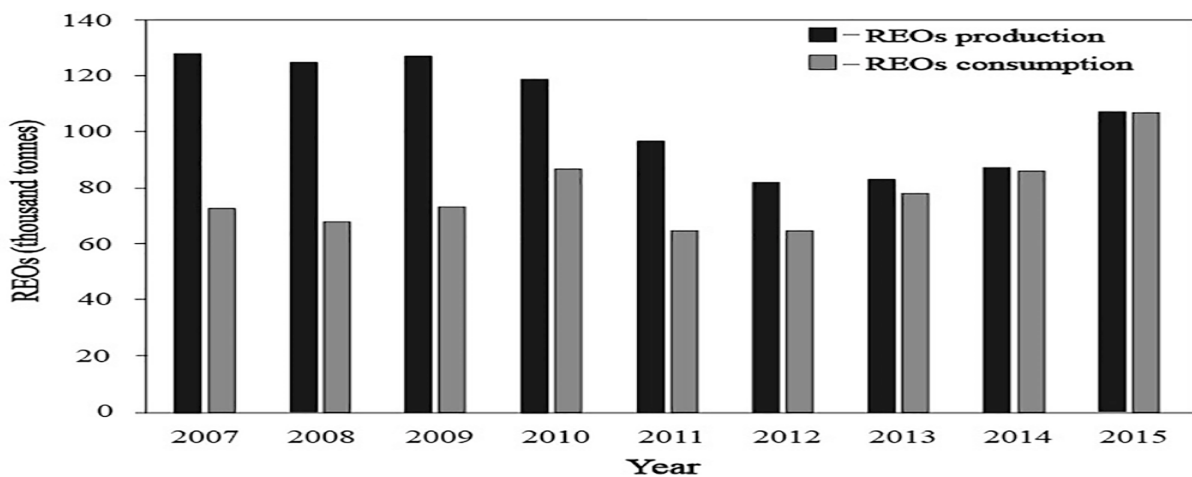
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μέχρι πρόσφατα, οι γνώσεις σχετικά με τα στοιχεία των σπάνιων γαιών περιορίζονταν σε έναν σχετικά μικρό αριθμό ανθρώπων, όπως χημικοί, γεωλόγοι, επιστήμονες υλικών και μηχανικοί. Ωστόσο, τον 21^ο αιώνα, τα στοιχεία των σπάνιων γαιών έχουν αποκτήσει μεγαλύτερη αναγνωρισιμότητα μέσω πολλών μέσων ενημέρωσης. Αυτό οφείλεται, πρώτον, στο γεγονός ότι το ευρύ κοινό αναγνωρίζει την κρίσιμη σημασία και τις εξειδικευμένες ιδιότητες που προσφέρουν τα στοιχεία αυτά στη σύγχρονη τεχνολογία και, δεύτερον, στην κυριαρχία της Κίνας στην παραγωγή και την προμήθεια των σπάνιων γαιών, καθώς και στη διεθνή εξάρτηση από την Κίνα για το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας προμήθειας των στοιχείων αυτών. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1990, η Κίνα παρέχει περίπου το 85-95% των σπάνιων γαιών παγκοσμίως (Haxel, 2002).

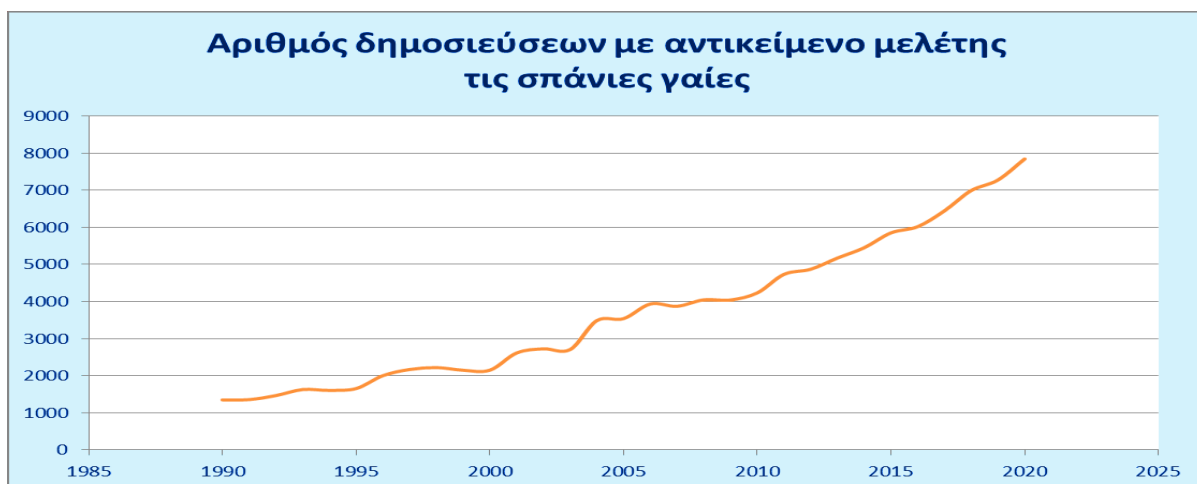
Το 2010, η Κίνα ανακοίνωσε την πρόθεσή της να μειώσει τις εξαγωγές αυτών των στοιχείων (Klinger, 2018). Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η χρήση σπάνιων γαιών αυξήθηκε σημαντικά (Σχ. 1). Τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιούνται ως συστατικά σε συσκευές υψηλής τεχνολογίας, όπως έξυπνα τηλέφωνα, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, σκληρούς δίσκους υπολογιστών, φώτα φθορισμού και LED, επίπεδες οθόνες τηλεόρασης, οθόνες υπολογιστών και ηλεκτρονικές οθόνες (Haque et al., 2014).

Μεγάλες ποσότητες ορισμένων σπάνιων γαιών χρησιμοποιούνται στην καθαρή ενέργεια και στις αμυντικές τεχνολογίες. Λόγω της σημαντικής χρήσης αυτών των στοιχείων, οι χώρες που εξαρτώνται από τις νέες τεχνολογίες, όπως η Ιαπωνία, οι Ηνωμένες Πολιτείες και τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αντέδρασαν με ανησυχία στις προθέσεις της Κίνας να μειώσει τις εξαγωγές σπάνιων των γαιών (Wübbcke, 2013). Κατά συνέπεια, οι δραστηριότητες εξερεύνησης για την ανακάλυψη οικονομικών κοιτασμάτων σπάνιων γαιών και η εκμετάλλευσή τους έχουν αυξηθεί.

Σήμερα, η μελέτη των μετάλλων σπάνιων γαιών έχει επιταχύνει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των πολλαπλών εφαρμογών που προσφέρουν στις τεχνολογίες και των πλεονεκτημάτων τους για το περιβάλλον (Σχ. 2). Ο αριθμός των επιστημονικών δημοσιεύσεων έχει αυξηθεί εκθετικά με την πάροδο του χρόνου, όπως φαίνεται από τα γραφήματα που δείχνουν τη συνολική αύξηση των ερευνητικών άρθρων από το 1990 (Ανυφαντάκης, 2021).



Σχήμα 1. Παραγωγή και κατανάλωση ΑΠΕ στην Κίνα από το 2007 έως το 2015.
https://iea.blob.core.windows.net/assets/imports/events/245/ISTRM_Session1_MPI_201117.pdf



Σχήμα 2. Αριθμός δημοσιεύσεων με αντικείμενο μελέτης τις σπάνιες γαίες. (Ανυφαντάκης, 2021)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι έννοιες των σπάνιων γαιών και των κρίσιμων μετάλλων, περιλαμβάνονται σημαντικά ιστορικά στοιχεία σχετικά με την ανακάλυψή τους, και τονίζεται η σημασία τους λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών στις οποίες συμμετέχουν σήμερα. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται λεπτομερώς τα χημικά στοιχεία και τα κυριότερα ορυκτά που αποτελούν τις σπάνιες γαίες, καθώς και η κάθε ιδιότητά τους.

1.1.Σπάνιες Γαίες

Η ομάδα των στοιχείων των σπάνιων γαιών αποτελείται από 15 στοιχεία (Πίν. 1) με ατομικό αριθμό που κυμαίνεται από το 57 (λανθάνιο) έως το 71 (λουτέτιο) στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων. Αυτά τα στοιχεία επίσημα αναφέρονται ως "λανθανοειδή", αν και συνήθως ονομάζονται "λανθανίδες"(Wall, 2014).

Πίνακας 1. Στοιχεία σπάνιων γαιών(<https://geology.com/articles/rare-earth-elements/rare-earth-elements-periodic-table.gif>).

Rare Earth Elements																		He	
by Geology.com																			
H																			
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																			

Το προμήθειο (ατομικός αριθμός 61) σπάνια συζητείται σε συνάρτηση με τα κοιτάσματα σπανίων γαιών λόγω της σπανιότητας και της αστάθειάς του στη φύση(Lusty and Walters, 2010). Ωστόσο, το ύτριο (ατομικός αριθμός 39) συχνά θεωρείται ως συνιστώσα των σπανίων γαιών λόγω των χημικών και φυσικών ομοιοτήτων και της συνύπαρξής του στα ίδια τα κοιτάσματα. Το σκάνδιο (ατομικός αριθμός 21) έχει κάποιες χημικές ομοιότητες με τα στοιχεία των σπανίων γαιών και ενίοτε περιλαμβάνεται σε αυτά, αλλά δεν εμφανίζεται σε

αρκετά μεγάλες ποσότητες όπως τα λανθανοειδή και το ύτριο σε γεωλογικό επίπεδο και δεν αναλύεται περαιτέρω. Συνήθως, τα στοιχεία των σπάνιων γαιών χωρίζονται σε δύο ομάδες με βάση το ατομικό τους αριθμό: τα ελαφριά (ατομικοί αριθμοί 57 έως 64) και τα βαριά (ατομικοί αριθμοί 65 έως 71)(Castor and Hedrick, n.d.). Παρατηρείται επίσης ότι ορισμένες πηγές περιλαμβάνουν το ευρώπιο και το γαδολίνιο στην ομάδα των βαρέων σπάνιων γαιών. Το ύτριο, παρά το γεγονός ότι είναι ελαφρύτερο (ατομικός αριθμός 39), θεωρείται συνήθως συνιστώσα των βαρέων σπάνιων γαιών λόγω των ομοιοτήτων του στις ιδιότητες του.

Τα περισσότερα στοιχεία των σπάνιων γαιών (REEs) δεν είναι τόσο σπάνια όσο υποδηλώνει το όνομα της ομάδας. Η ονομασία "στοιχεία σπάνιων γαιών" προήλθε από την αναγνώρισή τους κατά τη διάρκεια του 18ου και 19ου αιώνα ως "γαίες," υλικά που αρχικά καθορίζονταν ως υλικά που δεν μπορούσαν να υποστούν περαιτέρω μεταβολή με τη θερμότητα. Σε σύγκριση με άλλες "γαίες", όπως ο ασβέστης ή η μαγνησία, τα REEs θεωρούνταν σχετικά σπάνια. Επιπλέον, ορισμένα στοιχεία των σπάνιων γαιών, όπως το λανθάνιο, το δημήτριο και το νεοδύμιο, βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σύγκριση με μέταλλα όπως ο χρυσός, ο σίδηρος και ο μόλυβδος.

Οι σπάνιες γαίες έχουν μοναδικές και ανεκτίμητες ιδιότητες που τις καθιστούν σημαντικές στη σύγχρονη οικονομία (Πίν. 2). Χρησιμοποιούνται σε πληθώρα νέων τεχνολογιών, όπως ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκά, μαγνήτες, μπαταρίες, λέιζερ, καταλύτες και οθόνες. Η ευρεία τους εφαρμογή αποδεικνύει τη σημαντική τους συνεισφορά στην οικονομία και την κοινωνία μας.

Πίνακας 2. Κρίσιμα ορυκτά και μέταλλα ("Η ζήτηση ορυκτών υλών - κρίσιμα ορυκτά και μέταλλα," n.d.)

Τα 20 κρίσιμα μέταλλα και ορυκτά για την Ευρωπαϊκή Ένωση (2014)			
Αντιμόνιο	Βηρύλλιο	Κοβάλτιο	Γάλλιο
Γερμάνιο	Ινδίο	Μαγνήσιο, μαγνησίτης	Ταντάλιο
Νιόβιο	Βολφράμιο	Φθορίτης	Γραφίτης
Χρώμιο	Φωσφορικά	Σαμάριο	Πυρίτιο μεταλλικό
- Ελαφρές σπάνιες γαίες (Light Rare Earth Elements) - Βαριές σπάνιες γαίες (Heavy Rare Earth Elements)	Βολφράμιο	Μέταλλα της Ομάδας του λευκοχρύσου (Platinum Group Metals)	Βορικά

1.2. Ορυκτά Σπάνιων Γαιών

Όπως αναφέρθηκε, οι περισσότερες σπάνιες γαίες δεν υπάρχουν ελεύθερες στη φύση, αλλά βρίσκονται σε μικρές ποσότητες ενσωματωμένες σε άλλα ορυκτά (Πίν. 3). Πράγματι, ερευνητικές μελέτες έχουν εντοπίσει τις REEs σε πάνω από 160 διαφορετικά ορυκτά. Η πλειονότητα αυτών των ορυκτών είναι σπάνια πετρώματα, με ορισμένα να έχουν περιεχόμενο REEs έως και 60% σε μορφή οξειδίων σπανίων γαιών (REO). Το ίδιο το εύρος της διαδικασίας εξόρυξης είναι περίπλοκο, το οποίο θα αναλυθεί αργότερα. Ωστόσο, είναι χρήσιμο να αναφερθούν σύντομα ορισμένα από τα ορυκτά που περιέχουν επαρκείς ποσότητες REEs.

Μπαστνασίτης: Ομπαστνασίτης, είναι μία από τις κύριες πηγές σπανίων γαιών που βρίσκονται σε κοιτάσματα στο Mountain Pass, στην Καλιφόρνια, στο Bayan Obo, στην Κίνα και αλλού. Συνθετικές μορφές του μπαστνασίτη έχουν διερευνηθεί για εφαρμογές που περιλαμβάνουν οπτικές συσκευές και φωσφόρους (Gysi and Williams-Jones, 2015). Ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων αυτών των φάσεων είναι κρίσιμος για την κατανόηση της προέλευσης, της εξόρυξης και της επεξεργασίας τους (Σχ. 3).

Μοναζίτης: Ο μοναζίτης είναι ένα κυρίως κοκκινωπό-καφέ φωσφορικό ορυκτό που περιέχει στοιχεία σπανίων γαιών. Λόγω της ποικιλομορφίας στη σύνθεση, ο μοναζίτης θεωρείται ομάδα ορυκτών ("Monazite gemstone information," n.d.). Το πιο κοινό είδος της ομάδας είναι ο μοναζίτης-(Ce), δηλαδή το μέλος της ομάδας με κυρίαρχο το δημήτριο. Έχει σκληρότητα 5,0 έως 5,5 κατά Mohs (Σχ. 4).



Σχήμα 3 Μπαστνασίτης (<https://www.dakotamatrix.com/mineralpedia/5213/bastnasite-ce>)

Το λανθάνιο είναι το πιο κοινό στοιχείο σπανίων γαιών στον μοναζίτη-(La), και ούτω καθεξής. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) είναι παρόν σε ίχνη, καθώς και μικρές ποσότητες ουρανίου και θορίου.



Σχήμα 4. Μοναζίτης (<https://geology.com/minerals/photos/monazite-crystal.jpg>)

Γαδολινίτης: Ο γαδολινίτης είναι αρκετά σπάνιος και συνήθως εμφανίζεται σε καλά σχηματισμένους κρυστάλλους. Έχει σχεδόν μαύρο χρώμα και υαλώδη λάμψη. Η σκληρότητά του κυμαίνεται μεταξύ 6,5 και 7 στην κλίμακα Mohs (“Gadolinite,” n.d.). Ο γαδολινίτης είναι ένα πυριτικό ορυκτό που αποτελείται κυρίως από τα πυριτικά άλατα του δημητρίου, του λανθανίου, του νεοδυμίου, του υτρίου, του βηρυλλίου και του σιδήρου. Ονομάζεται γαδολινίτης-(Ce) ή γαδολινίτης-(Y), ανάλογα με το κατεξοχήν στοιχείο που τον συνθέτει (Y αν υπερσχύει το ύτριο ή το δημήτριο) (Σχ. 5).



Σχήμα 5. Γαδολινίτης (<https://www.irocks.com/minerals/specimen/21667>)

Ξενότιμο: Το ξενότιμο είναι ένα φωσφορικό ορυκτό σπάνιων γαιών, και το κύριο συστατικό του οποίου είναι το ύτριο. Μπορεί να περιέχει ίχνη προσμίξεων αρσενικού, καθώς και διοξείδιο του πυριτίου και ασβέστιο (“ALEX STREKEISEN-Xenotime-,” n.d.). Τα στοιχεία σπάνιων γαιών που περιέχει είναι το δυσπρόσιο, το έρβιο, τέρβιο και υτέρβιο,

καθώς και μεταλλικά στοιχεία όπως το θόριο και το ουράνιο (όλα αντικαθιστούν το ύτριο) (Σχ. 6).



Σχήμα 6. Ξενότιμο

(https://el.wikipedia.org/wiki/Xenotim_mineralogisches_museum_bonn.jpg)

Σαμαρσκίτης: Είναι ορυκτό μαύρου χρώματος, είναι ραδιενεργό και παρέχει ικανοποιητικές ποσότητες σαμαρίου, ερβίου, υτρίου και ευρωπίου (Britvin et al., 2019). Παρόλα αυτά, λόγω της παρουσίας θορίου στη σύστασή του, η εξόρυξή του και η περαιτέρω εκμετάλλευσή του απαιτούν επίμονες και δύσκολες διαδικασίες (Σχ. 7).



Σχήμα 7. Σαμαρσκίτης (<https://www.mindat.org/min-3512.html>)

Ευξενίτης: Οξείδιο του υτρίου, του νιόβιου, του τιτανίου, του τανταλίου με άλλα στοιχεία. Κρυσταλλώνεται στο ρομβοειδές σύστημα. Οι κρύσταλλοί του είναι σπάνιοι και έχουν πρισματική εμφάνιση. Έχει ειδικό βάρος 4,6-5 και σκληρότητα 6,5 στην κλίμακα σκληρότητας ορυκτών(“Euxenite Gemstone,” n.d.). Έχει μεταλλική λάμψη και μαύρο χρώμα.Όπως και άλλα ορυκτά, θεωρείται ραδιενεργό λόγω της παρουσίας θορίου στη σύστασή του (Σχ. 8).



Σχήμα 8. Ευξενίτης ([ps://www.geologypage.com/2014/03/euxenite-y.html](https://www.geologypage.com/2014/03/euxenite-y.html))

Πίνακας 3.Σημαντικά ορυκτά σπάνιωνγαιών (Krishnamurthy and Gupta, 2015).

ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΠΟΣΟΣΤΑ Res	
<u>Αισχυνίτης</u>	$(\text{Ce, Ca, Th})(\text{Ti, Nb})_2\text{O}_6$	Ce_2O_3 15-19.5	$(\text{Y, Er})_2\text{O}_3$ 0.9-4.5
<u>Μπαστναζίτης</u>	$(\text{Ce, La, Pr})(\text{CO}_3)\text{F}$	Ce_2O_3 36.9-40.5	$(\text{La, Pr, ..})_2\text{O}_3$ 36.3-36.6
<u>Ευξενίτης</u>	$(\text{Y, Ce, Ca, U, Th})(\text{Ti, Nb, Ta})_2\text{O}_6$	Ce_2O_3 18.2-27.7	$(\text{Ce, La, ..})_2\text{O}_3$ 16-30
<u>Φεργκουσονίτης</u>	$(\text{Y, Sr, Ce, U})(\text{Ti, Nb, Ta})_2\text{O}_6$	$(\text{Ce, La, ..})_2\text{O}_3$ 0.9-6	Y_2O_3 31-42
<u>Γαδολινίτης</u>	$(\text{Y, Ce})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	$(\text{Ce, La, ..})_2\text{O}_3$ 5.23	Y_2O_3 30.7-46.5
<u>Λοπαρίτης</u>	$(\text{Na, Ca, Ce, Sr})_2(\text{Ti, Ta, Nb})_2\text{O}_6$	$(\text{Ce, La, ..})_2\text{O}_3$ 32-34	-
<u>Μοναζίτης</u>	$(\text{Ce, La, ..})\text{PO}_4$	$(\text{Ce, La, ..})_2\text{O}_3$ 50-68	-
<u>Αλλανίτης</u>	$(\text{Ca, Ce})_2(\text{Al, Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{O, OH}]$	Ce_2O_3 0-6	Y_2O_3 0-8
<u>Παρισίτης</u>	$\text{Ca}(\text{Ce, La, ..})_2(\text{CO}_3)\text{F}_2$	Ce_2O_3 26-31	$(\text{La, Nd, ..})_2\text{O}_3$ 27.3-30.4
<u>Πριορίτης</u>	$(\text{Y, Er, Ca, Th})(\text{Ti, Nb})_2\text{O}_6$	Ce_2O_3 3.7-4.3	$(\text{Y, Er})_2\text{O}_3$ 21.1-28.7
<u>Σαμαρσκήτης</u>	$(\text{Y, Er, U, Ce, Th})_4(\text{Nb, Ta})_6\text{O}_2$	Ce_2O_3 0.25-3.2	Y_2O_3 6.4-14.5

Στον πίνακα 3παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι ορυκτών που περιέχουν σπάνιες γαίες. Οι μοναζίτης και ο μπαστνασίτης, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι οι κύριες πηγές των REEs καθώς υπάρχουν σε μεγαλύτερες ποσότητες στον εξωτερικό φλοιό συγκριτικά με άλλα

ορυκτά. Από τον παραπάνω πίνακα, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι το δημήτριο, το λανθάνιο και το ύτριο παρουσιάζονται ως οξείδια, εκπροσωπώντας τις υψηλότερες συγκεντρώσεις REEs στα πετρώματα. Από την άλλη πλευρά, οι βαριές σπάνιες γαίες, εκτός του ύτριου, παρατηρούνται σε χαμηλά ποσοστά σε όλα τα πετρώματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

2.1.Κοίτασμα Bayan Obo

Το κοίτασμα Bayan Obo θεωρείται το μεγαλύτερο κοίτασμα REE στον κόσμο και ανακαλύφθηκε ως κοίτασμα σιδήρου (REE-Nb-Fe) το 1927(Dushyantha et al., 2020; Fan et al., 2016). Το κοίτασμα αυτό βρίσκεται στη Μογγολία (στο βόρειο περιθώριο του κρατώνα της Βόρειας Κίνας) και συνορεύει με ένα ενεργό πρώιμο Παλαιοζωικό ηπειρωτικό περιθώριο προς τα βόρεια(Xiao and Kusky, 2009).

Το κοίτασμα χωρίζεται σε εννιά λιθολογικές ενότητες, που ονομάστηκαν H1 έως H9. Όλες οι ενότητες αποτελούνται κυρίως από μεταψαμμίτες και σχιστόλιθους εκτός από την H8. Η H8 αποτελείται κυρίως από δολομιτικά μάρμαρα και αποτελεί το πέτρωμα ξενιστή για την πλειοψηφία των μεταλλευμάτων. Ωστόσο, διαφορετικοί τύποι καρμπονατίτη είναι ευρέως κατανεμημένοι με μια ακολουθία τύπου ανκερίτη (ferroan),δολομίτη-ασβεστίτη (magnesian) και ασβεστίτη(calcic) (Yang et al., 2011). Λόγω της ευρείας κατανομής του καρμπονατίτη στο κοίτασμα Bayan Obo, η γένεση των μεταλλευμάτων REE συμπεραίνεται ότι σχετίζεται με αυτόν (Σχ. 9).

Το κοίτασμα BayanOboσχηματίστηκε από τον Μεσοπροτεροζωικό μαγματισμό του καρμπονατίτη ακολουθούμενος από την Παλαιοζωικήυδροθερμική δολομιτοποίηση (Liu et al., 2018). Επιπλέον, διαφορετικά μοντέλα γένεσης των μεταλλευμάτων, όπως η συγγενετική ιζηματογενής απόθεση(Drew et al., 1990), η μετασώματωση που συνδέεται με γρανιτικό μαγματισμό, και απόθεση από εκπνοή, πιθανώς σχετιζόμενα με τον καρμπονατίτη και τα υδροθερμικά ρευστά (Zhongxin et al., 1992),έχουν προταθεί για το κοίτασμα Bayan Obo. Ωστόσο, η γένεση αυτού του κοιτάσματος εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο συζήτησης κυρίως λόγω των τεράστιων μεταμεταλλικών μαγματικών και υδροθερμικών τροποποιήσεων (Smith et al., 2015).

Επιπλέον, τα μεταλλευτικά σώματα στο Bayan Obo κοίτασμα έχουν πολύπλοκη γεωχρονολογία. Οι(Smith et al., 2016) ανέφεραν ότη ηλικία των ανθρακικών σχηματισμών

στο κοίτασμα Bayan Obo είναι περίπου 1230-1350 Ma (εκατομμύρια έτη) και περίπου 400-450 Ma με βάση το Sm-Nd ορυκτών ισοχρόνων και Th-Pb ορυκτών ισοχρόνων, αντίστοιχα. Και οι δύο περίοδοι έχουν επίσης προσδιοριστεί από τη μεταβολή των ισοτόπων U-Pb του ζirkονίου (Campbell et al., 2014).

Αυτό έχει στηρίξει ερμηνείες πολυβάθμιας μεταλλοφορίας, μεταμορφισμού και μετασωματικής αποτύπωσης των μεταλλευμάτων. Η διακύμανση των στοιχείων σύνθεσης στους διαφορετικούς τύπους καρμπονατίτη είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση της γένεσης της μεταλλοφορίας των REE. Οι συγκεντρώσεις REE στο κοίτασμα Bayan Obo διαφέρουν, επομένως, ανάλογα με τον τύπο του καρμπονατίτη. Για παράδειγμα, οι καρμπονατίτες ασβεστιτικού τύπου έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις REE σε σχέση με άλλες (Yang et al., 2019).

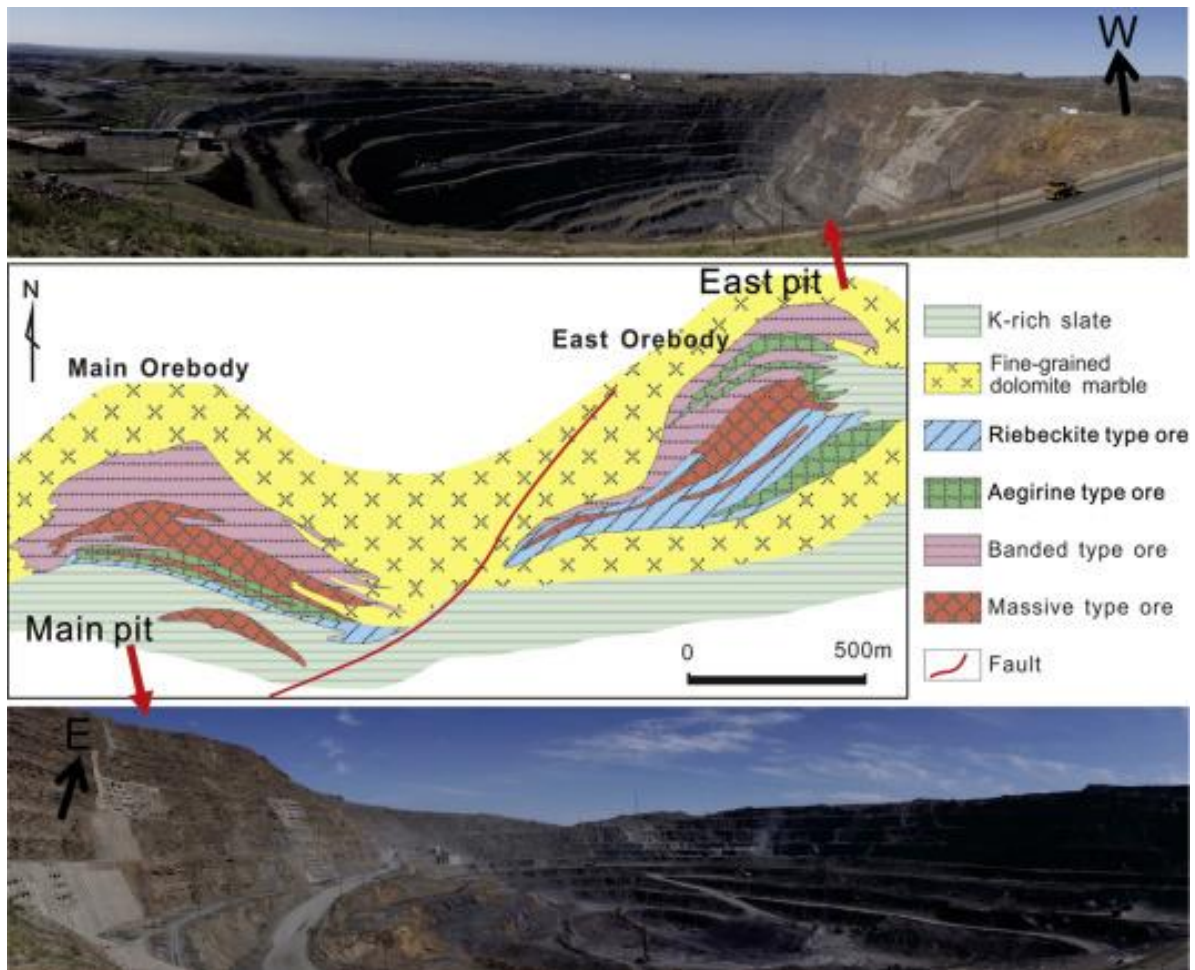
Το κοίτασμα Bayan Obo περιέχει αποθέματα ΑΠΕ (μη κοινά μεταλλεύματα) άνω των 57,4 εκατομμυρίων τόνων, αποθέματα νιόβιου (Nb) 2,16 εκατομμυρίων τόνων και αποθέματα σιδήρου (Fe) τουλάχιστον 1500 εκατομμυρίων τόνων (Fan et al., 2014). Αυτό το κοίτασμα είναι πλούσιο σε LREEs (ελαφριές σπάνιες γαίες) και αντιπροσωπεύουν το 97% του συνόλου των REEs του κοιτάσματος.

Στο κοίτασμα Bayan Obo, υπάρχουν τέσσερις τύποι ορυκτών REE και προσδιορίζονται με βάση τη σχέση τους με τις εμφανίσεις πετρωμάτων ή φλεβών. Ωστόσο, η γεωχρονολογία αυτών των μεταλλοφοριών έχει συζητηθεί έντονα λόγω των διαφορετικών αποτελεσμάτων των ηλικιών των μεταλλοφοριών που λαμβάνονται με διάφορες μεθόδους χρονολόγησης, όπως η U-Th-Pb, Sm-Nd, Rb-Sr, K-Ar, Ar-Ar, Re-Os και La-Ba. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν τρεις κύριες απόψεις σχετικά με τις ηλικίες μεταλλοφορίας: 1. Μεσοπροτεροζωική μεταλλοφορία (Fan et al., 2014), 2. πρώιμο-Παλαιοζωική μεταλλοφορία (Hu et al., 2009), και 3. μεταλλοφορία δύο σταδίων (Campbell et al., 2014).

Το κοίτασμα Bayan Obo αποτελείται περίπου από 162 ορυκτά μαζί με περισσότερα από 20 ορυκτά που περιέχουν REE και 15 ορυκτά νιόβιου. Το πρωτο-σχηματιζόμενο ορυκτό που περιέχει REE ήταν ο μοναζίτης (Ce) και στη συνέχεια επικαλύφθηκε από το μπαστνασίτη-(Ce). Στη συνέχεια, ο μπαστνασίτης επικαλύφθηκε και πάλι από διάφορα φθορανθρακικά Ca-REE, όπως ο παριζίτης (Smith et al., 2015). Επί του παρόντος, τρεις τύποι απατίτη και τέσσερις τύποι μοναζίτη έχουν εντοπιστεί στο κοίτασμα Bayan Obo.

Στο κοίτασμα Bayan Obo, η εξόρυξη ανοικτού λάκκου χρησιμοποιείται για την εξόρυξη των μεταλλευμάτων REE. Το κύριο σώμα μεταλλεύματος, το ανατολικό σώμα

μεταλλεύματος και το δυτικό Ore Body είναι οι τρεις κύριες μεταλλευτικές ζώνες σε αυτό το κοιτάσμα και εκμεταλλεύονται επί του παρόντος ενεργά (Kanazawa and Kamitani, 2006). Το 2005, η παραγωγή αυτού του κοιτάσματος ήταν 55.300 τόνοι REO, οι οποίοι αντιπροσώπευαν το 47% και το 45% της συνολικής παραγωγής REO στην Κίνα και στον κόσμο, αντίστοιχα (Wu, 2008).



Σχήμα 9. Γεωλογικός χάρτης των κύριων και ανατολικών μεταλλευτικών σωμάτων στο Bayan Obo. Τροποποιήθηκε σύμφωνα με το Ινστιτούτο Γεωχημείας της Κινεζικής Ακαδημίας Επιστημών (1988)(Fan et al., 2016).

2.2 Κοίτασμα Mountain Pass

Το κοιτάσμα Mountain Pass στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ είναι το δεύτερο μεγαλύτερο κοιτάσμα ΑΠΕ στον κόσμο, ανακαλύφθηκε το 1949 και οι εργασίες ξεκίνησαν το 1952 (Σχ. 10). Το εν λόγω κοιτάσμα βρίσκεται στην κεντρική έρημο Μοχάβε της Καλιφόρνιας που

απέχει 75 χιλιόμετρα δυτικά της εφοδιαστικής πλευράς (SSW) του Λας Βέγκας, Νεβάδα. Το Mountain Pass έχει ως κύριο υπόβαθρο Προτεροζωϊκά κρυσταλλικά πετρώματα (Yang et al., 2019).

Το μητρικό πέτρωμα αυτού του κοιτάσματος μεταλλευμάτων REE είναι ένας καρμπονατίτης Sulphide Queen, ο οποίος σχετίζεται με υπερποτασικά αλκαλικά πετρώματα που ποικίλλουν από σονκινίτη, μέσω του συνηίτη έως τον γρανίτη. Ως εκ τούτου, ο εν λόγω καρμπονατίτης θεωρείται ασυνήθιστος σε σύγκριση με άλλους (Castor, 2008).

Λόγω του ισάξιου εμπλουτισμού σε στρόντιο (Sr), βάριο (Ba) και LREEs σε αυτά τα πετρώματα, προηγούμενοι μελετητές θεωρούσαν ότι το μάγμα του καρμπονατίτη προήλθε από την ίδια πηγή με την υπερποτασική ακολουθία, τελικά προέρχεται είτε από μανδύα εμπλουτισμένο από μετασωμάτωση, είτε από παρείσφρηση υποβυθιζόμενων πετρωμάτων του φλοιού (Castor, 2008). Ωστόσο, η ηλικία των καρμπονατιτών στο κοίτασμα Mountain Pass αναφέρεται ως 1375 ± 5 Ma η οποία είναι κατά 25 Ma νεότερη από εκείνη των υπερποτασικών πετρωμάτων.

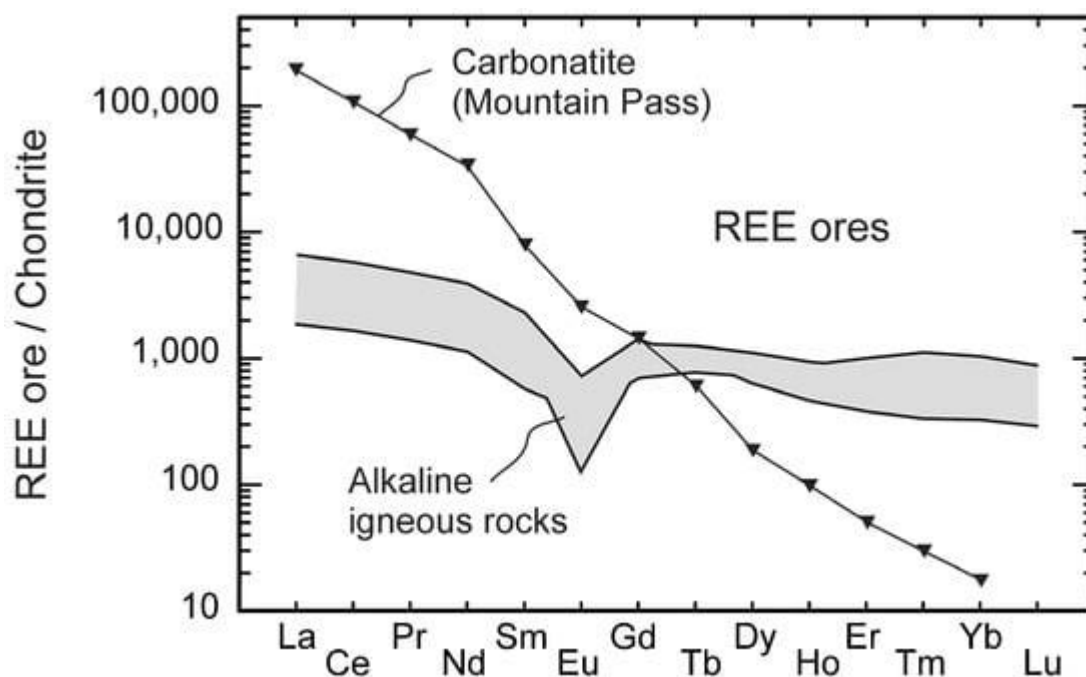


Σχήμα 10. Κοίτασμα Mountain Pass (<https://www.geologyforinvestors.com/mountain-pass-americas-once-and-future-rare-earth-king/>)

Επομένως, αυτή η προφανής διαφορά ηλικίας δεν είναι συμβατή με την παραπάνω υπόθεση ότι οι καρμπονατίτες και τα υπερποτασικά πετρώματα έχουν προέλθει από το ίδιο μητρικό μάγμα που έλιωσε ταυτόχρονα.

Κατά συνέπεια, η πετρογένεση του καρμπονατίτη στο κοίτασμα Mountain Pass εξακολουθεί να συζητείται έντονα (Haxel, 2005). Επιπλέον, οι καρμπονατιτικές φλέβες και οι φλέβες φθορίτη περιβάλλονται από μια ζώνη φενίτη, η οποία θεωρείται ως αλλοίωση που επήλθε από αλκαλική μετασωμάτωση στην επαφή του διεισδυτικού συμπλέγματος του καρμπονατίτη (Smith et al., 2016) (Σχ. 11).

Ο μπαστνασίτης-(Ce) είναι το κυριότερο ορυκτό REE που βρίσκεται στο Mountain Pass και ο παριζίτης-(Ce) και ο μοναζίτης-(Ce) είναι παρόντα ως δευτερεύοντα REE ορυκτά (Smith et al., 2016). Το εν λόγω κοίτασμα έχει περιεκτικότητα μεταλλεύματος 8,5% σε REO,



Σχήμα 11.Κοίτασμα REE που φιλοξενείται σε έναν καρμπονατίτη (MountainPass) (Dostal 2017).

ιδιαίτερα με υψηλό εμπλουτισμό σε LREE. Επιπλέον, υπάρχει υψηλός εμπλουτισμός σε Ba, σε αντίθεση με το Nb και το P όπου είναι εξαντλημένα(Castor, 2008).

Από τη δεκαετία του 1960 έως τα μέσα της δεκαετίας του 1990, το εν λόγω κοίτασμα ήταν γνωστό ως η μεγαλύτερη πηγή LREE στον κόσμο, καθώς είναι σημαντικά εμπλουτισμένο με LREEs παρά την εξάντληση του Nd. Λόγω της διαρροής του αγωγού λυμάτων στο περιβάλλον, οι εργασίες ανεστάλησαν το 1998, και κατά συνέπεια, οι

εξορυκτικές εργασίες και η παραγωγή ΑΠΕ διακόπηκαν το 2002 (Koltun and Tharumarajah, 2014).

Δεδομένου ότι το κοιτάσμα έχει τη δυνατότητα παραγωγής περίπου 19 χιλιάδων τόνων REO ετησίως, η Molycorp απέκτησε το εν λόγω κοιτάσμα το 2008 και στη συνέχεια επαναλειτούργησε το 2012. Ωστόσο, λόγω της πτώχευσης της Molycorp και των χαμηλών τιμών των REEs στην Κίνα, οι εργασίες τερματίστηκαν και πάλι το 2015. Παρ' όλα αυτά, λόγω των συνεχιζόμενων εμπορικών διαφορών μεταξύ των ΗΠΑ και της Κίνας, η εξόρυξη σπάνιων γαιών επανεξετάστηκαν και θα ξεκινήσουν εκ νέου μέχρι το τέλος του 2020 για την εξόρυξη συμπτυκνωμάτων και οξειδίων ΑΠΕ, όπως La, Ce, Nd και Y (Dushyantha et al., 2020).

2.3.Κοίτασμα Mount Weld

Το κοιτάσμα Mount Weld στη Δυτική Αυστραλία θεωρείται ότι είναι ένα από τα πλουσιότερα κοιτάσματα ΑΠΕ στον κόσμο και βρίσκεται σε μια περιοχή λατερίτη πάχους 70-130m πάνω από ένα αλκαλικό σύμπλεγμα καρμπονατίτη (Jaireth et al., 2014).

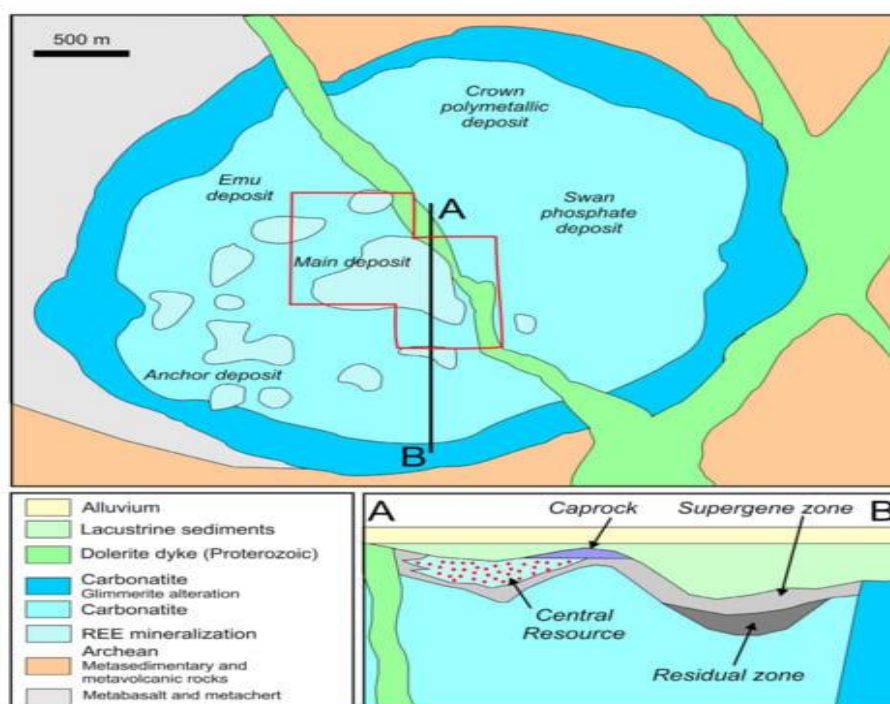
Επιπλέον, υπάρχουν σημαντικές συγκεντρώσεις REEs στα λιμναία ιζήματα τα οποία αναπτύσσονται στο λατεριτικό προφίλ. Εκτός από REE πόρους, το κοιτάσμα αυτό παρέχει σημαντικές ποσότητες σε Nb, Ta, Zr και φωσφορικά άλατα (Smith et al., 2016). Αυτή η διείδυση καρμπονατίτη σχετίζεται με μια Αρχαιοζωϊκή, ηφαιστειο-ιζηματογενή ακολουθία εντός της τεκτονικής ζώνης του Laverton, που περιορίζεται από ρήγματα και μεταμορφώνεται κάτω από πρασινοσχιστόλιθους (Σχ. 12).

Η ηλικία της πρωτογενούς διείδυσης καρμπονατίτη αναφέρεται ως 2080-2100 Ma, ενώ η ηλικία του λατεριτικού προφίλ είναι άγνωστη. Ωστόσο, έχει καταγραφεί ότι τα λιμναία ιζήματα τα οποία υπερκαλύπτουν το λατεριτικό προφίλ ανήκουν στο τέλος της Κρητιδικής περιόδου έως τις αρχές του Καινοζωϊκού. Το κοιτάσμα Mount Weld αποτελείται από παλαιοπροτεροζωϊκή αλκαλική μαγματική επαρχία που περιλαμβάνει κιμπερλίτες και άλλους καρμπονατίτες (Willett et al., 1986).

Ο λατεριτικός ρεγκόλιθος θεωρείται ο ξενιστής των κύριων οικονομικών πόρων ΑΠΕ. Η μακροχρόνια έκπλυση και επαναπόθεση των REEs από τα υπόγεια ύδατα κατά τη διάρκεια του Μεσοζωϊκού και του Καινοζωϊκού έχει συμβάλει σημαντικά στον εμπλουτισμό του κοιτάσματος αυτού σε ΑΠΕ και έτσι αποτέλεσε οικονομικό πόρο (Smith et al., 2016).

Το υπόβαθρο του καρμπονατίτη αποτελείται από ορυκτά REE, όπως απατίτη, μοναζίτη (Ce) και συνχυσίτη, ενώ το λατεριτικό προφίλ περιέχει νεοσχηματισμένο απατίτη και μοναζίτη-(Ce), γκογιαζίτη, γκορτσιζίτη και φλωρενσίτη-(Ce), τα οποία σχηματίστηκαν από την αποσάθρωση και την επαναπόθεση καρμπονατίτη και άλλων ορυκτών REE.

Επιπλέον, ορισμένα τμήματα του κοιτάσματος περιέχουν διακριτά ξενοτρίμματα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σημαντικών συγκεντρώσεων HREE (περίπου 3% των βαρέων REO) στο κοίτασμα (Jaireth et al., 2014). Το εν λόγω κοίτασμα έχει τη δυνατότητα παραγωγής περισσότερων από 26 χιλιάδων τόνων REO ετησίως για περισσότερα από 25 χρόνια.



Σχήμα 12. Απλοποιημένος, σχηματικός χάρτης και διατομή του κοιτάσματος REE Mount Weld (Cook et al., 2023).

Το όρος Weld αποτελείται από τέσσερα κοιτάσματα, και συγκεκριμένα από το κεντρικό κοίτασμα λανθανίδων (ένα από τα υψηλότερης περιεκτικότητας κοιτάσματα REE στον κόσμο), Duncan, Crown και Swan (MarketScreener, 2015).

2.4.Αποθέσεις αργίλου προσρόφησης ιόντων στη Νότια Κίνα

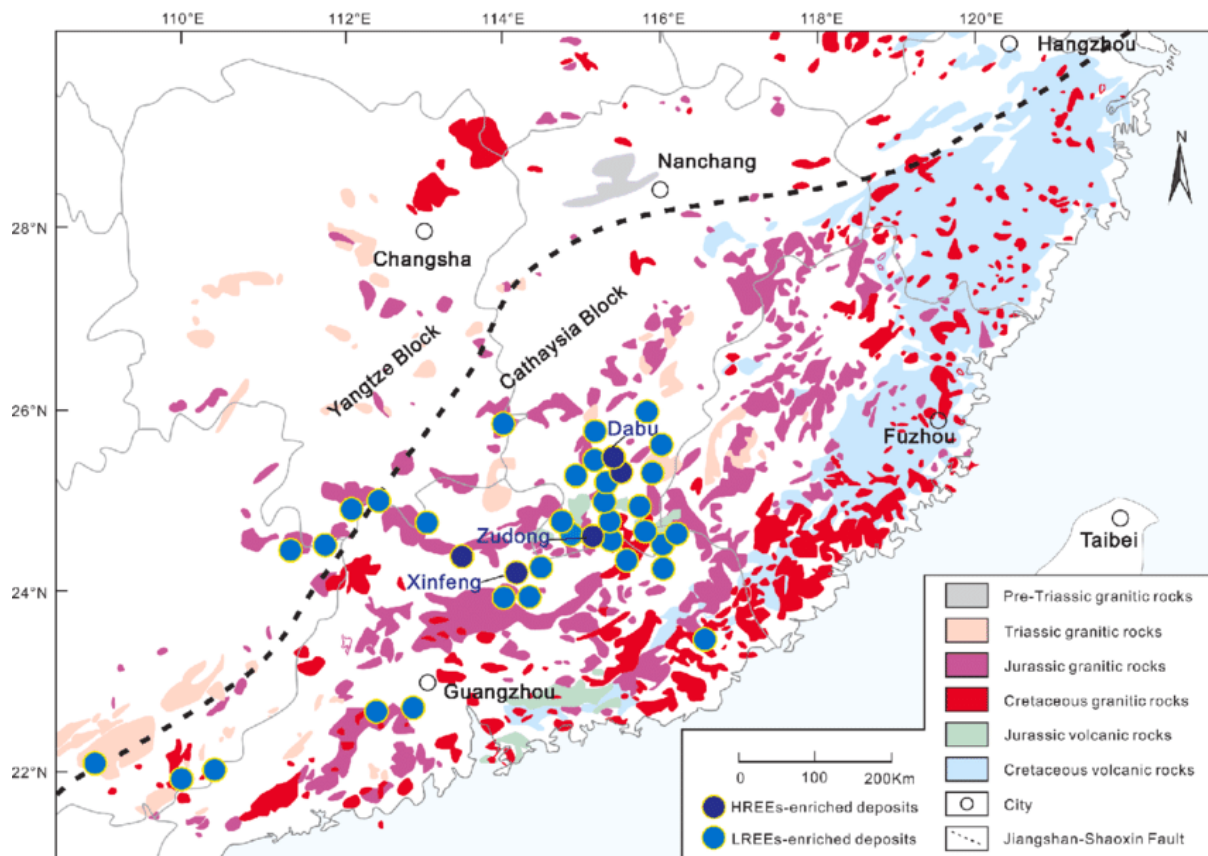
Τα κοιτάσματα προσρόφησης ιόντων είναι ένας άλλος τύπος μοναδικών κοιτασμάτων RE που συνήθως απαντώνται στη Νότια Κίνα ως αποθέσεις εκβολής αποσαθρωμένου φλοιού με εμπλουτισμό HREE(Li and Yang, n.d.).

Δεδομένου ότι απαιτούνται μοναδικές γεωλογικές συνθήκες για τον σχηματισμό κοιτασμάτων προσρόφησης ιόντων REE, τα κοιτάσματα αυτά απαντώνται μόνο σε ορισμένα τμήματα της νοτιοανατολικής Ασίας μέχρι σήμερα, εκτός από τα κοιτάσματα στη Νότια Κίνα (Takeda and Okabe, 2014) (Σχ. 13).

Τα εν λόγω κοιτάσματα ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά το 1970 στο Ganzhou, (Κίνα). Αυτοί οι άργιλοι περιέχουν 0,02 - 1% REO (Πίν. 4) και αντιπροσωπεύουν το 2,9% των συνολικών αποθεμάτων σπάνιων γαιών της Κίνας (Su, 2009). Ως εκ τούτου, το 26% της συνολικής παραγωγής ΑΠΕ της Κίνας προήλθε από αυτά τα κοιτάσματα κατά την περίοδο 1988-2008, και από το 2009, έχει φτάσει μέχρι και το 35%. Αυτά τα αργιλικά κοιτάσματα σχηματίζονται μέσω μιας διαδικασίας έκπλυσης REE από γρανίτη, γρανιτικό πορφυρίτη ή ακόμη και γενέσιο από τα υπόγεια ύδατα, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας.

Κατά τη διάρκεια των διαδικασιών διεύθυνσης και μετανάστευσης, τα παραγόμενα ιόντα REE προσροφώνται ασθενώς στην επιφάνεια του πυκνού αργιλικού στρώματος που αναπτύσσεται πάνω από το βραχώδες υπόβαθρο του γρανίτη(Gosen et al., 2014). Ορισμένα από τα προσροφημένα REE μπορούν εύκολα να εξαχθούν από την άργιλο με ιοντο-ανταλλαγή (Wall, 2014).

Ως εκ τούτου, η εξόρυξη των REEs από αυτά τα κοιτάσματα αργίλου είναι οικονομικά βιώσιμη λόγω της εύκολης εκχύλισης, παρά τις χαμηλές συγκεντρώσεις τους. Επιπλέον, τα ραδιενεργά στοιχεία στα κοιτάσματα αργίλου εξαντλούνται μακριά κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης, με αποτέλεσμα οι δυσμενείς επιπτώσεις των ραδιενεργών ρύπων σε αυτά τα κοιτάσματα να ελαχιστοποιούνται.



Σχήμα 13.Γεωλογικός χάρτης της Νότιας Κίνας που δείχνει τις κατανομές των κοιτασμάτων ιοντικής προσρόφησης μεσαίας και μεγάλης κλίμακας.(Zhao et al., 2022)

Πίνακας 4 REO% στα κοιτάσματα αργίλου Bayan Obo, Mountain Pass και προσρόφησης ιόντων(Krishnamurthy and Gupta, 2015).

Ore	BayanObo		MountainPass		Ionabsorptionclays				
REOs	Bastnaesite	Monazite	Basnasite	*SiteA	*SiteB	*SiteC	*SiteD	*SiteE	*SiteF
La ₂ O ₃	27	23.4	33.2	2.1	20	8.5	29.8	27.4	13.1
CeO ₃	50	45.7	49.1	12.8	1.3	1.1	7.2	3.1	1.3
Pr ₆ O ₁₁	5	4.2	4.3	1.1	5.5	1.9	7.4	5.8	4.9
Nd ₂ O ₃	15	15.7	12	5.1	26	7.4	30.2	18.7	13.4
Sm ₂ O ₃	1.1	3.1	0.8	3.2	4.5	2.6	6.3	4.3	4
Eu ₂ O ₃	0.2	0.1	0.1	<0.3	1.1	0.2	0.5	<0.3	0.2
Y ₂ O ₃	0.3	3.1	0.1	62.9	25.9	49.9	10.1	26.4	41.7
Gd ₂ O ₃	0.4	2	0.2	5.7	4.5	6.8	4.2	4.4	5.1
Tb ₂ O ₃	Trace	0.1	0.02	1.1	0.6	1.4	0.5	0.7	1.2
Dy ₂ O ₃	Trace	1	0.03	7.5	4.1	8.6	1.8	4	7.1
Ho ₂ O ₃	Trace	0.1	<0.01	1.6	<0.3	1.4	0.3	0.5	1.1
Er ₂ O ₃	1	0.5	<0.01	4.3	2.2	4.2	0.9	2.3	3.1
Tm ₂ O ₃	Trace	0.5	<0.01	0.6	<0.3	1.2	0.1	0.3	1.5
Yb ₂ O ₃	Trace	0.5	<0.01	3.3	1.4	4.1	0.6	2	2
Lu ₂ O ₃	Trace	0.1	<0.01	0.5	<0.3	0.7	0.1	<0.3	0.5

2.5. Άλλα κοιτάσματα REE

Εκτός από τα προαναφερθέντα κοιτάσματα ΑΠΕ, υπάρχουν πολλά άλλα κοιτάσματα τα οποία εξορύσσονται σήμερα ή έχουν πιθανές οικονομικές συγκεντρώσεις. Το κοιτάσμα Lovozero στη χερσόνησο Κόλα στη Ρωσία θεωρείται το μεγαλύτερο στρωματόμορφο κοιτάσμα στον κόσμο που συνδέεται με διείσδυση συηνίτη και οι εργασίες εξόρυξης ξεκίνησαν από το 1951 για Nb και REEs (Wall, 2014). Ωστόσο, το υπόγειο ορυχείο στο Karnasurt είναι το μοναδικό ενεργό ορυχείο στο κοιτάσμα, το οποίο λειτουργεί σήμερα από την Lovozerskiy Gok (Smith et al., 2016). Η μεταλλοφορία REE του κοιτάσματος Lovozero κυριαρχείται από λοπαρίτη-(Ce) μαζί με ορυκτά REE (Kogarko et al., 2002).

Ένα άλλο κοιτάσμα ΑΠΕ που βρίσκεται σήμερα στο στάδιο της παραγωγής είναι το Maoniuping στο ανατολικό οροπέδιο του Θιβέτ. Είναι το δεύτερο μεγαλύτερο κοιτάσμα REE που σχετίζεται με καρμπονατίτη στην Κίνα. Αυτό το κοιτάσμα φιλοξενείται από ένα σύμπλεγμα καρμπονατίτη-συηνίτη που αποτελείται από δύο τμήματα ,συγκεκριμένα τα Guangtoushan και Dagudao (Zheng and Liu, 2019).

Αυτό το σύμπλεγμα καρμπονατίτη-συηνίτη χρονολογείται στο Καινοζωικό, στη ζώνη REE Mianning-Dechang(MD). Η ηπειρωτική σύγκρουση Ινδίας-Ασίας, πριν από 65-26 Ma, οδήγησε σε αυτή τη ζώνη MD REE, η οποία σχηματίστηκε από μαγματισμό κατά μήκος της, με στρεπτικές και διατμητικές παραμορφώσεις (Hou et al., 2006). Αυτό το κοιτάσματοςχηματίστηκε πριν από περίπου 25 Ma μέσω τήξης του υποηπειρωτικού λιθοσφαιρικού μανδύα που είχε υποστεί μετασώματωση από υψηλές ροές ρευστών πλούσιων σε REE και CO₂ που προέρχονται από υποβυθιζόμενα θαλάσσια ιζήματα (Hou et al., 2015).

Τα συνολικά εκτιμώμενα αποθέματα του κοιτάσματος Maoniuping είναι 3,17 εκατομμύρια τόνοι και είναι τυπικά εμπλουτισμένο σε LREEs (Zheng and Liu, 2019). Άλλο ένα ακόμη κοιτάσμα, είναι αυτό της λίμνης Weishan που βρίσκεται στο Shandong της Κίνας, διαθέτει REE που συνδέονται με καρμπονατίτη και βρίσκεται υπό εξόρυξη. Τα συνολικά αποθέματα REEs σε αυτό το κοιτάσμα εκτιμάται ότι είναι περίπου 2,55 εκατομμύρια τόνους με μέση περιεκτικότητα 3,13% REOs. Τα κύρια ορυκτά που περιέχουν REE σε αυτό το κοιτάσμα είναι ο μπαστνασίτης και ο παρισίτης μαζί με διάφορα συναφή ορυκτά, όπως ο βαρύτης, ο ασβεστίτης, ο χαλαζίας και ο φθορίτης (Li and Yang, n.d.).

Εκτός από τα κοιτάσματα που βρίσκονται σε παραγωγή, έχουν εντοπιστεί μέχρι σήμερα πολλά κοιτάσματα με οικονομικές συγκεντρώσεις ΑΠΕ. Ωστόσο, ενώ τα περισσότερα από αυτά βρίσκονται στο στάδιο της μελέτης σκοπιμότητας, άλλα παραμένουν είτε υπό διερεύνηση είτε ανέγγιχτα. Στο πλαίσιο αυτό, ανήκει το Bear Lodge στη Νότια

Ντακότα των ΗΠΑ (ένα κοιτάσμα που συνδέεται με ένα σύμπλεγμα καρμπονατίτη με 18 εκατομμύρια εκτιμώμενους τόνους ΑΠΕ).

Είναι ένα κοιτάσμα, το οποίο έχει προσελκύσει την προσοχή της Αμερικανικής κυβέρνησης λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε REEs. Ωστόσο, το εν λόγω κοιτάσμα δεν έχει ακόμη εξορυχθεί λόγω ρυθμιστικών καθυστερήσεων, παρά την ολοκλήρωση της περιβαλλοντικής αξιολόγησης και των ερευνητικών δραστηριοτήτων (Borzykowski, 2019).

Η απόθεση στο Bear Lodge σχηματίστηκε από μάγμα προερχόμενο από τον υποηπειρωτικό λιθοσφαιρικό μανδύα και τροποποιήθηκε από την μετασωμάτωση που σχετίζεται με υποβύθιση. Λόγω της αποσάθρωσης, το κοιτάσμα αυτό έχει οξειδωθεί σε βάθος μεταξύ 120 και 180 m. Το εν λόγω κοιτάσμα είναι εμπλουτισμένο σε LREEs, ωστόσο η κατανομή των REEs διαφέρουν ανάλογα με την παραγένεση.

Επίσης, το σύμπλεγμα Araxá στην επαρχία Paranaíba, στη νότια Βραζιλία είναι γνωστό για την τεράστια παραγωγή Nb για την παγκόσμια αγορά. Αυτή η REE μεταλλοφορία συνδέεται με διείδυση καρμπονατίτη και είναι εμπλουτισμένη κυρίως με LREEs. Το κυριότερο ορυκτό REE που απαντάται στο εν λόγω κοιτάσμα είναι μοναζίτης και υπάρχουν δευτερεύοντα ορυκτά, όπως ο μπουρμπανκίτης, ο καρβοκερναίτης, ο ανκυλίτης και ο χουανγκόιτης (Traversa et al., 2001).

Επιπλέον, το κοιτάσμα Kvanefjeld στη νότια Γροιλανδία είναι διάσημο για τα πολλαπλά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων των REEs. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις του 2011, αυτό το κοιτάσμα διαθέτει περίπου 6,6 εκατομμύρια τόνους REOs, από τους οποίους περίπου 0,25 εκατομμύρια τόνοι είναι βαριά REOs (Zhou et al., 2016).

Το Zandkopsdrift κοιτάσμα στη Νότια Αφρική περιέχει επίσης περίπου 0,79 εκατομμύρια τόνους REOs, σύμφωνα με τις εκτιμήσεις των αποθεμάτων του 2014. Προκαταρκτικές μελέτες σκοπιμότητας το 2015 αποκάλυψαν ότι η εξόρυξη REE είναι τεχνικά εφικτή και οικονομικά βιώσιμη (Zhou et al., 2016).

2.6 ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ REE ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

2.6.1 Σπάνιες Γαίες σε λατερίτες και βωξίτες

Η Ελλάδα αποτελεί τη μοναδική χώρα στην Ευρωπαϊκή Ένωση που κατέχει εκτενείς, αλλά χαμηλής ποιότητας λατερίτες νικελίου. Οι ελληνικοί λατερίτες ξεχωρίζουν διότι είναι μοναδικοί παγκοσμίως, προέρχονται από ιζηματογένεση και προκύπτουν από τη μεταφορά και ιζηματογένεση υλικών που προέρχονται από λατερίτες.

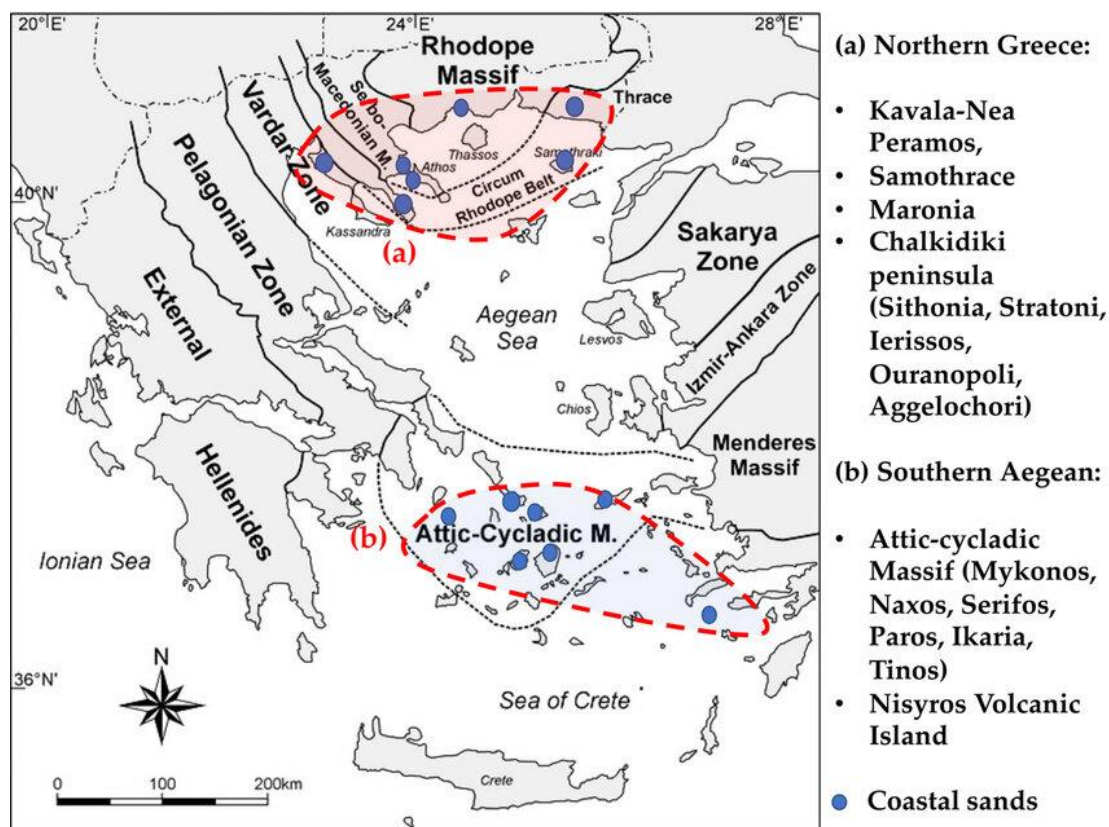
Οι λατερίτες αυτοί δημιουργήθηκαν μετά την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων, είτε σε καρστικούς ασβεστόλιθους της περιόδου Τριαδικού - Ιουρασικού, είτε σε οφιολιθικά πετρώματα (Eliopoulos and Economou-Eliopoulos, 2000). Η μεταφορά και επαναπόθεση του λατεριτικού μεταλλεύματος έχει τεκμηριωθεί από την ύπαρξη συσσωματώματος, το οποίο αποτελείται κυρίως από στρογγυλεμένους-επιμήκεις σαπρολίτες και πυριτιωμένο σαπρολίτη.

Η μετα-ιζηματογενής ανακατανομή των μετάλλων έχει οδηγήσει σε μεταβολές στην ορυκτολογική σύσταση των λατεριτών, όπως επιβεβαιώνεται με την παρουσία ασβολάνων και ζωνών πλούσιων σε Mn, Co, Ni στα κατώτερα τμήματα του Αγίου Ιωάννη (Νησί). Το Νησί διακρίνεται τόσο για την παρουσία νικελίου όσο και για τους βωξιτικούς λατερίτες με εξαιρετικά υψηλές τιμές, φτάνοντας έως και 6440 ppm ΣREE, σε συνδυασμό με εμπλουτισμό σε Mn, Ni και Co εντός του κατώτερου τμήματος του λατερίτη και του ασβεστόλιθου του κοιτάσματος Νησί. Αυτός ο εμπλουτισμός τόσο σε ελαφρά όσο και σε βαρέα REE, μαζί με την παρουσία αυτογενών ορυκτών REE μπαστνασίτη, υδροξυλοκαρβονικών-(Nd) και υδροξυλοκαρβονικού-(La), συμπίπτει με την κίνηση συγκέντρωσης REE στον ασβεστόλιθο του πόδα, όπως παρατηρείται σε πολλά καρστικά βωξιτικά κοιτάσματα με αυτογενή ορυκτά REE (Maksimovic and Pantó, 1991).

Ένα άλλο σημαντικό κοιτάσμα λατερίτη στην Ελλάδα βρίσκεται στη Λοκρίδα (Μαρμέικο). Το κοιτάσμα φιλοξενείται σε ασβεστόλιθο του ανώτερου Ιουρασικού - κατώτερου Κρητιδικού και περιλαμβάνει μπαστνασίτη και μοναζίτη ως ορυκτά που περιέχουν Σπάνιες Γαίες. Μεταξύ των βασικών παραγόντων που επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε REEs στους λατερίτες είναι η σύνθεση της πηγής του ορυκτού υλικού, το μέγεθος των ορυκτών σωμάτων, η απόσταση μεταφοράς, καθώς και οι συνθήκες pH και Eh (Eliopoulos and Economou-Eliopoulos, 2000).

Η γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας περιλαμβάνει μεγάλα κοιτάσματα βωξίτη στα βουνά Παρνασσός, Ελικώνας, Καλλίδρομων και Οίτη της Ελλάδας και ανήκει στη Μεσογειακή καρστική ζώνη βωξίτη. Αυτά τα κοιτάσματα φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα διαφορετικών ηλικιών. Μπορούν να διακριθούν τρεις ορίζοντες βωξίτη, B1, B2 και B3 (από τον παλαιότερο προς τον νεότερο), οι οποίοι εναλλάσσονται με ασβεστόλιθους μέσα σε μια ακολουθία από άνω Ιουρασικό έως μέσο Κρητιδικό του Παρνασσού-Γκιώνας. Οι εμφανίσεις βωξίτη που φιλοξενούνται σε ασβεστόλιθους του Άνω Ηωκαίνου είναι γνωστές στις περιοχές της Ναυπάκτου, της Σμύρνης και της Πύλου στη δυτική Ελλάδα (Σχ. 14).

Το τυπικό μετάλλευμα βωξίτη χαρακτηρίζεται από κλαστικές δομές με σκούρο κόκκινο έως ερυθρό-καφέ χρώμα. Ωστόσο, περίπου το 30% του όγκου των βωξιτών παρουσιάζει κίτρινες και γκρίζες έως υπόλευκες αποχρώσεις και συνδέονται με ρήγματα κατεύθυνσης Α-Δ (Papadopoulos et al., 2019).



Σχήμα 14. Γεωγραφικοί τόποι της Ελλάδας που περιέχουν REEs (Papadopoulos et al., 2019).

Τα ορυκτά που περιέχονται στους βωξίτες αποτελούνται κυρίως από πολυμορφήματα AlOOH βοημίτη και διάσπορου με μικρότερες ποσότητες γκιμπσίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), γκαιτίτη ή/και αιματίτη και ρουτίλιο. Ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο πυρίτης είναι συνηθισμένα ορυκτά στις επωθήσεις και τα ρήγματα, ενώ ο χαμοσίτης, ο χαλαζίας και το ζirkόνιο εμφανίζονται σε μικρότερες ποσότητες σε διάφορα μέρη των κοιτασμάτων. Τα δείγματα μεταλλευμάτων βωξίτη διαφέρουν σημαντικά στη σύνθεση των ιχνοστοιχείων τους, ειδικά όσον αφορά την περιεκτικότητα σε LREEs.

Έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στα κοιτάσματα βωξίτη στο βουνό Παρνασσός, ειδικότερα στα κοιτάσματα του μεσαίου και ανώτερου βωξιτικού ορίζοντα. Για παράδειγμα, συλλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα βωξίτη από το Προσόρεμα, τα οποία παρουσιάζουν εναλλασσόμενα στρώματα πηλολιθικής και λεπτόκοκκης δομής, καθώς και από την περιοχή της Φρούσιας με πάχος ορίζοντα που φτάνει τα 4 έως 7 μέτρα.

Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των Σπάνιων Γαιών είναι 2.270 ppm (Laskou and Economidou-Eliopoulos, 2007). Σημαντικές τιμές σε REEs, όπως La, Nd και Y, έχουν παρατηρηθεί σε μαύρους φλοιούς κοντά στον ορίζοντα B2 του κοιτάσματος Παρνασσού-Γκιώνας. Επιπλέον, οι υψηλότερες περιεκτικότητες είτε σε LREEs είτε σε HREEs παρατηρούνται σε γκρίζα ή κόκκινα δείγματα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 , υψηλότερες τιμές Loss on Ignition (LOI) και υψηλότερη συγκέντρωση σε MnO στα δείγματα κάθε προφίλ. Σύμφωνα με τον Vlasov (1966), τα στοιχεία των Σπάνιων Γαιών συσσωρεύονται μαζί με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου.

2.6.2. REEs σε γρανίτες και γρανιτικούς πηγματίτες

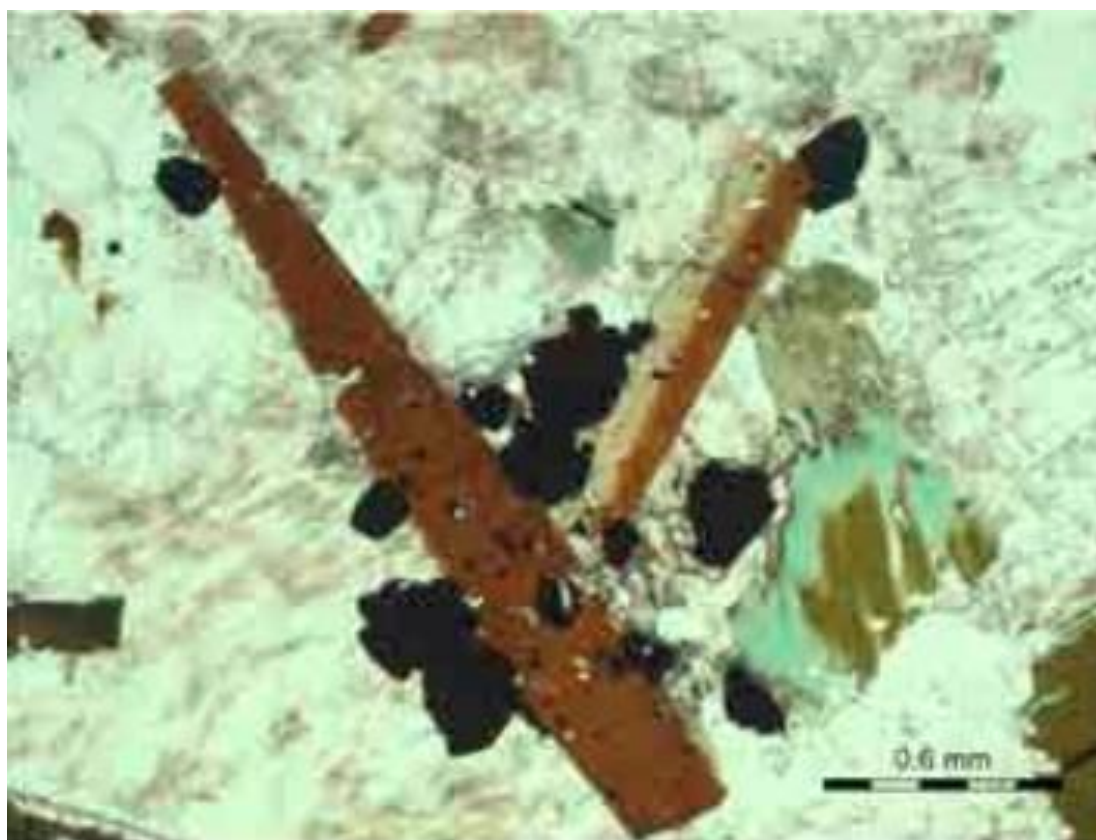
Αυτός ο τύπος μεταλλοφορίας απαντάται σε αρκετές διεισδύσεις γρανίτη στην Ελλάδα με σημαντικότερο τον γρανίτη της Σαμοθράκης. Η περιοχή ενδιαφέροντος καλύπτει το ΝΔ τμήμα του νησιού που αποτελείται από αλλοιωμένα ηφαιστειακά πετρώματα τραχειτικού και δακτιτικού τύπου με πορφυριτικό ιστό. Τα ορυκτά που περιέχουν REE είναι ο αλλανίτης, ο τιτανίτης και το ζirkόνιο. Ο αλλανίτης εμφανίζεται ως επιμήκης κρύσταλλος στη μάζα του πετρώματος, με μήκος το οποίο φθάνει το 1mm, ενώ το μέσο μέγεθος κυμαίνεται από 0,4 mm έως 0,5 mm.

Χημική ανάλυση των κρυστάλλων του αλλανίτη (Σχ. 15) έδειξε αυξημένη περιεκτικότητα σε δημήτριο (Ce) και άλλα στοιχεία της ομάδας των σπάνιων γαιών (La, Nd).

Το ποσοστό των σπάνιων γαιών στοιχείων στους κρυστάλλους αλλανίτη μπορεί να φθάσει ακόμη και το 20%.

Εξαιρετικά παραμορφωμένα και μεταμορφωμένα πετρώματα του διαμελισμένου οφιολιθικού συμπλέγματος της περιοχής της Άνω Βυρσίνης, στην Ανατολική Ροδόπη, φιλοξενούν ορυκτά REE, όπως ο αλλανίτης, ο μοναζίτης, το ζιρκόνιο, το ξενότιμο, ο τιτανίτης και ο απατίτης. Αυτοί οι τύποι πετρωμάτων φιλοξενούνται σε διατμητικές ζώνες και χαρακτηρίζονται ως υπερμυλωνίτες και υπερκατακλασίτες. Το πάχος τους φτάνει τα 10m και ακολουθούν την κλίση και την διεύθυνση του υπερβασικού σώματος. Ο σχηματισμός τους σχετίζεται με θραυστική κίνηση των οφιολιθικών πετρωμάτων που καταλαμβάνουν μια έκταση 95 τετραγωνικών χιλιομέτρων.

Οι κρύσταλλοι του ξενότιμου περιέχουν REO (Y, Nd, Sm, Tb Dy, Y) έως 59,23% ενώ οι κρύσταλλοι του μοναζίτη (La, Ce, Nd, Sm) μέχρι και 56,64%. Όλα αυτά τα στοιχεία αποτελούν ενθαρρυντικές ενδείξεις για την αξιοποίηση των σπάνιων γαιών στην Ελλάδα, αλλά απαιτούνται περαιτέρω έρευνες για να διαπιστωθεί η οικονομική βιωσιμότητά τους.



Σχήμα 15. Κρύσταλλοι αλλανίτη από τον Κ-γρανοδιορίτη της Σαμοθράκης (Eliopoulos et al., 2014)

Παράλληλα, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα περιβαλλοντικά ζητήματα και τις ενδεχόμενες διεκδικήσεις σε σχέση με την χρήση της ακτής και τη γειτονική Τουρκία. Επίσης, υψηλές συγκεντρώσεις θορίου και άλλων ραδιενεργών στοιχείων απαιτούν προσεκτική αξιολόγηση (Μέλφος και Βουδούρης 2020).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Η εξαγωγή των σπάνιων γαιών από ορυκτά, ο διαχωρισμός και η επεξεργασία τους προς την παραγωγή καθαρών οξειδίων και τελικών μετάλλων είναι μια πολύπλοκη και απαιτητική διαδικασία που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα ακόμα και σήμερα. Για αυτόν τον λόγο, σε αυτό το τμήμα θα αναλυθεί λεπτομερώς ο τρόπος με τον οποίο τα κράματα, τα οξείδια ή ακόμα και τα ίδια τα στοιχεία των σπάνιων γαιών επεξεργάζονται και προετοιμάζονται για να διατεθούν στην αγορά και να χρησιμοποιηθούν σε νέες ή υπάρχουσες τεχνολογίες.

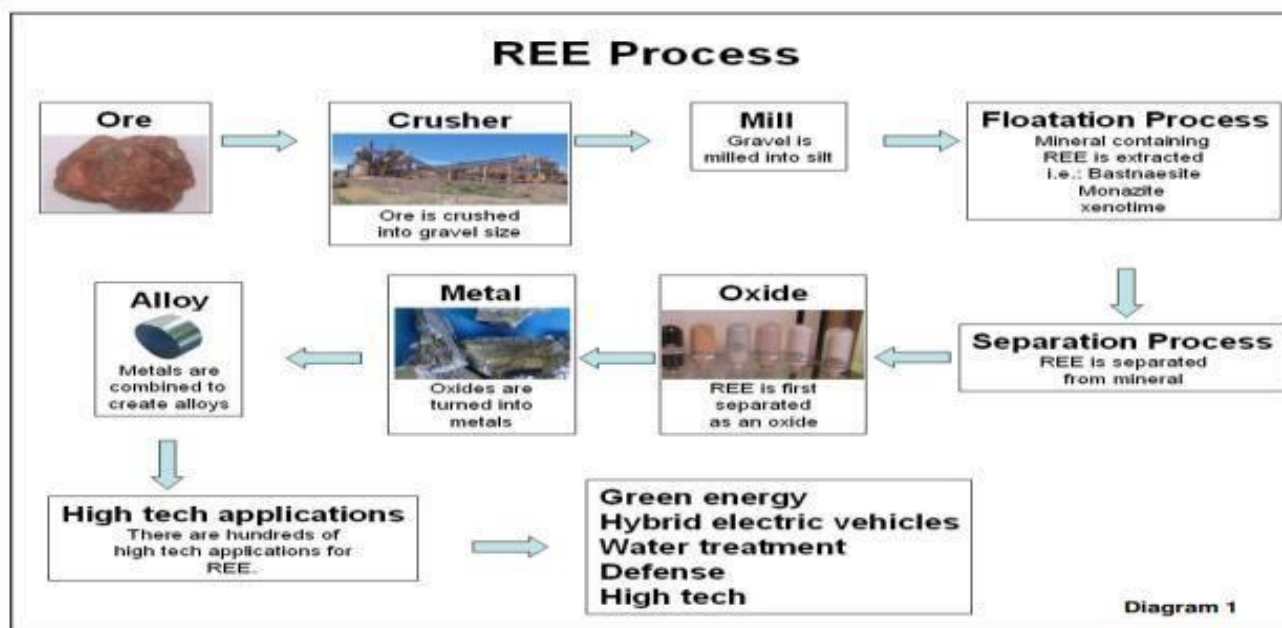
3.1. Εξόρυξη και επιλογή ωφέλιμων πετρωμάτων

Η διαδικασία εξόρυξης των σπάνιων γαιών είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και δαπανηρή (Σχ. 16). Αρχικά, το μέταλλευμα που περιέχει τα επιθυμητά μέταλλα εξάγεται από το έδαφος μέσω συνηθισμένων μεθόδων εξόρυξης. Στη συνέχεια, απαιτείται η διαλογή του επιθυμητού μετάλλου από το μέταλλευμα, το οποίο συνήθως περιέχει πολλά άλλα ορυκτά με μικρή αξία.

Η διαδικασία περιλαμβάνει τη θραύση του μεταλλεύματος σε μικρά κομμάτια και στη συνέχεια την άλεση σε μύλο. Αφού το μέταλλευμα έρθει σε λεπτή μορφή, τα διάφορα ορυκτά διαχωρίζονται μεταξύ τους. Η επεξεργασία περιλαμβάνει την ανάκτηση του επιθυμητού μετάλλου από τα υπόλοιπα ορυκτά με την τεχνική της επίπλευσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας δημιουργούνται φυσαλίδες, οι οποίες ανεβαίνουν στην επιφάνεια του υγρού, με το επιθυμητό μέταλλευμα κολλημένο πάνω τους.

Το μέταλλευμα αυτό περιέχει τα στοιχεία των σπάνιων γαιών, τα οποία πρέπει να διαχωριστούν περαιτέρω στις αντίστοιχες καθαρές τους μορφές σε μια μονάδα διαχωρισμού, χρησιμοποιώντας οξύ και διάφορα βήματα διαχωρισμού με εκχύλιση διαλυτών. Κάθε στοιχείο έχει τα δικά του μοναδικά βήματα εξόρυξης και χημικές διαδικασίες, και κατά καιρούς, αυτά τα στοιχεία θα απαιτούν επανεπεξεργασία για να επιτευχθεί η ιδανική καθαρότητα.

Μόλις τα στοιχεία διαχωρίζονται, βρίσκονται σε μορφή οξειδίων, τα οποία μπορούν να αποξηρανθούν, να αποθηκευτούν, και να αποσταλούν για περαιτέρω επεξεργασία σε μέταλλα. Τα μέταλλα μπορούν να υποστούν επιπλέον επεξεργασία για τη δημιουργία κραμάτων και τη χρήση τους σε άλλες εφαρμογές, όπως είναι οι μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου (Hurst, 2010).



Σχήμα 16. Επεξεργασία Σπάνιων Γαιών (Hurst, 2010).

3.2. Επεξεργασία ορυγμάτων Σπάνιων Γαιών

Στο ορυχείο Bayan Obo στην Κίνα, υπάρχουν τα μεγαλύτερα αποθέματα ελαφριών σπάνιων γαιών παγκοσμίως, με εκτιμωμένη ποσότητα περίπου 48 εκατομμυρίων τόνων σε μορφή μπαστνασίτη. Αρχικά, ο μπαστνασίτης υποβάλλεται σε θέρμανση για την αφαίρεση φθορίου και διοξειδίου του άνθρακα που περιέχονται στο ορυκτό.

Στη συνέχεια, με υδρομεταλλουργικές διαδικασίες και χρησιμοποιώντας αρχικά υδροχλωρικό οξύ και στη συνέχεια υδροξείδιο νατρίου (αμμωνίου), δημιουργούνται υδροξείδια, και με επεξεργασία δημιουργούνται χλωρίδια σπάνιων γαιών. Τελικά, μέσω μιας διαδικασίας αποκρυστάλλωσης, τα χλωρίδια διαχωρίζονται σε ατομικά στοιχεία των σπάνιων γαιών.

Στην Αυστραλία, ο βασικός φυσικός πόρος σπάνιων γαιών είναι ο μοναζίτης, που συνδέεται με τη ραδιενέργεια λόγω της παρουσίας θορίου. Η διαδικασία ανάκτησης σπάνιων γαιών περιλαμβάνει στάδια συγκέντρωσης του μοναζίτη, χρησιμοποιώντας αρχικά υγρές και στη συνέχεια ξηρές τεχνικές. Η υγρή συγκέντρωση απομονώνει τα βαρέα ορυκτά από τυχόν

προσμίξεις, ενώ η ξηρή συγκέντρωση διαχωρίζει τον μοναζίτη από τα υπόλοιπα βαρέα ορυκτά. Οι σπάνιες γαίες απελευθερώνονται από τον μοναζίτη σε υψηλή θερμοκρασία με συγκεντρωμένο θειικό οξύ.

Σε μια αλκαλική διάλυση, ο μοναζίτης αντιδρά με το υδροξείδιο του νατρίου και στη συνέχεια αποσυντίθεται, παράγοντας τα οξειδία των σπάνιων γαιών (REOs). Έπειτα, τα οξειδία καθαρίζονται με χρήση υδροχλωρικού οξέος και διαχωρίζονται σε ελαφριές και βαριές σπάνιες γαίες.

Η σημασία των οξειδίων, μεταλλευμάτων και κραμάτων σπάνιων γαιών είναι εξαιρετική στη σύγχρονη κοινωνία. Αυτά τα προϊόντα χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές για πράσινη ενέργεια, τον καθαρισμό των υδάτων, ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα, ιατρικές συσκευές και σχεδόν σε κάθε ηλεκτρονική συσκευή στην αγορά. Ωστόσο, η διαδικασία εξόρυξης και η επεξεργασία των σπάνιων γαιών έχουν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τα απόβλητα και οι ρύποι που προκύπτουν από αυτές τις διαδικασίες καταλήγουν στην ατμόσφαιρα και τα ύδατα, προκαλώντας διάφορα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η ραδιενέργεια, η εκπομπή φθορίου, οξέα, διοξείδιο του θείου, σκόνες και ενίοτε ουράνιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

4.1. Η Κρισιμότητα των REEs για την ενεργειακή μετάβαση

Οι τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι πιο απαιτητικές σε ορυκτά από τους σημερινούς ενεργειακούς πόρους, που βασίζονται κυρίως στην ενέργεια από ορυκτά καύσιμα. Κατά συνέπεια, ο μετασχηματισμός του τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας απαιτεί τεράστιες ποσότητες πρώτων υλών, ορισμένες από τις οποίες είναι κρίσιμες πρώτες ύλες.

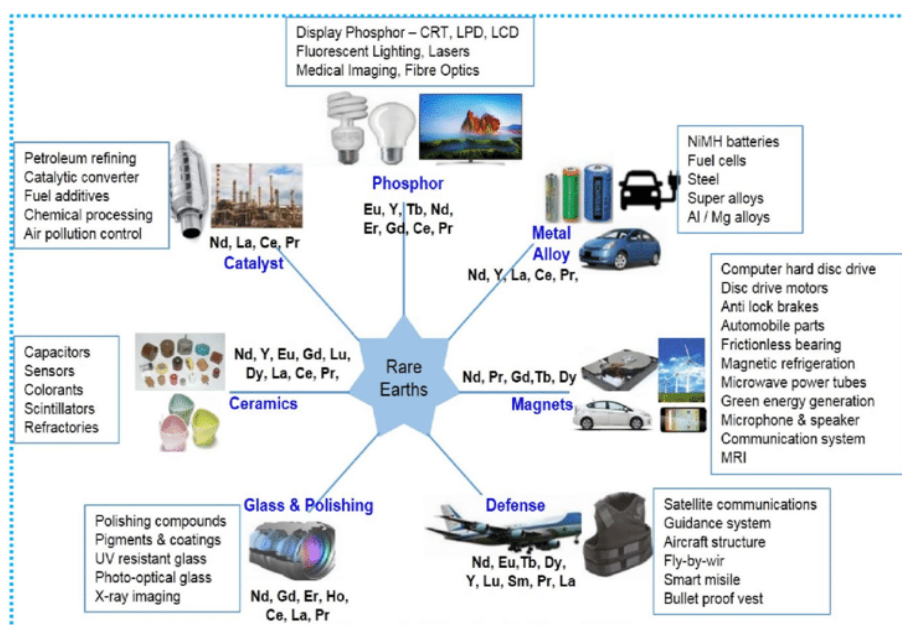
Το μερίδιο των τεχνολογιών καθαρής ενέργειας στη συνολική ζήτηση θα αυξηθεί σε πάνω από 40% για τις σπάνιες γαίες και το χαλκό, 60-70% για το νικέλιο και το κοβάλτιο και σχεδόν 90% για το λίθιο μεταξύ 2020 και 2040. Αν και τα ορυκτά αυτά θεωρούνται ήδη κρίσιμα, η κρισιμότητά τους ενδέχεται να αυξηθεί λόγω της αναμενόμενης οικονομικής τους σημασίας στον ενεργειακό τομέα και του υψηλού κινδύνου εφοδιασμού τους που απορρέει από τη συγκέντρωση της παραγωγής τους σε ορισμένες περιοχές.

Οι σπάνιες γαίες είναι κρίσιμης σημασίας για την ενεργειακή μετάβαση μέσω της χρήσης τους σε μόνιμους μαγνήτες. Οι μόνιμοι μαγνήτες μετατρέπουν τη μηχανική ενέργεια

σε ηλεκτρική και λειτουργούν σε τουρμπίνες ανεμογεννητριών και κινητήρες ηλεκτρικών οχημάτων (EV). Νεοδύμιο, πρασεοδύμιο, δυσπρόσιο και τέρβιο είναι τα τέσσερα στοιχεία που περιλαμβάνονται στην παραγωγή των μόνιμων μαγνητών που ονομάζονται μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου(NdFeB). Το 2020, περίπου το 29-35% του συνόλου των REEs χρησιμοποιήθηκε για μόνιμους μαγνήτες.

4.2. Διάφορες εφαρμογές

Μερικές από τις μεγαλύτερες χρήσεις των σπάνιων γαιών είναι στους καταλύτες (20%, κυρίως Ce και La), στους μαγνήτες σπάνιων γαιών (21%, κυρίως Nd, Sm και Dy), στα κράματα (18%), στην παραγωγή σκόνης (12%) και στους φωσφόρους (7%). Οι εφαρμογές καταλυτών αφορούν τόσο βιομηχανικούς όσο και αυτοκινητιστικούς καταλύτες (Σχ. 17).



Σχήμα 17. Διάφορες χρήσεις REEs.

(https://www.REEsearchgate.net/figure/Major-applications-of-REE_fig6_350708494)

Οι φωσφόροι είναι σημαντικοί για μια σειρά εφαρμογών, ιδίως για την οπτική απεικόνιση σε οθόνες και τον φωτισμό χαμηλής ενέργειας (Haxel, 2002). Αυτός είναι ένας πιθανός τομέας ανάπτυξης και θα ασκήσει πίεση ιδιαίτερα στα αποθέματα Eu και Tb. Ένας άλλος τομέας επέκτασης θα είναι οι μαγνήτες σπάνιων γαιών (Nd, Pr, Sm και Dy), ιδίως για εναλλακτικές μορφές ενέργειας. Αυτοί θα βρουν ευρεία εφαρμογή στις ανεμογεννήτριες,

στην αυτοκινητοβιομηχανία (ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα) και στην αμυντική βιομηχανία(π.χ. συστήματα καθοδήγησης πυραύλων).

Τα γυαλιά που περιέχουν σπάνιες γαίες (Er) είναι σημαντικά για τους ενισχυτές οπτικών ινών που απαιτούνται στα οπτικά δίκτυα επικοινωνιών υψηλής ταχύτητας (Bünzli and Eliseeva, 2010; Haxel, 2002).

Η βελτίωση της απόδοσης της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας είναι ένας άλλος τομέας πιθανής επέκτασης των σπάνιων γαιών (Bünzli and Eliseeva, 2010; Ciuculescu et al., 2013). Οι σπάνιες γαίες Er, Yt και Ho υπόσχονται ανοδική μετατροπή (μετατροπή φωτονίων χαμηλής ενέργειας σε φωτόνια υψηλότερης ενέργειας με αύξηση του μήκους κύματος, δηλ. υπέρυθρα φωτόνια σε ορατά) και οι Yb, Tm και Tb καθοδική μετατροπή (μετατροπή φωτονίων υψηλής ενέργειας σε φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας) (Ende et al., 2009).

4.3 Σπάνιες Γαίες σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα

Οι μόνιμοι μαγνήτες που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά οχήματα (EV) και υβριδικά οχήματα (HV) περιέχουν μεγάλη ποσότητα νεοδυμίου και πρασεοδυμίου, ενώ το δυσπρόσιο αντικαθίσταται μερικές φορές από τέρβιο (Σχ. 18).



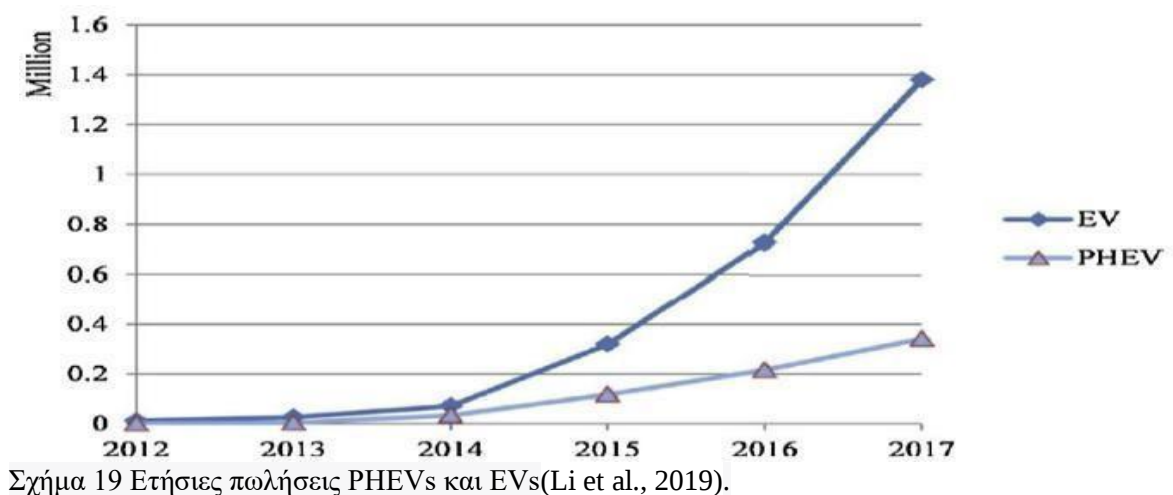
Σχήμα 18. Χρήση των REEs σε μοντέρνα αυτοκίνητα (Cullinane, 2021).

Οι σπάνιες γαίες μπορούν επίσης να βρεθούν στις μπαταρίες NiMH των EV μαζί με το λανθάνιο, το δημήτριο και το νεοδύμιο, που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση

υδρογόνου, ενώ το ευρώπιο και το ύτριο λειτουργούν στις λυχνίες LED. Η μέση ποσότητα REEs που περιέχεται στα EVs είναι 580-870g λανθάνιο, 1226-821g δημήτριο, 189-135g πραιοδύμιο, 649-555g νεοδύμιο και 149-71g δυσπρόσιο. Τα EV ενσωματώνουν περισσότερες σπάνιες γαίες από τα συμβατικά οχήματα, υπάρχουν μεταξύ 17-111g REEs στα συμβατικά οχήματα σε σύγκριση με 2240-3200g(Xu et al., 2016) στα EVs.

Υπάρχουν δύο τύποι κινητήρων για EVs, οι σύγχρονοι κινητήρες μόνιμων μαγνητών (PM) και οι ασύγχρονοι επαγωγικοί κινητήρες. Οι μόνιμοι μαγνήτες βελτιστοποιούν την αναλογία ισχύος προς βάρος στους κινητήρες, επιτρέποντας ελαφρύτερα και πιο αποδοτικά οχήματα. Τα στοιχεία σπάνιων γαιών συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην υψηλότερη απόδοση των οχημάτων PM, παρόλο που ορισμένοι μόνιμοι μαγνήτες δεν χρησιμοποιούν ΑΠΕ.

Επί του παρόντος, το μερίδιο αγοράς των ηλεκτροκίνητων οχημάτων που χρησιμοποιούν μόνιμους μαγνήτες φθάνει 90% (Alves Dias et al., 2020). Η αγορά αυτή αναμένεται να αυξηθεί με ιστορικούς ρυθμούς τα επόμενα χρόνια (Σχ. 19), δεδομένου ότι η ηλεκτροκίνηση αποτελεί έναν από τους κύριους πυλώνες πολιτικής για τον περιορισμό των εκπομπών CO₂ έως το 2050. Μέχρι το 2025, ο αριθμός των ηλεκτροκίνητων οχημάτων στους δρόμους θα πρέπει να ανέλθει σε 77 εκατομμύρια, με το στόλο των ηλεκτροκίνητων



οχημάτων να αντιπροσωπεύει το 13% του συνόλου των οχημάτων στην Κίνα και το 8% στην Ευρώπη (McKerracher et al., 2020). Σε ένα τέτοιο σενάριο, η ζήτηση σπάνιων γαιών θα καθοδηγείται από τον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, δεδομένου ότι η ανάπτυξη των EV στον κόσμο θα απαιτήσει μεγάλες ποσότητες REE (Alves Dias et al., 2020).

Σύμφωνα με (Wallington et al., 2013), η ζήτηση για REEs σε εφαρμογές μόνιμων μαγνητών και EVs θα αυξηθεί μεταξύ 3,7% και 12,5% ετησίως. Ωστόσο, η ανάπτυξη της ηλεκτροκίνησης απαιτεί μεγάλη ποσότητα κρίσιμων πρώτων υλών, επομένως η ανάπτυξη των ηλεκτρικών οχημάτων είναι ευάλωτη στην προμήθεια κρίσιμων ορυκτών όπως σπάνιες γαίες, το λίθιο, το νικέλιο ή το κοβάλτιο (Ballinger et al., 2019).

Η προμήθεια του δυσπροσίου προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία για τη μελλοντική παραγωγή μόνιμων μαγνητών λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης της αφθονίας του στο φλοιό και του μονοπωλίου της Κίνας στην εξόρυξη και επεξεργασία βαρέων σπάνιων γαιών (Alves Dias et al., 2020; Ballinger et al., 2019). Αυτή την στιγμή η προσφορά δυσπροσίου δεν μπορεί να καλύψει τη μελλοντική ζήτηση για EVs παραγωγή κινητήρων. Μια λύση μπορεί να βρίσκεται στην ανάπτυξη του ορυχείου Browns Range στην Αυστραλία, η παραγωγή του οποίου θα επαρκούσε για την παραγωγή έως και 2,7 εκατομμυρίων κινητήρων για ηλεκτρικά αυτοκίνητα (Castilloux, 2018).

Ένα άλλο ζήτημα σχετικά με την προμήθεια σπάνιων γαιών είναι η συν-ορυχεία, δεδομένου ότι τα στοιχεία σπάνιων γαιών δεν μπορούν να εξορύσσονται μεμονωμένα, η αύξηση της παραγωγής για ένα στοιχείο αυξάνει αναλογικά τον όγκο άλλων σπάνιων γαιών στην αγορά. Αυτό οδήγησε σε υπερπροσφορά συν-εξαντλούμενων στοιχείων και πτώση των τιμών στην αγορά των σπάνιων γαιών (Ballinger et al., 2019; Elshkaki and Graedel, 2014).

4.4. REEs στη διύλιση πετρελαίου

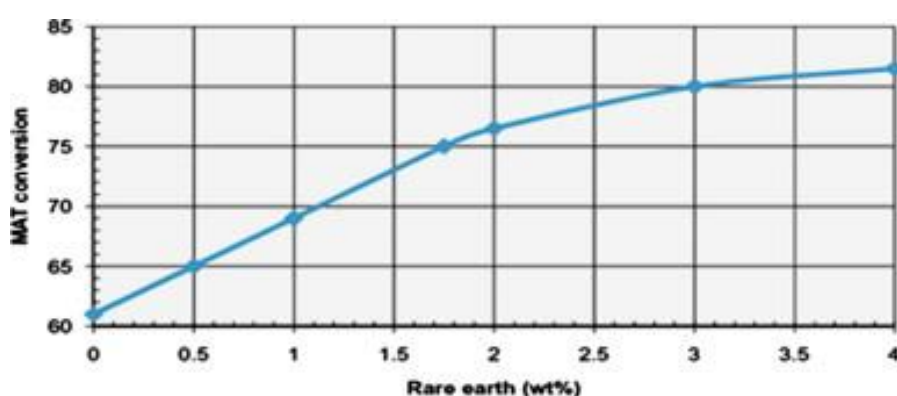
Η χρήση των REEs σε μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης με ρευστό (FCC) για τη διύλιση πετρελαίου είναι η μεγαλύτερη εγχώρια χρήση REEs και οι καταλύτες FCC αποτελούν το δεύτερο υψηλότερο κόστος πρώτης ύλης ενός διυλιστηρίου μετά το αργό πετρέλαιο (Baillie and Schiller, 2011).

Κατά τη διαδικασία FCC, τα βαρέα έλαια που παράγονται από την απόσταξη εισέρχονται στη μονάδα FCC και θερμαίνονται σε θερμοκρασία περίπου 1000 °F, οπότε το πετρέλαιο αρχίζει να εξατμίζεται. Με παρουσία καταλυτών ζεόλιθου, το πετρέλαιο διασπάται σε μικρότερους, πιο πολύτιμους υδρογονάνθρακες (Sadeghbeigi, 2020). Οι ζεόλιθοι είναι στερεά οξέα και αποτελούν τα βασικά συστατικά των καταλυτών FCC. Το αρνητικό φορτίο του πορώδους πλαισίου των ζεόλιθων εξισορροπείται από το θετικό φορτίο των μορίων νερού και του νατρίου στους πόρους (Weitkamp, 2000). προκειμένου να ενισχυθεί η

δραστικότητα και η θερμική σταθερότητα των ζεόλιθων, πρέπει να μειωθεί η περιεκτικότητα σε νάτριο.

Ανακαλύφθηκε ότι το λανθάνιο και το χρώμιο είναι χρήσιμα κατιόντα για την αντικατάσταση του θετικά φορτισμένου νατρίου στη δομή του ζεόλιθου μέσω ιοντοανταλλαγής. Τα REEs σταθεροποιούν τα άτομα αλουμινίου στη δομή του ζεόλιθου, εμποδίζοντάς τα να διαχωριστούν από το πλέγμα όταν ο καταλύτης εκτίθεται στις υψηλές θερμοκρασίες της μονάδας FCC. Ως αποτέλεσμα, τα REEs αυξάνουν τη δραστικότητα του καταλύτη FCC, καθώς και τη θερμική και υδροθερμική σταθερότητα των ζεόλιθων στη διεργασία FCC, η οποία τελικά αυξάνει την απόδοση βενζίνης ανά μονάδα καταλύτη και επιτρέπει στους καταλύτες να παραμένουν αποτελεσματικοί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Sadeghbeigi, 2020).

Η δραστικότητα του καταλύτη, ή η ικανότητα ενός καταλύτη να μετατρέπει μια τυπική πρώτη ύλη σε βενζίνη και ελαφρύτερα προϊόντα (BASF), μετράται με τη χρήση δοκιμής μικροδραστηριότητας (MAT). Στη δοκιμή αυτή, ένα τυποποιημένο πετρέλαιο κίνησης περνάει πάνω από αντιδραστήρα πυρόλυσης μικρής κλίμακας που περιέχει μερικά γραμμάρια καταλύτη σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας (BASF). Τα αποτελέσματα μιας δοκιμής MAT επηρεάζονται από τους ακόλουθους παράγοντες: αναλογία καταλύτη προς πετρέλαιο (Σχ. 20), ποιότητα πρώτης ύλης, θερμοκρασία αντιδραστήρα και ταχύτητα χώρου (Sadeghbeigi, 2020).



Σχήμα 20. Επίδραση των σπάνιων γαιών στη δραστικότητα του καταλύτη (Sadeghbeigi, 2020).

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η αύξηση της δραστικότητας που παρατηρείται καθώς αυξάνεται το κατά βάρος ποσοστό των REEs σε έναν καταλύτη FCC. Μια απλή

αύξηση κατά 4% του ποσοστού βάρους των REEs αυξάνει τη δραστικότητα του καταλύτη σχεδόν κατά ένα τρίτο.

4.6.Στοιχεία Σπάνιων Γαιών σε οθόνες και ηλεκτρονικά συστήματα

Οι OLED, ή αλλιώς οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός, σηματοδοτούν ένα μνημειώδες άλμα στην τεχνολογία των οθονών, επωφελούμενες σε μεγάλο βαθμό από τα στοιχεία σπάνιων γαιών (REEs) όπως το ευρώπιο και το τέρβιο. Τα στοιχεία αυτά, που λειτουργούν ως φωσφόροι, εκπέμπουν κόκκινο, πράσινο και μπλε φως μετά από ηλεκτρική διέγερση. Ο κομβικός τους ρόλος στη διαμόρφωση του χρώματος και στην αύξηση της απόδοσης έχει φέρει επανάσταση στις οθόνες OLED, καθιστώντας τις πιο ζωντανές και ενεργειακά αποδοτικές σε σύγκριση με τις παραδοσιακές οθόνες LCD (Hong et al., 2021).

Οι κβαντικές κουκκίδες, που χρησιμοποιούν στοιχεία σπάνιων γαιών, όπως τα λανθανίδια, είναι μικροσκοπικά σωματίδια ημιαγωγών που εκπέμπουν φως με ακριβή μήκη κύματος. Χρησιμοποιούνται ευρέως στις τεχνολογίες οθονών, ιδίως στις τηλεοράσεις QLED (Quantum-dot LED), οι κβαντικές τελείες προσφέρουν ευρύτερο χρωματικό φάσμα και βελτιωμένη χρωματική ακρίβεια, ξεπερνώντας τις συμβατικές οθόνες LED (Liu et al., 2020).

Οι φωσφόροι σπάνιων γαιών, ιδίως το δημήτριο, το ευρώπιο και το τέρβιο, βελτιώνουν σημαντικά τον φωτισμό LED, επιτρέποντας τον χειρισμό των χρωμάτων και αυξάνοντας την αποδοτικότητα. Τα στοιχεία αυτά διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στην παραγωγή λευκού φωτός για τα LED, προσφέροντας ενεργειακά αποδοτικές λύσεις φωτισμού που εφαρμόζονται σε οικιακές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις (Setlur, 2009).

Το νεοδύμιο, ένα μαγνητικό υλικό σπάνιων γαιών, έχει καθοριστική σημασία στις ηλεκτρονικές συσκευές, ιδίως για την κατασκευή ισχυρών και συμπαγών μαγνητών που χρησιμοποιούνται σε σκληρούς δίσκους, ακουστικά και ηλεκτρικούς κινητήρες. Οι εξαιρετικές μαγνητικές ιδιότητες συμβάλλουν σε πιο συμπαγείς και αποτελεσματικές ηλεκτρονικές συσκευές (Croat, 1997).

Ενώ η ενσωμάτωση των στοιχείων σπάνιων γαιών έχει βελτιώσει σημαντικά την ποιότητα, την αποδοτικότητα και τη λειτουργικότητα διαφόρων συσκευών, οι ανησυχίες σχετικά με την αλυσίδα εφοδιασμού και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εξόρυξη των REE υπογραμμίζουν την επείγουσα ανάγκη για βιώσιμες πρακτικές και πρωτοβουλίες ανακύκλωσης για τη διασφάλιση της διαθεσιμότητάς τους για μελλοντικές τεχνολογικές εξελίξεις.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα σπάνια μέταλλα της Γης αποτελούν θεμέλιο σε πολλές σύγχρονες βιομηχανίες, ιδιαίτερα στη δημιουργία τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και σε προηγμένες ηλεκτρονικές συσκευές.

Οι εξαιρετικές τους ιδιότητες αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα στους μόνιμους μαγνήτες, σε εφαρμογές στρατιωτικής τεχνολογίας, ανεμογεννήτριες και ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα. Η ικανότητα τους να λειτουργούν ως καταλύτες και η ανθεκτικότητά τους στη θερμότητα επεκτείνουν το φάσμα των δυνατοτήτων τους.

Μπορούν να εφαρμοστούν απομονωμένα ή σε σύμπλεγμα με άλλα μέταλλα για να ελαχιστοποιηθούν τα μεγέθη και να αυξηθεί η απόδοση της τεχνολογίας. Ταυτόχρονα είναι στενά συνδεδεμένα με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μπορούν να συμβάλουν στη μείωση της θερμοκηπικής εντατικότητας και της ρύπανσης της ατμόσφαιρας.

Παρά ταύτα, η μαζική τους χρήση απαιτεί προσοχή διότι μπορεί να έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Παρόλα αυτά, τα οφέλη από τις τεχνολογίες αυτές, όταν τεθούν σε εφαρμογή, αναμένεται να αντισταθμίσουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ALEX STREKEISEN-Xenotime- [WWW Document], n.d. URL <https://www.alexstrekeisen.it/english/pluto/xenotime.php> (accessed 1.11.24).
- Alves Dias, P., Bobba, S., Carrara, S., Plazzotta, B., 2020. The role of rare earth elements in wind energy and electric mobility. Eur. Comm. Luxemb.
- Baillie, C., Schiller, R., 2011. Zero and low rare earth FCC catalysts. Pet. Technol. Q. 16.
- Ballinger, B., Stringer, M., Schmeda-Lopez, D.R., Kefford, B., Parkinson, B., Greig, C., Smart, S., 2019. The vulnerability of electric vehicle deployment to critical mineral supply. Appl. Energy 255, 113844.
- Borzykowski, B., 2019. Wyoming may hold the key to the rare earth minerals trade war with China [WWW Document]. CNBC. URL <https://www.cnbc.com/2019/07/10/wyoming-may-hold-key-to-the-rare-earth-minerals-trade-war-with-china.html> (accessed 11.4.23).

- Britvin, S.N., Pekov, I.V., Krzhizhanovskaya, M.G., Agakhanov, A.A., Ternes, B., Schüller, W., Chukanov, N.V., 2019. Redefinition and crystal chemistry of samarskite-(Y), $\text{YFe}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$: cation-ordered niobate structurally related to layered double tungstates. *Phys. Chem. Miner.* 46, 727–741. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01034-0>
- Bünzli, J.-C.G., Eliseeva, S.V., 2010. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *J. Rare Earths* 28, 824–842.
- Campbell, L.S., Compston, W., Sircombe, K.N., Wilkinson, C.C., 2014. Zircon from the East Orebody of the Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit, China, and SHRIMP ages for carbonatite-related magmatism and REE mineralization events. *Contrib. Mineral. Petrol.* 168, 1041. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1041-3>
- Castilloux, R., 2018. Spotlight on Dysprosium. *Revving Rising Demand Adamas Intell.*
- Castor, S.B., 2008. Rare Earth Deposits of North America. *Resour. Geol.* 58, 337–347. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00068.x>
- Castor, S.B., Hedrick, J.B., n.d. Rare Earth Elements. *Ind. Miner. Rocks.*
- Ciuculescu, T., Foo, B., Gowans, R., Hawton, K., Jacobs, C., Spooner, J., 2013. Technical report disclosing the results of the feasibility study on the Nechalacho Rare Earth Elements project. Micon Int. Ltd. Quest Rare Miner. Tor. Can.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Wade, B.P., Gilbert, S.E., Alford, R., 2023. Mineralogy and Distribution of REE in Oxidised Ores of the Mount Weld Laterite Deposit, Western Australia. *Minerals* 13, 656. <https://doi.org/10.3390/min13050656>
- Croat, J.J., 1997. Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets. *J. Appl. Phys.* 81, 4804–4809.
- Cullinane, D., 2021. Rare earth stocks on the ASX: The Ultimate Guide [WWW Document]. Small Caps. URL <https://smallcaps.com.au/rare-earth-stocks-asx-ultimate-guide/> (accessed 11.22.23).
- Dostal, J. (2017). Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks. *Resources*, 6 (3): 34.
- Drew, L.J., Qingrun, M., Weijun, S., 1990. The Bayan Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. *Lithos, Alkaline Igneous Rocks and Carbonatites* 26, 43–65. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(90\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0024-4937(90)90040-8)

- Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I.M.S.K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Ratnayake, N., Dissanayake, K., 2020. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geol. Rev.* 122, 103521. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>
- Eliopoulos, D., Economou, G., Tzifas, I., Papatrechas, C., 2014. The potential of rare earth elements in Greece, in: *Proceedings of the ERES2014: First European Rare Earth Resources Conference*, Milos, Greece. pp. 4–7.
- Eliopoulos, D.G., Economou-Eliopoulos, M., 2000. Geochemical and mineralogical characteristics of Fe–Ni- and bauxitic-laterite deposits of Greece. *Ore Geol. Rev.* 16, 41–58. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(00\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(00)00003-2)
- Elshkaki, A., Graedel, T.E., 2014. Dysprosium, the balance problem, and wind power technology. *Appl. Energy* 136, 548–559.
- Ende, B.M. van der, Aarts, L., Meijerink, A., 2009. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 11081–11095. <https://doi.org/10.1039/B913877C>
- Euxenite Gemstone: Properties, Meanings, Value & More [WWW Document], n.d. . Gem Rock Auctions. URL <https://www.gemrockauctions.com/learn/a-z-of-gemstones/euxenite> (accessed 1.11.24).
- Fan, H.-R., Hu, F.-F., Yang, K.-F., Pirajno, F., Liu, X., Wang, K.-Y., 2014. Integrated U–Pb and Sm–Nd geochronology for a REE-rich carbonatite dyke at the giant Bayan Obo REE deposit, Northern China. *Ore Geol. Rev.* 63, 510–519. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.005>
- Fan, H.-R., Yang, K.-F., Hu, F.-F., Liu, S., Wang, K.-Y., 2016. The giant Bayan Obo REE–Nb–Fe deposit, China: Controversy and ore genesis. *Geosci. Front.*, Special Issue: Giant Mineral Deposits 7, 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.005>
- Gadolinite [WWW Document], n.d. URL <https://www.chemurope.com/en/encyclopedia/Gadolinite.html> (accessed 1.11.24).
- Gosen, B.S.V., Verplanck, P.L., Long, K.R., Gambogi, J., Ii, R.R.S., 2014. The rare-earth elements: Vital to modern technologies and lifestyles (No. 2014–3078), Fact Sheet. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs20143078>

- Gysi, A.P., Williams-Jones, A.E., 2015. The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce). *Chem. Geol.* 392, 87–101. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.001>
- H ζήτηση ορυκτών υλών - κρίσιμα ορυκτά και μέταλλα [WWW Document], n.d. URL http://www.orykta.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=110:zitisi-orykton-ylon&catid=2&Itemid=295 (accessed 12.30.23).
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., Vernon, C., 2014. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. *Resources* 3, 614–635. <https://doi.org/10.3390/resources3040614>
- Haxel, G., 2005. Ultrapotassic mafic dikes and rare earth elements-and barium-rich carbonatite at Mountain Pass, Mojave Desert, Southern California: Summary and field trip localities. US Geological Survey.
- Haxel, G., 2002. Rare Earth Elements: Critical Resources for High Technology. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J.M., Bräse, S., 2021. A brief history of OLEDs—emitter development and industry milestones. *Adv. Mater.* 33, 2005630.
- Hou, Z., Liu, Y., Tian, S., Yang, Z., Xie, Y., 2015. Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments. *Sci. Rep.* 5, 10231. <https://doi.org/10.1038/srep10231>
- Hou, Z., Tian, S., Yuan, Z., Xie, Y., Yin, S., Yi, L., Fei, H., Yang, Z., 2006. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication. *Earth Planet. Sci. Lett.* 244, 234–250. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.052>
- Hu, F.-F., Fan, H.-R., Liu, S., Yang, K.-F., Chen, F., 2009. Samarium–Neodymium and Rubidium–Strontium Isotopic Dating of Veined REE Mineralization for the Bayan Obo REE-Nb-Fe Deposit, Northern China. *Resour. Geol.* 59, 407–414. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2009.00107.x>
- Hurst, C., 2010. China’s rare earth elements industry: What can the west learn?
- Jaireth, S., Hoatson, D.M., Miezeitis, Y., 2014. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. *Ore Geol. Rev.* 62, 72–128. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.008>

- Kanazawa, Y., Kamitani, M., 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *J. Alloys Compd.*, Proceedings of Rare Earths'04 in Nara, Japan 408–412, 1339–1343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>
- Klinger, J.M., 2018. Rare earth elements: Development, sustainability and policy issues. *Extr. Ind. Soc.* 5, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2017.12.016>
- 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. *Mineral. Petrol.* 74, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s710-002-8213-2>
- Koltun, P., Tharumarajah, A., 2014. Life Cycle Impact of Rare Earth Elements. *ISRN Metall.* 2014, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/907536>
- Krishnamurthy, N., Gupta, C.K., 2015. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press. Boca Raton FL.
- Laskou, M., Economou-Eliopoulos, M., 2007. The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece. *J. Geochem. Explor.* 93, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.08.014>
- Li, L.Z., Yang, X., n.d. CHINA'S RARE EARTH ORE DEPOSITS AND BENEFICIATION.
- Li, X.-Y., Ge, J.-P., Chen, W.-Q., Wang, P., 2019. Scenarios of rare earth elements demand driven by automotive electrification in China: 2018–2030. *Resour. Conserv. Recycl.* 145, 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.003>
- Liu, Y.-L., Ling, M.-X., Williams, I.S., Yang, X.-Y., Wang, C.Y., Sun, W., 2018. The formation of the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, North China, Mesoproterozoic carbonatite and overprinted Paleozoic dolomitization. *Ore Geol. Rev.* 92, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.11.011>
- Liu, Z., Lin, C.-H., Hyun, B.-R., Sher, C.-W., Lv, Z., Luo, B., Jiang, F., Wu, T., Ho, C.-H., Kuo, H.-C., 2020. Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology. *Light Sci. Appl.* 9, 83.
- Lusty, P., Walters, A., 2010. Rare earth elements.
- Maksimovic, Z., Pantó, Gy., 1991. Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma, Weathering of soils* 51, 93–109. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(91\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0016-7061(91)90067-4)

- MarketScreener, 2015. Lynas : Mt Weld Mineral Resource and Ore Reserve Update 2015 - October 05, 2015 at 03:33 am EDT | MarketScreener [WWW Document]. URL <https://www.marketscreener.com/quote/stock/LYNAS-RARE-EARTHS-LIMITED-6492543/news/Lynas-Mt-Weld-Mineral-Resource-and-Ore-Reserve-Update-2015-21144543/> (accessed 10.26.23).
- McKerracher, C., Izadi-Najafabadi, A., O'Donovan, A., Albanese, N., Soulopolous, N., Doherty, D., Boers, M., Fisher, R., Cantor, C., Frith, J., 2020. Electric vehicle outlook 2020. Bloom. New Energy Finance 2–3.
- Monazite gemstone information [WWW Document], n.d. URL <https://www.gemdat.org/gem-2750.html> (accessed 1.10.24).
- 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, 469.
- Resources | Free Full-Text | Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks [WWW Document], n.d. URL <https://www.mdpi.com/2079-9276/6/3/34> (accessed 11.21.23).
- Sadeghbeigi, R., 2020. Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units. Butterworth-Heinemann.
- Setlur, A.A., 2009. Phosphors for LED-based solid-state lighting. *Electrochem. Soc. Interface* 18, 32.
- Smith, M.P., Campbell, L.S., Kynicky, J., 2015. A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe–REE–Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions. *Ore Geol. Rev.* 64, 459–476. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.007>
- 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. *Geosci. Front., Special Issue: Giant Mineral Deposits* 7, 315–334. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.12.006>
- Takeda, O., Okabe, T.H., 2014. Current Status on Resource and Recycling Technology for Rare Earths. *Metall. Mater. Trans. E* 1, 160–173. <https://doi.org/10.1007/s40553-014-0016-7>
- Traversa, G., Gomes, C.B., Brotzu, P., Buraglini, N., Morbidelli, L., Principato, M.S., Ronca, S., Ruberti, E., 2001. Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-

- rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). *An. Acad. Bras. Ciênc.* 73, 71–98. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652001000100008>
- Wall, F., 2014. Rare earth elements, in: *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 312–339. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch13>
- Wallington, T.J., Alonso, E., Everson, M.P., Field, F.R., Gruber, P.W., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Kirchain, R.E., Medina, P.A., Kolinski Morris, E.K., 2013. Sustainable mobility: lithium, rare earth elements, and electric vehicles, in: *Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress: Volume 3: Future Automotive Powertrains (I)*. Springer, pp. 155–166.
- Weitkamp, J., 2000. Zeolites and catalysis. *Solid State Ion.* 131, 175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
- Willett, G.C., Duncan, R.K., Rankin, R.A., 1986. Geology and economic evaluation of the Mt Weld carbonatite, Laverton, Western Australia. *Int. Kimberl. Conf. Ext. Abstr.* 4, 97–99. <https://doi.org/10.29173/ikc1086>
- Wu, C., 2008. Bayan Obo Controversy: Carbonatites versus Iron Oxide-Cu-Au-(REE-U). *Resour. Geol.* 58, 348–354. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00069.x>
- Wübbeke, J., 2013. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry. *Resour. Policy* 38, 384–394. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2013.05.005>
- Xiao, W., Kusky, T., 2009. Geodynamic processes and metallogenesis of the Central Asian and related orogenic belts: Introduction. *Gondwana Res.* 16, 167–169. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2009.05.001>
- Xu, G., Yano, J., Sakai, S., 2016. Scenario analysis for recovery of rare earth elements from end-of-life vehicles. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 18, 469–482.
- Yang, K., Fan, H., Pirajno, F., Li, X., 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite. *Geology* 47, 1198–1202. <https://doi.org/10.1130/G46674.1>
- Yang, K.-F., Fan, H.-R., Santosh, M., Hu, F.-F., Wang, K.-Y., 2011. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: Constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. *Ore Geol. Rev.* 40, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.05.008>
- Zhao, X., Li, N.-B., Huizenga, J.M., Zhang, Q.-B., Yang, Y.-Y., Yan, S., Yang, W., Niu, H.-C., 2022. Granitic magma evolution to magmatic-hydrothermal processes vital to the

- generation of HREEs ion-adsorption deposits: Constraints from zircon texture, U-Pb geochronology, and geochemistry. *Ore Geol. Rev.* 146, 104931.
- Zheng, X., Liu, Y., 2019. Mechanisms of element precipitation in carbonatite-related rare-earth element deposits: Evidence from fluid inclusions in the Maoniuping deposit, Sichuan Province, southwestern China. *Ore Geol. Rev.* 107, 218–238. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.021>
- Zhongxin, Y., Ge, B., Chenyu, W., Zhongqin, Z., Xianjiang, Y., 1992. Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. *Appl. Geochem., Minerals for Future Materials* 7, 429–442. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90004-M](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90004-M)
- Zhou, B., Li, Z., Zhao, Y., Zhang, C., Wei, Y., 2016. Rare Earth Elements supply vs. clean energy technologies: new problems to be solve. *Gospod. Surowcami Miner.* 32, 29–44.
- Ανυφαντάκης, Γ.Ε., 2021. Σπάνιες γαίες και εφαρμογές στην σύγχρονη οικονομία. Πτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 129 σελ..
- Μέλφος Β. (2020). Οι σπάνιες γαίες και η γεωπολιτική θέση της Ελλάδας. *Ελληνικό Πανόραμα*, 124, 2-13.