



**Πανεπιστήμιο Πειραιώς**

**Τμήμα Ψηφιακών Συστημάτων Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
"Κλιματική Κρίση και Τεχνολογίες Πληροφορικής και Επικοινωνιών  
(MSc in Climate Crisis and Information and Communication  
Technologies)"**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ»**

**ΡΑΦΤΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ-ΑΣΗΜΙΝΑ**

**A.M. MKK2214**

**ΠΕΙΡΑΙΑΣ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2024**



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

ΤΜΗΜΑ ΨΗΦΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ



<http://www.ds.unipi.gr>

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
«ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ»**

## **Δήλωση Πνευματικών Δικαιωμάτων**

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982, η παρούσα Διπλωματική Εργασία με τίτλο:

### **«ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ»**

καθώς και τα ηλεκτρονικά αρχεία και οι πηγαίοι κώδικες που αναπτύχθηκαν ή τροποποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας και αναφέρονται ρητώς μέσα στο κείμενο που συνοδεύουν και η οποία έχει εκπονηθεί στο Τμήμα Ψηφιακών Συστημάτων του Πανεπιστημίου Πειραιώς αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο, αρχεία ή / και πηγές άλλων συγγραφέων, αναφέρονται ευδιάκριτα στο κείμενο με την κατάλληλη παραπομπή και η σχετική αναφορά περιλαμβάνεται στο τμήμα των βιβλιογραφικών αναφορών με πλήρη περιγραφή. 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 μόνο.

Copyright (C) ΡΑΦΤΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ-ΑΣΗΜΙΝΑ, 2024, ΠΕΙΡΑΙΑΣ

Copyright (C) RAFTOPOULOU GEORGIA-ASIMINA, 2024, PIRAEUS

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

ΡΑΦΤΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ- ΑΣΗΜΙΝΑ

## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### «ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ»

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι Σπάνιες Γαίες, Rare Earth Elements (REE), είναι 17 μέταλλα που λόγω της ηλεκτρονικής τους δομής, έχουν ιδιαίτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Σε αυτές ανήκουν οι 15 Λανθανίδες καθώς και τα στοιχεία Ύτριο και Σκάνδιο. Λόγω των ιδιοτήτων τους είναι απαραίτητες σε πάρα πολλές εφαρμογές της σύγχρονης τεχνολογίας και έχουν καταστεί γεωπολιτικό πλεονέκτημα για τις χώρες που τις διαθέτουν. Κοιτάσματα REE διαθέτουν πολλές χώρες, όμως η Κίνα έχει σχεδόν το μονοπώλιο παραγωγής REE, μια και κατέχει σήμερα το 55% της παγκόσμιας αγοράς (1).

Η μονοδιάστατη εξάρτηση σε REE από την Κίνα, ιδικά μετά το πάθημα από την Ρωσία με το φυσικό αέριο, οδήγησε την Ευρώπη και τις ΗΠΑ σε πολιτικές επιλογές στήριξης ερευνών εναλλακτικών πηγών Σπάνιων Γαιών σε άλλες τοποθεσίες. Επίσης υποστηρίζονται μελέτες περιορισμού των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλεί η εξόρυξη και η επεξεργασία αυτών των μεταλλευμάτων.

Στην Ελλάδα λόγω της πλούσιας γεωλογικής της δομής, υπάρχουν ενδείξεις ύπαρξης κοιτασμάτων με REE. Έχουν εντοπισθεί από έρευνες στην Βόρεια Ελλάδα όπως στο παράκτιο μέτωπο και στην υφαλοκρηπίδα της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης (2). Επίσης ελπιδοφόρες ενδείξεις έχουν εντοπισθεί στις παραθαλάσσιες ζώνες των Κυκλάδων και στα κοιτάσματα Βωξίτη στην Κεντρική Ελλάδα. Πρέπει όμως να επισημανθεί πως απαιτείται περεταίρω συστηματική έρευνα για να εξακριβωθεί κατά πόσο αυτές οι μεταλλοφορίες REE, είναι οικονομικά αξιοποιήσιμες και περιβαλλοντικά διαχειρίσιμες. Τέλος ένας σημαντικός παράγοντας είναι η γεωπολιτική σημασία των REE σε τοπικό επίπεδο, με ότι σημαίνει αυτό για την σταθερότητα στην περιοχή.

## **POSTGRADUATE DIPLOMATIC THESIS**

### **"RARE EARTHS ELEMENTS IN GREECE AND THE WORLD"**

#### **ABSTRACT**

The Rare Earth Elements (REE) are 17 metals that, due to their electronic structure, have special physical and chemical properties. These include the 15 Lanthanides as well as the elements Yttrium and Scandium. Due to their properties, they are essential in many applications of modern technology and have become a geopolitical advantage for the countries that have them. Many countries have REE deposits, but China has almost a monopoly on REE production, as it currently holds 55% of the global market (1).

China's one-dimensional reliance on REEs, especially after Russia's natural gas debacle, has led Europe and the US to make political choices to support exploration of alternative sources in other locations. Also supported are studies to limit the environmental impacts caused by the extraction and processing of these ores.

In Greece due to its rich geological structure, there are indications of REE deposits. They have been identified by surveys in Northern Greece such as on the coastal front and on the continental shelf of Eastern Macedonia and Thrace (2). Also promising indications to have been identified in the coastal zones of the Cyclades and in the bauxite deposits in Central Greece. However, it must be pointed out that further systematic research is required to ascertain whether these REE mineralogies are economically exploitable and environmentally manageable. Finally, an important factor is the geopolitical importance of REEs at the local level, with what this means for stability in the region.

## **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

### **«ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ»**

**περίληψη**

**abstract**

**πίνακας περιεχομένων**

**κατάλογος διαγραμμάτων**

**κατάλογος εικόνων**

**κατάλογος πινάκων**

**κατάλογος φωτογραφιών**

**κατάλογος χαρτών**

**ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α' Ποιες είναι οι σπάνιες γαίες**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β' Ποιες σπάνιες γαίες υπάρχουν στην Ελλάδα και εκτίμηση των  
προοπτικών εκμετάλλευσης**

**ΕΠΙΛΟΓΟΣ**

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

## Πίνακας περιεχομένων

Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	10
Κατάλογος Εικόνων.....	10
Κατάλογος Πινάκων .....	11
Κατάλογος Φωτογραφιών.....	12
Κατάλογος Χαρτών .....	13
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	15
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
<b>1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α΄. ΠΟΙΕΣ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Σπάνιες γαίες στη χημεία .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 Συνοπτική παρουσίαση των Σπάνιων Γαιών (REE) .....</b>	<b>30</b>
1.2.1 ΣΚΑΝΔΙΟ – SCANDIUM Sc 2.....	30
1.2.2 ΥΤΤΡΙΟ–ΥΤΤΡΙΟΥΜΥ 39.....	32
1.2.3 ΛΑΝΘΑΝΙΟ–LANTHANUM La 57.....	33
1.2.4 ΔΗΜΗΤΡΙΟ- ΣΕΡΙΟ–CERIOUM Ce 58.....	36
1.2.5 ΠΡΑΣΕΟΔΥΜΙΟ –PRASEODYMIUM Pr 59.....	39
1.2.6 ΝΕΟΔΥΜΙΟ–NEODYMIUM Nd 60.....	40

1.2.7	ΠΡΟΜΗΘΕΙΟ–PROMETHIUM Pm 61.....	41
1.2.8	ΣΑΜΑΡΙΟ – SAMARIUM Sm 62 .....	44
1.2.9	ΕΥΡΩΠΙΟ–EUROPIUM Eu 63.....	47
1.2.10	ΓΑΔΟΛΙΝΙΟ– GADOLINIUM Gd 64.....	50
1.2.11	ΤΕΡΒΙΟ – TERBIUM Tb 65.....	52
1.2.12	ΔΥΣΠΡΟΣΙΟ – DYSPROSIUM Dy 65 .....	55
1.2.13	ΟΛΜΙΟ – HOLMIUM Ho 67.....	58
1.2.14	ΕΡΒΙΟ – ERBIOUM Er 68.....	61
1.2.15	ΘΟΥΛΙΟ- THULIUM Tm 69.....	65
1.2.16	ΥΤΤΕΡΒΙΟ- ΥΤΤΕΡΒΙΟΥΜ Yb 70.....	70
1.2.17	ΛΟΥΤΕΤΙΟ – LUTETIUM Lu 71 .....	75
<b>1.3</b>	<b>Ταξινόμηση των Σπάνιων Γαιών, οι Σπάνιες Γαίες στον περιοδικό πίνακα .....</b>	<b>80</b>
<b>1.4</b>	<b>Που χρησιμοποιούνται οι Σπάνιες Γαίες .....</b>	<b>89</b>
<b>2</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β' ΠΟΙΕΣ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΥΠΑΡΧΟΥΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΟΠΤΙΚΩΝ ΕΚΜΕΤΑΛΕΥΣΗΣ.....</b>	<b>94</b>
<b>2.1</b>	<b>Γενική εκτίμηση για την Ελληνική πραγματικότητα. ....</b>	<b>95</b>
<b>2.2</b>	<b>Σπάνιες γαίες και εξελίξεις στην παγκόσμια γεωπολιτική.....</b>	<b>96</b>
<b>2.3</b>	<b>Οι σπάνιες γαίες στην Ευρώπη.....</b>	<b>106</b>



<b>2.4</b>	<b>Οι προοπτικές για τις ελληνικές σπάνιες γαίες .....</b>	<b>113</b>
<b>2.5</b>	<b>Μια πιο «Γεωλογική» προσέγγιση των Σπάνιων Γαιών REE στην Ελλάδα....</b>	<b>122</b>
2.5.1	Που υπάρχουν Σπάνιες Γαίες στην Ελλάδα .....	122
2.5.2	Σπάνιες Γαίες σε Μαύρη Άμμο .....	126
2.5.3	Σπάνιες Γαίες σε Γρανίτες και Γρανιτικούς Πηγματίτες .....	127
2.5.4	Σπάνιες Γαίες και Οφιόλιθοι .....	127
2.5.5	Οι Σπάνιες Γαίες σε Φωσφορίτες.....	127
	Βιβλιογραφία .....	130

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Ο ΤΡΟΠΟΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΒΑΔΩΝ ΤΟΥ ΥΤΤΕΡΒΙΟΥ .....	73
Διάγραμμα 2 ΑΡΙΘΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΘΕ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ ΤΟΥ ΥΤΤΕΡΒΙΟΥ ..	74
Διάγραμμα 3 ΟΙ ΠΙΟ ΜΕΓΑΛΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΟΙ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ Η ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΜΠΟΡΙΟ ΤΟ 2022.....	98
Διάγραμμα 4 ΕΚΤΙΜΩΜΕΝΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΑΝΑ ΧΩΡΑ ΣΕ ΕΚΑΤΟΜΜΥΡΙΑ ΜΕΤΡΙΚΟΥΣ ΤΟΝΟΥΣ.....	99
Διάγραμμα 5 Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ 1956-2020 ΟΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ Η ΚΑΤΑΡΡΕΥΣΗ ΤΗΣ ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ Η ΠΛΗΡΗΣ ΕΠΙΚΡΑΤΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΑΣ .....	100
Διάγραμμα 6 ΣΕΝΑΡΙΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΙΣ ΗΠΑ .....	105

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ <b>Σφάλμα!</b> Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Εικόνα 2 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΣΚΑΝΔΙΟΥ <b>Σφάλμα!</b> Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Εικόνα 3 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ .....	34
Εικόνα 4 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΠΡΟΜΗΘΕΙΟΥ .....	43
Εικόνα 5 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΣΑΜΑΡΙΟΥ .....	46

Εικόνα 6 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ .....	51
Εικόνα 7 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΤΕΡΒΙΟΥ .....	54
Εικόνα 8 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ .....	56
Εικόνα 9 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΟΛΜΙΟΥ .....	59
Εικόνα 10 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΕΡΒΙΟΥ .....	64
Εικόνα 11 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΘΟΥΛΙΟΥ <b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>	
Εικόνα 12 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΥΤΤΕΡΒΙΟΥ .....	71
Εικόνα 13 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΛΟΥΤΕΤΙΟΥ .....	76
Εικόνα 14 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ....	91
Εικόνα 15 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΑ ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΑ .....	92
Εικόνα 16 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	93
Εικόνα 17 ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΣΤΗΛΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΠΑΡΝΑΣΣΟΥ-ΓΚΙΩΝΑΣ.....	125

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΙΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΘΑΡΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	18
--	----

Πίνακας 2 ΟΙ ΕΛΑΦΡΙΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΒΑΡΙΕΣ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ .....	20
Πίνακας 3 ΟΙ ΤΟΜΕΙΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ.....	24
Πίνακας 4 Η ΓΕΝΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ....	27
Πίνακας 5 ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΤΟΜΙΚΟ ΤΟΥΣ ΑΡΙΘΜΟ ΚΑΙ ΤΟ ΣΥΜΒΟΛΟ ΤΟΥΣ .....	81
Πίνακας 6 Η ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ .....	83
Πίνακας 7 ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΠΙΝΑΚΑ .....	85
Πίνακας 8 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΧΩΡΩΝ	97
Πίνακας 9 ΟΡΥΚΤΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΜΕΣ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	118
Πίνακας 10 ΟΡΥΚΤΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΜΕΣ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	123

## Κατάλογος Φωτογραφιών

φωτογραφία 1 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΚΑΝΔΙΟ .....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
φωτογραφία 2 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΥΤΤΡΙΟ.....	32
φωτογραφία 3 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΛΑΝΘΑΝΙΟ..	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
Φωτογραφία 4 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΔΗΜΗΤΡΙΟ.....	39

Φωτογραφία 5 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΝΕΟΔΥΜΙΟ .....	40
Φωτογραφία 6 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΠΡΟΜΗΘΕΙΟ .....	42
Φωτογραφία 7 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΑΜΑΡΙΟ .....	46
Φωτογραφία 8 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΕΥΡΩΠΕΙΟ .....	48
Φωτογραφία 9 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟ .....	50
Φωτογραφία 10 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΤΕΡΒΙΟ .....	52
Φωτογραφία 11 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΔΥΣΠΡΟΣΙΟ .....	55
Φωτογραφία 12 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΟΛΜΙΟ.....	58
Φωτογραφία 13 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΕΡΒΙΟ.....	61
Φωτογραφία 14 ΤΟ ΡΟΖ ΟΞΕΙΔΙΟ $Er_2O_3$ .....	62
Φωτογραφία 15 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΘΟΥΛΙΟ .....	68
Φωτογραφία 16 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΥΤΤΕΡΒΙΟΥ .....	71
Φωτογραφία 17 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΛΟΤΕΤΙΟ .....	75
Φωτογραφία 18 ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ.....	86

## Κατάλογος Χαρτών

Χάρτης 1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΟΠΟΘΕΣΙΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΜΜΟΥΔΙΕΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΕΣ ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ .....	96
--	----

Χάρτης 2 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΚΡΙΣΙΜΑ ΟΡΥΚΤΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ .....	107
Χάρτης 3 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ... 109	
Χάρτης 4 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ... 114	
Χάρτης 5 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟ ΒΟΡΕΙΟ ΑΙΓΑΙΟ .....	115
Χάρτης 6 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΚΡΙΣΗΜΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΤΟ ΕΑΓΜΕ.118	

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία αυτή συντάχθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Κλιματική Κρίση και Τεχνολογίες Πληροφορικής και Επικοινωνιών (MSc in Climate Crisis and Information and Communication Technologies)», του Τμήματος Ψηφιακών Συστημάτων του Πανεπιστημίου Πειραιώς, ακαδημαϊκή περίοδος 2023-2024.

Η επιλογή του θέματος της έρευνας γύρω από τις Σπάνιες Γαίες στην Ελλάδα και την γεωπολιτική τους σημασία, έγινε με την παρότρυνση του καθηγητή μου και προέδρου του ΠΜΣ κ. Γιάννη Μανιάτη. Στην εργασία αυτή έγινε προσπάθεια να προσεγγισθεί το θέμα των Σπάνιων Γαιών με την οπτική της νέας γνώσης που αποκτήθηκε στα μαθήματα του ΜΠΣ και της βάσης των γεωλογικών γνώσεων των πτυχιακών μου σπουδών στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Θέλω να ευχαριστήσω το σύνολο των καθηγητών και επισκεπτών που στα πλαίσια των μαθημάτων του ΠΜΣ μας έκαναν πλούσιους σε γνώσεις, αλλά κυρίως βοήθησαν για την ανάπτυξη της κριτικής σκέψης και του τρόπου προσέγγισης της τεχνολογίας και των υλικών από τα οποία εξαρτάται.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι Σπάνιες Γαίες είναι μια ομάδα 17 μετάλλων που περιλαμβάνουν τις 15 Λανθανίδες, το Ύτριο και το Σκάνδιο. Έχουν ιδιαίτερη ηλεκτρονική δομή. Αυτή τους επιτρέπει να έχουν εξαιρετικές οπτικές, μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Για αυτό και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα για να παραχθεί ένας σημαντικός αριθμός προϊόντων υψηλής τεχνολογίας. Έχουν εφαρμογές στην κατασκευή μεταλλουργικών μηχανήματων, ηλεκτρονικών συσκευών, συσκευών πληροφορικής, στις επίπεδες οθόνες, στις ανεμογεννήτριες, στους καταλύτες των αυτοκινήτων, στις μπαταρίες των ηλεκτρονικών αυτοκινήτων. Χρησιμοποιούνται επίσης στην κατασκευή συστημάτων για δορυφόρους, στην μυσική βιομηχανία, στην παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας, στις οπτικές ίνες, στις μεταφορές, αλλά και στην εθνική αμυντική και στρατιωτική βιομηχανία και σε πολλές άλλες βιομηχανικές εφαρμογές (3).

Αφού οι σπάνιες γαίες διαδραματίζουν ένα τόσο σημαντικό ρόλο στην εθνική ασφάλεια και στρατηγική ως σημαντικός βασικός πόρος υψηλής τεχνολογίας, ο ασφαλής και μακροπρόθεσμος εφοδιασμός αυτών των σημαντικών πρώτων υλών, εξελίσσεται σε σημαντικό γεωπολιτικό ζήτημα.

Σε αντίθεση με ότι υποδηλώνει το όνομά τους, οι «Σπάνιες Γαίες» είναι άφθονες στον πλανήτη. Η σπανιότητά τους αναφέρεται κυρίως στην δυσκολία εξόρυξης και επεξεργασίας τους αφού δεν βρίσκονται σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλές και οι διαδικασίες εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων τους δυσκολεύουν την οικονομική εκμετάλλευσή τους.

Παρόλα αυτά, η ζήτηση σπάνιων γαιών αυξάνεται συνεχώς, εξαιτίας της βιομηχανικής τους μοναδικότητας, όπως προαναφέρθηκε, σε εφαρμογές και χρήσεις προϊόντων υψηλής τεχνολογίας και ειδικότερα στις λεγόμενες «Πράσινες Τεχνολογίες». Οι δύο πρώτες δεκαετίες του εικοστού πρώτου αιώνα χαρακτηρίζονται από ραγδαίες εξελίξεις, τόσο στην υψηλή τεχνολογία όσο και στην πράσινη ανάπτυξη. Χρησιμοποιούνται ευρέως στα επιτεύγματα της ψηφιακής τεχνολογίας σε όλες τις επιστήμες και στις καθημερινές εφαρμογές. Ο ρυπογόνος λιγνίτης και το πετρέλαιο καταργούνται σιγά σιγά και γίνεται όλο και



μεγαλύτερη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την προστασία του περιβάλλοντος, ενώ όλο και περισσότερο συζητείται διεθνώς η «πράσινη ανάπτυξη». (4) (5)

Επισημαίνεται πως η πράσινη ανάπτυξη ονομάζεται και βιώσιμη ανάπτυξη, δηλαδή εκείνη η ανάπτυξη που εξασφαλίζεται η αειφορία της. Σημαντική παράμετρος η επάρκεια της ενέργειας για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.. Είναι απαραίτητο επίσης να υπάρχουν οι ορυκτές πρώτες ύλες. Για να παραχθούν όμως προϊόντα υψηλής τεχνολογίας και πράσινη ενέργεια, δημιουργείται μεγάλη ζήτηση για αυτές τις κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες. Αυτές βρίσκονται σε περιορισμένα αποθέματα ή σε περιορισμένη διάθεση σε σχέση με την ολοένα αυξανόμενη χρήση τους σε εφαρμογές της βιώσιμης -πράσινης ανάπτυξης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι Σπάνιες Γαίες.

Πρέπει να σημειωθεί πως κατά την εξόρυξη και την επεξεργασία των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών δημιουργούνται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Ειδικά κατά την εξόρυξη και επεξεργασία των Σπάνιων Γαιών, εντοπίζεται εκπομπή ραδιενέργειας, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων Ουρανίου και Θορίου αλλά και άλλων ραδιενεργών στοιχείων (6). Είναι γνωστές οι δυσκολίες περιβαλλοντικής αδειοδότησης τέτοιων εγκαταστάσεων, αλλά και η δαπανηρή περιβαλλοντική διαχείριση αυτών , τουλάχιστον στην Ευρώπη, τις ΗΠΑ, τον Καναδά και την Αυστραλία. Αντίθετα σε άλλες χώρες όπως στην Κίνα , στην Ρωσία, στην Βραζιλία, στην Χιλή, δεν υπάρχουν αυστηροί περιορισμοί με αποτέλεσμα να δημιουργείται ανισοβαρής οικονομικός ανταγωνισμός με τις δυτικές χώρες, αλλά σε βάρος, του φυσικού και ανθρωπογενούς περιβάλλοντος των χωρών αυτών (5).

ΥΛΙΚΑ	ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΦΙΛΜ	ΑΝΕΜΟΓΕΝΝΗΤΡΙΕΣ	ΟΧΗΜΑΤΑ		ΦΩΤΙΣΜΟΣ
	ΕΠΕΝΔΥΣΗ	ΜΑΓΝΗΤΕΣ	ΜΑΓΝΗΤΕΣ	ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ	ΦΩΣΦΟΡΙΖΟΝΤΑ
ΙΝΔΙΟ	X				
ΓΑΛΛΙΟ	X				
ΤΕΛΛΟΥΡΙΟ	X				
ΔΥΣΠΡΟΣΙΟ		X	X		
ΠΡΑΣΕΟΔΥΜΙΟ		X	X	X	
ΝΕΟΔΥΜΙΟ		X	X	X	
ΛΑΝΘΑΝΙΟ				X	X
ΚΟΒΑΛΤΙΟ				X	
ΜΑΓΓΑΝΙΟ				X	
ΝΙΚΕΛΙΟ				X	
ΛΙΘΙΟ				X	
ΔΗΜΗΤΡΙΟ				X	X
ΤΕΡΒΙΟ					X
ΕΥΡΩΠΙΟ					X
ΥΤΤΡΙΟ					X
ΥΛΙΚΑ ΣΤΙΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΘΑΡΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ					

*Πίνακας 1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΤΙΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΘΑΡΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ*

Η Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια της έρευνας για τις Σπάνιες Γαίες, θεσμοθέτησε και χρηματοδοτεί το πρόγραμμα EURARE, European Rare Earths Project, στο οποίο συμμετέχουν πολλά Πανεπιστήμια, Ινστιτούτα και άλλοι Δημόσιοι και Ιδιωτικοί φορείς από 11 Ευρωπαϊκές χώρες. Από την Ελλάδα συμβάλλουν το ΕΜΠ, το ΕΚΒΑΑ και το ΕΑΓΜΕ (7). Στην Ελλάδα έχουν εντοπισθεί αξιοποιήσιμα, κατ' αρχή, κοιτάσματα Σπάνιων Γαιών, αξιολογώντας τα γεωλογικά και κοιτασματολογικά δεδομένα των περιορισμένων συστηματικών ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί. Σημειώνετε πως τα πολυμεταλλικά κοιτάσματα της Σερβομακεδονικής μεταλλογενετικής ζώνης κυρίως Επιθερμικού και Πορφυριτικού τύπου, είναι τα ποιο ελπιδοφόρα. Η ζώνη της Ροδόπης είναι επίσης ενδιαφέρουσα καθώς και τα κοιτάσματα Βωξιτών και Λατεριτών της Υποπελαγονικής Ζώνης από τα οποία παράγονται ως γνωστών, Αργίλιο (Αλουμίνιο, Al) και Νικέλιο (Ni) και περιέχουν σημαντικές ποσότητες Σπάνιες Γαίες. Το αν οι εμφανίσεις αυτές μπορούν να στηρίξουν οικονομικά εγχειρήματα επενδυτών, λαμβάνοντας υπόψη τις περιβαλλοντικές και κοινωνικές παραμέτρους, είναι ένα θέμα που πρέπει να μελετηθεί σοβαρά και άμεσα (2).

Στην εργασία αυτή θα προσπαθήσουμε να προσεγγίσουμε το θέμα «Σπάνιες Γαίες» από γεωπολιτική σκοπιά, αφού γνωρίσουμε τα εκπληκτικά αυτά στοιχεία, καθώς και τις ιδιότητές τους που τα κάνουν τόσο ξεχωριστά, ενδιαφέροντα και περιζήτητα.

## 1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α΄ . ΠΟΙΕΣ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

Όπως αναφέραμε, αυτά τα μέταλλα δεν είναι τόσο σπάνια όσο υποδηλώνει το όνομά τους, αλλά είναι δύσκολο να εξορυχθούν. Και συνήθως δεν συσσωρεύονται σε ορυκτά. Αν συνδυάσουμε αυτά τα σπάνια μέταλλα με τις απαιτήσεις των εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας, υπάρχουν κάθε είδους οικονομικοί και πολιτικοί λόγοι που κάνουν τις Σπάνιες Γαίες πολύ ενδιαφέρουσες (8). Για αυτό τα στοιχεία Σπάνιων Γαιών ονομάζονται « το αλατοπίπερο» της μεταλλευτικής βιομηχανίας επειδή η προσθήκη μικρών ποσοτήτων Σπάνιων Γαιών στα μέταλλα βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες των κραμάτων που δημιουργούνται. Δηλαδή οι Σπάνιες Γαίες, είναι δεκαεπτά στοιχεία που αν προστεθούν σε στοιχεία όπως για παράδειγμα ο Σίδηρος και το Βόριο, παράγονται κράματα με φυσικές και χημικές ιδιότητες που κανένα από τα δύο δεν θα μπορούσε να επιτύχει μόνο του. Η ευρεία εφαρμογή των κραμάτων αυτών στην τεχνολογική πρόοδο κυμαίνεται από απλά καταναλωτικά προϊόντα έως την κατασκευή υποδομών. Με αυτόν τον τρόπο, φτάνουμε στην τεχνολογία του σήμερα, με μεγαλύτερη απόδοση, ποιότητα, ταχύτητα, ανθεκτικότητα και ενεργειακή σταθερότητα. Δηλαδή τα προϊόντα που περιέχουν τεχνολογία σπάνιων γαιών συμβάλλουν στην προώθηση της παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης, διατηρώντας παράλληλα υψηλά πρότυπα διαβίωσης των κοινωνιών. Εδώ πρέπει να επισημανθεί η εφαρμογή τους στην ιατρική, με εφαρμογές που σώζουν ζωές. (3). Θεωρούνται απλώς σπάνιες επειδή είναι δύσκολο να εξαχθούν σε καθαρή μορφή σε επαρκείς ποσότητες για να ικανοποιήσουν όλες τις βιομηχανικές ανάγκες.

### 1.1 Σπάνιες γαίες στη χημεία

Ας δούμε τις Σπάνιες Γαίες και τις ιδιότητές τους, επαναλαμβάνοντας πως δεν είναι ιδιαίτερα σπάνιες ως προς την αφθονία τους στον φλοιό της γης. Ωστόσο, οι μοναδικές τους ιδιότητες οφείλονται στην ατομική τους δομή (9). Έχουν ηλεκτρονικές δομές που τις διαφοροποιούν από τα άλλα μεταλλικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Ενώ όλες οι Σπάνιες Γαίες έχουν ορισμένες κοινές σημαντικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, κάποιες έχουν και ιδιαίτερες, πιο συγκεκριμένες που τις χαρακτηρίζουν. Πάντα βρίσκονται μαζί με άλλα ορυκτά και πετρώματα και είναι

δύσκολο να διαχωριστούν το ένα από το άλλο λόγω των χημικών ομοιοτήτων τους. Αυτό στην Γεωλογία ονομάζεται χημική συνοχή.

Οι Σπάνιες Γαίες έχουν γίνει πολύ γνωστές και για τις χημικές τους ιδιότητες, οι οποίες έχουν εφαρμογές σε πολυάριθμες πρακτικές χρήσεις. Επισημαίνουμε πως συγκεκριμένες εφαρμογές απαιτούν συγκεκριμένα στοιχεία, επομένως είναι ανάγκη να μπορέσουμε να τα διαχωρίσουμε. Οι διαδικασίες διαχωρισμού έχουν μεγάλο πολιτικό, οικονομικό, κοινωνικό και περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Οι ομαδοποίηση των Σπάνιων Γαιών, εκτός από την ατομική δομή, γίνεται και με βάση τις χημικές τους ιδιότητες. Το μέγεθος είναι επίσης ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα. Το ατομικό μέγεθος των Λανθανιδών μειώνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού. Αυτό προκαλεί τον διαχωρισμό των ελαφρύτερων Σπάνιων Γαιών από τις βαρύτερες σπάνιες γαίες. Έτσι οι δύο ομάδες παράγονται από διαφορετικά ορυκτά και πετρώματα (6).

The image shows a periodic table with two groups of elements highlighted in green. The first group, labeled 'Light Rare Earths Elements', includes Lanthanum (La, 57), Cerium (Ce, 58), Praseodymium (Pr, 59), Neodymium (Nd, 60), Promethium (Pm, 61), Samarium (Sm, 62), and Europium (Eu, 63). The second group, labeled 'Heavy Rare Earths Elements', includes Gadolinium (Gd, 64), Terbium (Tb, 65), Dysprosium (Dy, 66), Holmium (Ho, 67), Erbium (Er, 68), Thulium (Tm, 69), Ytterbium (Yb, 70), and Lutetium (Lu, 71). Below the main table, there is a separate row of elements from Actinium (Ac) to Lanthanum (La) and another row from Actinium (Ac) to Lutetium (Lu).

Πίνακας 2 ΟΙ ΕΛΑΦΡΙΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΒΑΡΕΣ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Για παράδειγμα, αν αναφέρουμε το Λουτέτιο (Lu), διαπιστώνουμε ότι μπορεί πιο εύκολα να αντικαταστήσει άλλα στοιχεία σε ορυκτά όπου οι «διαθέσιμες θέσεις» είναι σχετικά μικρές. Οι ενώσεις Σπάνιων Γαιών είναι συνήθως ιοντικές και πολύ σταθερές.

Χαρακτηριστικό είναι πως τα οξείδια των Σπάνιων Γαιών, είναι από τις πιο σταθερές ενώσεις. Οι περισσότερες από τις Λανθανίδες έχουν τρισθενή δεσμό για αυτό βρίσκονται στην θέση IIIβ του περιοδικού πίνακα.

Όπως προαναφέρθηκε οι Σπάνιες γαίες οφείλουν τις ιδιαίτερες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες στην ατομική τους δομή. Για την κατανόηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της δομής των ατόμων των Σπάνιων Γαιών, αναφέρουμε μερικά βασικά στοιχεία χημείας (10).

Η δομή του σύγχρονου περιοδικού πίνακα στηρίζεται στο νόμο περιοδικότητας του Moseley «η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού» Εύκολα μπορεί κανείς να συσχετίσει την περιοδική κατάταξη των στοιχείων με την ηλεκτρονική δομή των ατόμων τους (11).

Με βάση την ηλεκτρονική δομή και συγκεκριμένα τον τύπο της υποστιβάδας στην οποία ανήκει το τελευταίο ηλεκτρόνιο (με τη μεγαλύτερη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονικής δόμησης, ο περιοδικός πίνακας μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις τομείς *s*, *p*, *d*, *f*, όπως φαίνεται στο πίνακα 3.

Για παράδειγμα το Άζωτο, που έχει την ηλεκτρονιακή δομή  $1s^2 2s^2 2p^3$ , ανήκει στον τομέα *p*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (αυτό με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι στην υποστιβάδα *p*. Ανάλογα, ο Σίδηρος  $26\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  ανήκει στον τομέα *d*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο, με βάση τη σειρά δόμησης *aufbau*, είναι στην υποστιβάδα *d*. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι,

- Τομέας περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μέγιστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονικής δόμησης *aufbau*) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας π.χ. *s*, *p*, *d* ή *f*.

Η διαίρεση αυτή του περιοδικού πίνακα σε τομείς δείχνει καθαρά τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου ενός στοιχείου και της θέσης αυτού στον περιοδικό πίνακα.

Τομέας s: Ο τομέας s περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες (κατακόρυφες στήλες) του περιοδικού πίνακα Δηλαδή, την ομάδα των αλκαλίων (Na, K κλπ.) και την ομάδα των αλκαλικών γαιών (Ca, Mg κλπ.). Επιπλέον στον τομέα αυτό ανήκει το Υδρογόνο. Η υποστιβάδα s έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας s έχει δύο ομάδες. Οι ομάδες αυτές ονομάζονται:

Με βάση τους τομείς	$s^1$	$s^2$
με την κλασική αρίθμηση	IA	IIA
με τη νέα αρίθμηση ομάδων	1	2

Τομέας p: Η υποστιβάδα p περιέχει το πολύ έξι ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας p περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες στοιχείων. Οι ομάδες αυτές είναι η ομάδα του Βορίου, του Άνθρακα, του Αζώτου, του Θείου, των αλογόνων και των ευγενών αερίων και μπορούν να ονομαστούν:

με βάση τους τομείς :	$p^1$	$p^2$	$p^3$	$p^4$	$p^5$	$p^6$
με την κλασική αρίθμηση :	III	VIA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
με τη νέα αρίθμηση:	13	14	15	16	17	ή 0 18

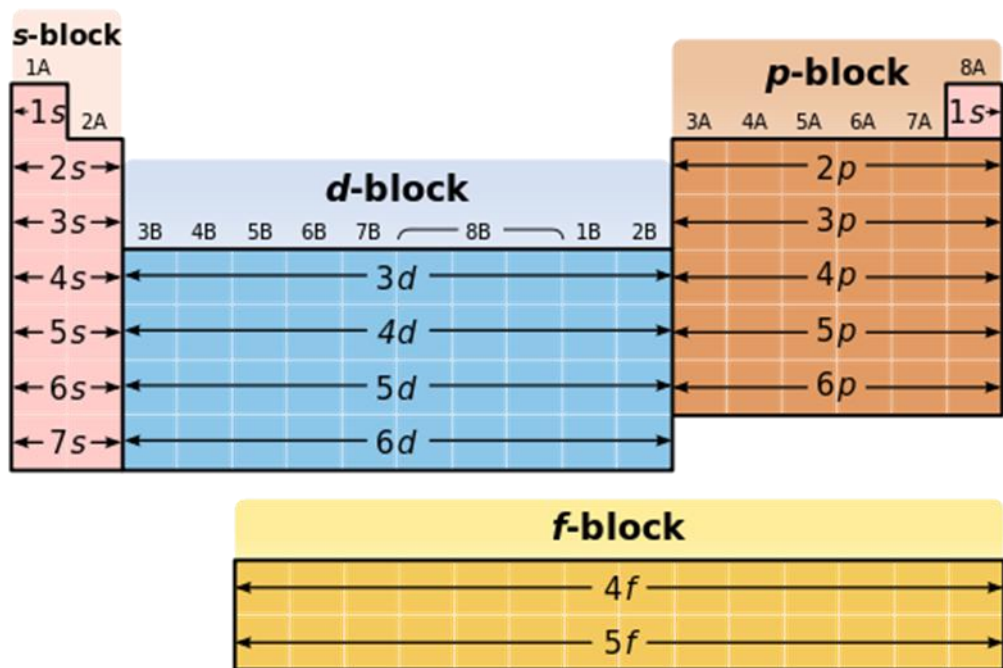
Έτσι, το 7N :1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> μπορούμε να πούμε ότι ανήκει στο τομέα p και στην ομάδα p3,ήVAή15.

Τομέας d: Ο τομέας d περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονική δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε υποστιβάδα d. Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει τα στοιχεία μετάπτωσης. Η υποστιβάδα d χωράει 10 ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας d έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες ομάδες). Αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς :	$d^1$	$d^2$	$d^3$	...	$d^{10}$
με την κλασική αρίθμηση :	IIIB	IVB	VB	...	IIIB
με τη νέα αρίθμηση:	3	4	5	...	12

Δηλαδή, το άτομο του Σιδήρου ανήκει στον τομέα d, επειδή με βάση την ηλεκτρονιακή δομή (1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> ) το τελευταίο του ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην υποστιβάδα d. Επίσης μπορούμε να πούμε, ότι ο Σίδηρος ανήκει στην ομάδα d6 ή με βάση τον παλιό τρόπο αρίθμησης των ομάδων στις τριάδες (VIII) ή με το νέο τρόπο αρίθμησης στην 8.

Τομέας f: Ο τομέας f περιλαμβάνει στοιχεία, των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο ανήκει σε υποστιβάδα f. Επειδή η υποστιβάδα f χωράει 14 ηλεκτρόνια, ο τομέας f περιλαμβάνει 14 ομάδες. Στον τομέα αυτό βρίσκονται οι Λανθανίδες, οι οποίες ανήκουν στην 6η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 58 -71 και οι ακτινίδες, οι οποίες ανήκουν στην 7η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 90-103.



Πίνακας 3 ΟΙ ΤΟΜΕΙΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

Οι δύο αυτοί περίοδοι περιέχουν αποκλειστικά και μόνο στοιχεία του *s* και *p* τομέα. Στην 4<sup>η</sup>, όμως, περίοδο εκτός από τα στοιχεία του τομέα *s* και *p* υπάρχουν και τα στοιχεία του *d* τομέα. Αν επικεντρωθούμε στις ιδιότητες των στοιχείων του τομέα *d*. Μελετώντας τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των στοιχείων αυτών παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές μεταξύ των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά τη ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική υποστιβάδα, δηλαδή στην 3*d*, ενώ η 4<sup>η</sup> στιβάδα σε όλα σχεδόν αυτά τα στοιχεία παραμένει με δύο ηλεκτρόνια. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης. Δηλαδή,

- ***Στοιχεία μετάπτωσης είναι τα στοιχεία που καταλαμβάνουν τον τομέα d του περιοδικού πίνακα.***

Τα στοιχεία μετάπτωσης, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, βρίσκονται σε τρεις περιόδους και έτσι δημιουργούνται αντίστοιχα, οι τρεις σειρές των στοιχείων μετάπτωσης.

1<sup>η</sup> σειρά:                                      στοιχεία                                      4<sup>ης</sup> περιόδου  
 2<sup>η</sup> σειρά:                                      στοιχεία                                      5<sup>ης</sup> περιόδου



3<sup>η</sup> σειρά: στοιχεία 6<sup>η</sup> περίοδος

Στα στοιχεία της 1<sup>ης</sup> σειράς (4<sup>ης</sup> περιόδου) γίνεται πλήρωση της 3*d* υποστιβάδας (η υποστιβάδα 4*s* είναι ήδη συμπληρωμένη γιατί έχει μικρότερη ενέργεια). Αναλογικά, στη 2<sup>η</sup> σειρά πληρώνεται η 4*d* υποστιβάδα, ενώ η 5*s* είναι συμπληρωμένη.

Επίσης στη 3<sup>η</sup> σειρά πληρώνεται η 5*d* υποστιβάδα, ενώ η 6*s* είναι συμπληρωμένη. Δηλαδή στοιχεία μετάπτωσης ονομάζονται όλα τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ των κύριων ομάδων II και III και ανήκουν στον d τομέα του Περιοδικού πίνακα. Πρόκειται για 24 μεταλλικά χημικά στοιχεία. Η ονομασία τους οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα των στοιχείων αυτών διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στιβάδες (στάθμες).

Παρότι ο όρος "μετάπτωση" στη χημεία δεν έχει κάποια ιδιαίτερη σημασία, καθιερώθηκε η χρήση του μόνο και μόνο για τη διάκριση αυτής της ομάδας, τα στοιχεία της οποίας παρουσιάζουν ιδιαίτερες ομοιότητες στις ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων τους. Στην πραγματικότητα τα στοιχεία μετάπτωσης καλύπτουν τις μεσαίες ομάδες, (Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, και VIII), του ανεπτυγμένου περιοδικού συστήματος των χημικών στοιχείων. Τα στοιχεία των παραπάνω ομάδων διακρίνονται σε δύο επιμέρους βασικούς τύπους στην:

1. **"Τομέας d"**, της οποίας τα άτομα των στοιχείων διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους (n-1) στη d ενεργειακή στάθμη, (n = κβαντικός αριθμός του ατόμου) και
2. **"Τομέας f"**, της οποίας τα άτομα των στοιχείων διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους (n-2) στην f ενεργειακή στάθμη. Τα χημικά στοιχεία της ομάδας αυτής ταξινομήθηκαν σε τρεις χημικές ομάδες που λαμβάνουν ονομασία εκ του πρώτου στοιχείου εκάστης σειράς και που πρόκειται για τις Λανθανίδες ,τις Ακτινίδες καθώς και τα τεχνητά υπερυπόβιοτα στοιχεία οι οποίες και εξετάζονται χωριστά.**Δηλαδή οι Σπάνιες Γαίες εκτός του Σκάνδιου και του Ίττριου ανήκουν στην ομάδα f.**

Έτσι κατόπιν των παραπάνω υπό την έννοια "στοιχεία μετάπτωσης" καθιερώθηκε ευρύτερα να θεωρούνται και να εξετάζονται μόνο τα χημικά αυτά στοιχεία που εμφανίζουν ενδιάμεσες ιδιότητες ανάμεσα στα μέταλλα της ομάδας II και σε εκείνα της ομάδας III. δηλαδή της

ομάδας d. Σ' αυτά περιλαμβάνονται δραστικά και μη-δραστικά μέταλλα όπως ο Σίδηρος, ο Ψευδάργυρος, το Νικέλιο, το Χρώμιο, ο Χαλκός, ο Άργυρος, ο Χρυσός, ο Λευκόχρυσος και ο Υδράργυρος.

Τα στοιχεία μετάπτωσης έχουν πολλές κοινές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική στιβάδα, ενώ η εξωτερική στιβάδα σε όλα σχεδόν τα στοιχεία αυτά παραμένει με 2 ηλεκτρόνια. Οι κοινές ιδιότητες των στοιχείων μετάπτωσης συνοψίζονται παρακάτω:

- έχουν μεταλλικό χαρακτήρα
- έχουν πολλούς αριθμούς οξειδωσης
- είναι παραμαγνητικά (έλκονται από το μαγνητικό πεδίο διότι διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια)
- σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
- σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις
- έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

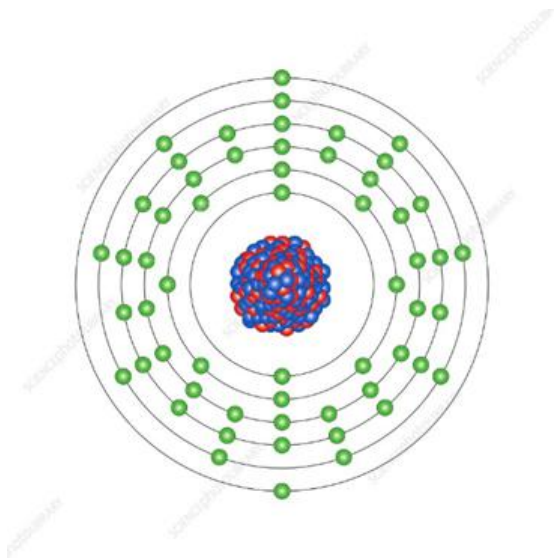
Επικεντρώνοντας στην μελέτη της δομής των στοιχείων των Σπάνιων Γαιών παρατηρούμε πως η ηλεκτρονική Διαμόρφωση των ατόμων των Λανθανιδών είναι στοιχεία της ομάδας d και f Η τρίτη μεταβατική σειρά (εσωτερική) ή σειρά 4f περιέχει 15 στοιχεία από το Λανθάνιο (La) έως το Λουτένιο (Lu) με την 5d υποστιβάδα να είναι γεμάτη με ηλεκτρόνια (9).

Οι Λανθανίδες είναι μαλακά μέταλλα παρόμοια με τα στοιχεία της πρώτης περιόδου και κόβονται εύκολα με μαχαίρι. Τα στοιχεία είναι δύσκολο να διαχωριστούν όταν βρίσκονται στο ίδιο μέταλλευμα επειδή έχουν παρόμοιες ατομικές ακτίνες.

Η γενική ηλεκτρονική διαμόρφωση των Σπάνιων Γαιών είναι  $[Xe] 4f^{0-14} 5d^{0-1} 6s^2$  όπου η τροχιακή 4f συμπληρώνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός.

<b>Name</b>	<b>Symbol</b>	<b>Atomic#</b>	<b>Electron configuration</b>
lanthanum	La	57	(Xe)5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Cerium	Ce	58	(Xe)4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Praseodymium	Pr	59	(Xe)4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Neodymium	Nd	60	(Xe)4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Promethium	Pm	61	(Xe)4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Samarium	Sm	62	(Xe)4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Europium	Eu	63	(Xe)4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gadolinium	Gd	64	(Xe)4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Terbium	Tb	65	(Xe)4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Dysprosium	Dy	66	(Xe)4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Holmium	Ho	67	(Xe)4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Erbium	Er	68	(Xe)4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Thulium	Tm	69	(Xe)4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Ytterbium	Yb	70	(Xe)4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lutetium	Lu	71	(Xe)4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

*Πίνακας 4 Η ΓΕΝΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ*



Εικόνα 1 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ

Από την παραπάνω ηλεκτρονική διαμόρφωση, παρατηρούμε για παράδειγμα, πως το Λανθάνιο, La έχει το 5d τροχιακό κατειλημμένο από μονήρη ηλεκτρόνια, αλλά μετά η περαιτέρω πλήρωση του 5d τροχιακού στα υπόλοιπα στοιχεία, διακόπτεται. Καθώς το πυρηνικό φορτίο αυξάνεται κατά μία μονάδα από το La στο Δημήτριο Ce, τα τροχιακά 4f είναι υψηλότερα σε ενέργεια. Και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να πέφτουν ελαφρώς κάτω από τα τροχιακά του επιπέδου 5d 4f-, και να αρχίζουν να γεμίζουν πλήρως μέχρι το Λουτέτιο Lu, πριν το ολικό γέμισμα του τροχιακού 5d.

Έτσι η διαμόρφωση της στιβάδας σθένους είναι  $4f^{0,2-14} 5d^0$  ή  $1 6s^2$ . Αυτή η διαμόρφωση υποδεικνύει ότι το πρόσθετο ηλεκτρόνιο εισέρχεται στο επίπεδο 4f χωρίς να μεταβάλλει τα ηλεκτρόνια στο τροχιακό 6s. Χρησιμοποιώντας για παράδειγμα την περίπτωση του Γαδολίνιου Gd παρατηρούμε πως η πλήρωση των τροχιακών 4f δεν είναι κανονική. Αυτό σημαίνει ότι το πρόσθετο ηλεκτρόνιο στο Γαδολίνιο Gd δεν εισέρχεται σε τροχιακό 4f αλλά πηγαίνει σε επίπεδο 5d. Αυτό συμβαίνει επειδή τα τροχιακά 4f και 5d στο Γαδολίνιο Gd βρίσκονται περίπου στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο και το άτομο του Γαδολίνιου Gd τείνει να διατηρεί τη διαμόρφωση με «μισογεμισμένα» επίπεδα 4f- που είναι σχετικά πιο σταθερά. Το Γαδολίνιο δηλαδή έχει τη διαμόρφωση  $f^7 d^1$ , σύμφωνα με την ανάγκη για μια σταθεροποιημένη ενεργειακά, έστω μισογεμάτη, στιβάδα f.

Το Λανθάνιο παρά το γεγονός ότι δεν περιέχει f τροχιακά εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με τα υπόλοιπα στοιχεία της σειράς. Τα Λανθανίδια έχουν ηλεκτρονική δομή:  $4f(n)5s(2)5p(6)6s(2)$  όπου το n κυμαίνεται μεταξύ 0 και 14. Η δόμηση των ηλεκτρονίων γίνεται με στα 4 f τροχιακά και παρουσιάζεται στον πίνακα 4. Αυτά βρίσκονται στο εσωτερικό της ηλεκτρονικής δομής του μετάλλου, καθώς σε μεγαλύτερη απόσταση από τον πυρήνα εντοπίζονται τα πλήρη, χαμηλότερης ενέργειας, εξωτερικά τροχιακά. 5s, 5p και 6s και σε ορισμένες περιπτώσεις και από τα 5d, όπως στο Λανθάνιο, το Γαδολίνιο, Λουτέτιο. Η δόμηση των 4 f εσωτερικών τροχιακών είναι υπεύθυνη για τα χαρακτηριστικά των Λανθανιδών, όπως οι οπτικές και οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Είναι σταθερά συνήθως στην τρισθενή τους μορφή, ωστόσο η κατάσταση οξειδώσεως +2 είναι επίσης σημαντική για τις συμπληρωμένες και ημισυμπληρωμένες 4 f ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις του Eu(II) και του Yb(II) αντίστοιχα. Υψηλότερες καταστάσεις οξειδώσεως είναι ασυνήθιστες για τα Λανθανίδια. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το Δημήτριο, το οποίο εμφανίζεται στην οξειδωτική κατάσταση +4 και συμπεριφέρεται ως ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό (1.2.4).

Οι Λανθανίδες χαρακτηρίζεται επίσης από μια συνεχή μείωση της ιοντικής τους ακτίνας, καθώς τα 4 f εσωτερικά τροχιακά πληρούνται με ηλεκτρόνια. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως Λανθανιδική συστολή και οφείλεται στην ασθενή προάσπιση των εξωτερικών ηλεκτρονίων. (n=5 και n=6) από τα 4 f ηλεκτρόνια (αύξηση του δραστικού πυρηνικού φορτίου), με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της ιοντικής ακτίνας λόγω της ισχυρής έλξης από το φορτίο του πυρήνα. Η ιδιότητα αυτή των λανθανιδών γίνεται φανερή από τις ατομικές ακτίνες των ουδέτερων στοιχείων, ωστόσο παρατηρείται καλύτερα από τις αντίστοιχες ακτίνες των τρισθενών ιόντων (9).

## 1.2 Συνοπτική παρουσίαση των Σπάνιων Γαιών (REE)

Για την κατανόηση της σημασίας των Σπάνιων Γαιών και των ιδιοτήτων τους, καθώς και των δυνατοτήτων τους σε διάφορες εφαρμογές, ακολουθεί μια συνοπτική παρουσίαση των στοιχείων αυτών.

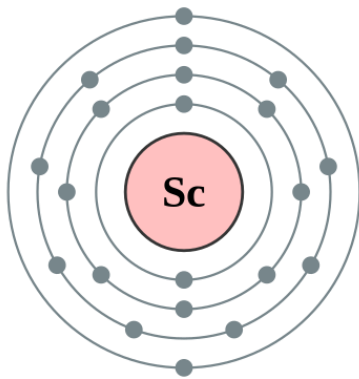
### 1.2.1 ΣΚΑΝΔΙΟ – SCANDIUM Sc 2

Το Σκάνδιο είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Sc και ατομικό αριθμό 21. Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, το οποίο κατατάχθηκε στις Σπάνιες Γαίες (REE) μαζί με το Ύτριο

**21: Scandium**

**2,8,9,2**

και τις Λανθανίδες (12). Το 1879 LarsFredrikNilson και η ομάδα του, ανακάλυψαν το Σκάνδιο με φασματοσκοπική ανάλυση, σε μεταλλεύματα Ευξενίτη και Γαδολινίτη από τη Σκανδιναβία, εξ ου και η ονομασία του (13). Το Σκάνδιο εμπεριέχετε στα περισσότερα κοιτάσματα Σπάνιων Γαιών και Ουρανίου, αλλά εξάγεται από αυτά μόνο σε λίγα ορυχεία παγκοσμίως. Αυτό δημιουργεί μικρή διαθεσιμότητα. Υπάρχουν μεγάλες δυσκολίες στην απομόνωση καθαρού μεταλλικού Σκανδίου, οι οποίες δεν είναι μόνο τεχνικές αλλά περιβαλλοντικές. Είναι όμως σημαντικό στοιχείο της μεταλλουργίας αλουμινίου.



Είναι όμως σημαντικό στοιχείο της μεταλλουργίας αλουμινίου.

Το Σκάνδιο όπως και οι περισσότερες Σπάνιες Γαίες (REE) δεν είναι ιδιαίτερα σπάνιο. Εκτιμάται ότι η μέση συγκέντρωσή του στον φλοιό της γης, είναι μεταξύ 18 και 25 ppm. Η κατανομή του όμως δεν είναι σταθερή και εμφανίζεται σε διάφορες συγκεντρώσεις σε μικρές πο

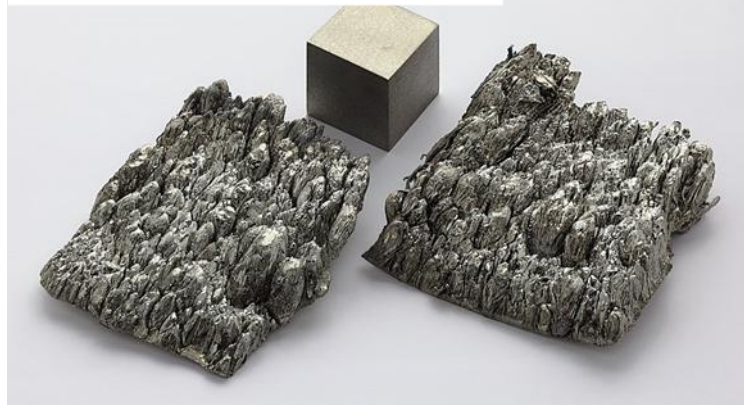
Εικόνα 3 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΣΚΑΝΔΙΟΥ

σότητες σε πολλά

ορυκτά. Σπάνια ορυκτά, όπως τα ορυκτά Θορβειίτη, Ευξενίτη και Γαδολινίτη είναι τα

μόνα γνωστά κοιτάσματα με οικονομικά ενδιαφέρουσα ποσότητας Σκανδίου. Αυτά συναντάμε στην Σκανδιναβία και στην Μαδαγασκάρη. Ο θορτβεϊτίτης π.χ. μπορεί να περιέχει μέχρι και 45% οξείδιο του σκανδίου ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ). Το σκάνδιο είναι

φωτογραφία 1 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΚΑΝΔΙΟ



πιο άφθονο στον Ήλιο και σε πολλά άλλα άστρα, σε σχέση με τη Γη. Η παγκόσμια παραγωγή Σκανδίου είναι της τάξης των 2 τόνων το χρόνο, με τη μορφή του οξειδίου του Σκανδίου. Η κύρια παραγωγή είναι 400 kg, ενώ το υπόλοιπο προέρχεται από τα αποθέματα της Ρωσίας. Τα τελευταία χρόνια μόνο τρία ορυχεία παράγουν Σκάνδιο: 1. Το ορυχείο ουρανίου και σιδήρου στο Ζόβτι Βόντου της Ουκρανίας. 2. Το ορυχείο σπανίων γαιών στο Μπαϊάν Όμπο της Κίνας. 3. Το ορυχείο Απατίτη στη χερσόνησο Κόλα της Ρωσίας. Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις το Σκάνδιο εξάγεται ως παραπροϊόν άλλων στοιχείων και διατίθεται ως οξείδιο του Σκανδίου. Η παραγωγή μεταλλικού Σκανδίου είναι της τάξης των 10 kg το χρόνο. Το οξείδιο ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) μετατρέπονταν σε φθοριούχο σκάνδιο ( $\text{ScF}_3$ ) και ανάγονταν σε μέταλλο (Sc) από μεταλλικό ασβέστιο (Ca): Η Μαδαγασκάρη και η περιοχή Ίβελαντ Εβνζ στη Νορβηγία είναι τα μόνα γνωστά ορυκτά κοιτάσματα Θορτβεϊτίτη  $(\text{Y,Sc})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$  και Κολμπεκίτη  $(\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  με υψηλή συγκέντρωση σε Σκάνδιο και πρόσφατα ανακοινώθηκε η έναρξη συστηματικών ερευνών και έργων για την εκμετάλλευσή τους. Άλλα κοιτάσματα Σκανδίου περιλαμβάνουν τα ορυχεία Νικελίου (Ni) και Κοβαλτίου (Co) στο Σύερστον και Λίμνη Ίννες στη Νέα Νότια Ουαλία (Αυστραλία), Σιδήρου (Fe), Κασσιτέρου (Sn) και κοιτάσματα Βολφραμίου στην Κίνα, καθώς και σε κοιτάσματα ουρανίου (U) στη Ρωσία και στο Καζακστάν. Δεν υπήρχε κύρια παραγωγή σκανδίου στην Αμερική, την Ευρώπη ή την Αυστραλία (13).

### 1.2.2 ΥΤΤΡΙΟ–YTTRIUM 39

Το Ύτριο είναι χημικό στοιχείο που ανήκει στις βαριές Σπάνιες Γαίες (HREE). Το σύμβολο είναι: Y και έχει ατομικό αριθμό  $Z=39$ . Παρόλο που δεν ανήκει στις Λανθανίδες κατηγοριοποιήθηκε στις Σπάνιες Γαίες (REE) όπως και το Σκάνδιο γιατί ως μέταλλο μετάπτωσης, τομέας 3, 5, d, έχει παρόμοιες χημικές και φυσικές ιδιότητες με τις Λανθανίδες (14). Είναι αργυρόχρωμο μέταλλο.



φωτογραφία 1 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΥΤΤΡΙΟ

Τα υπόλοιπα φυσικά και χημικά του χαρακτηριστικά είναι: Σχετική ατομική μάζα ( $A_r$ ) 88.90585 Ηλεκτρονική διαμόρφωση  $[Kr] 4d 15s 2$  Αριθμός CAS 7440-65-5. Από τις ατομικές ιδιότητες αναφέρουμε: Τηνατομική ακτίνα 180 pm, τηνομοιοπολική ακτίνα  $190 \pm 7$  pm την ηλεκτραρνητικότητα 1.22. Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης του Ύτρίου είναι 3, 2, 1. Οι ενέργειες ιονισμού είναι 1η: 600 kJ/mol, 2η: 1180 KJ/mol, 3η: 1980 KJ/mol. Από τα φυσικά χαρακτηριστικά σημειώνουμε τοκρυσταλλικό σύστημα του Ύτρίου είναι το εξαγωνικό, τοκρυσταλλικό πλέγμα ολοεδρικά. Το σημείο τήξης του Ύτρίου είναι 1979 °C (2779 °F) (1726 K) και το σημείο βρασμού 3336 °C (3609 °F) (6037 K). Ηπυκνότητα στους 20 °C είναι 4.472 g/cm<sup>3</sup>. Ημαγνητική συμπεριφορά του Ύτρίου έχει παραμαγνητικό Λόγο Poisson 0.243 (15). Το Ύτριο βρίσκεται πάντα συνδυασμένο με λανθανίδες σε ορυκτά Σπανίων Γαιών (REE) και δεν βρίσκεται ποτέ στη φύση ως ελεύθερο στοιχείο. Το μόνο σταθερό του ισότοπο, <sup>89</sup>Y, είναι επίσης το μόνο φυσικά συναντώμενο ισότοπο. Η



ονομασία του στοιχείου προέρχεται από το ορυκτό που ανακάλυψε το 1787 ο Καρλ Άξελ Αρρένιους, κοντά στο Ύττερμπυ στη Σουηδία και το ονόμασε Υττερβίτη, από το όνομα του χωριού. Ο Γιόχαν Γκάντολιν ανακάλυψε οξείδιο του Υτρίου σε δείγμα του Αρρένιους το 1789, και ο Άντερς Γκούσταφ Έκεμπεργκ ονόμασε το νέο οξείδιο Υτρία. Το στοιχείο Ύτριο απομονώθηκε πρώτη φορά από τον Φρίντριχ Βέλερητο 1828 (6).

### 1.2.3 ΛΑΝΘΑΝΙΟ–LANTHANUM La 57

Στις Σπάνιες Γαίες (REE) ανήκει το χημικό στοιχείο Λανθάνιο. Στον περιοδικό πίνακα είναι το πρώτο μέλος της σειράς των Λανθανιδών. Το όνομά του προκύπτει από το αρχαίο ελληνικό ρήμα λανθάνειν που σημαίνει «περνά απαρατήρητος, διαφεύγω της προσοχής κάποιου». Είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 57 και ατομικό βάρος 138,9055. Το σύμβολό του είναι: La (16) .

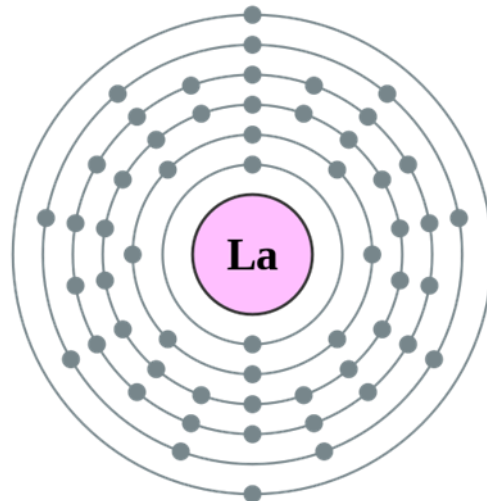
Από τις φυσικές ιδιότητες σημειώνουμε το σημείο τήξης στους 920°C, τοσημείο βρασμού στους 3464°C. Η πυκνότητα του μετάλλου είναι 6,162 g/cm<sup>3</sup>. Ηενθαλπία εξάτμισης του Λάνθανίου είναι: 402,1 kJ/mol και η ειδική θερμοχωρητικότητά του στους 25°Cείναι: 27,11 J/mol -1° K – 1.Επίσης αναφέρουμε την σχετική ατομική μάζα (Ar ) ίση με 138,90547 g/mol.καθώς και την ηλεκτρονική διαμόρφωση [ Xe ] 5d 1 6s 2. Οαριθμός CAS είναι 7439-91-0 (15).

Από τις ατομικές ιδιότητες σημειώνουμε την ατομική ακτίνα 187 pm, την ομοιοπολική ακτίνα 207±8 pm και την ηλεκτραρνητικότητα ίση με 1,10 στην κλίμακα Pauling. Οι

κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης είναι 3, 2. Όσο αφορά τις ενέργειες ιονισμού είναι η 1η: 538,1 kJ/mol, η 2η: 1067 kJ/mol και η 3η: 1850,3 kJ/mol (15).

Από τα φυσικά χαρακτηριστικά αναφέρουμε πως το κρυσταλλικό σύστημα του Λανθανίου είναι το εξαγωνικό. Είναι παραμαγνητικό μέταλλο. Έχει ειδική ηλεκτρική αντίσταση ( $\alpha$ ,  $\rho_{\text{poly}}$ ) 615 n $\Omega$ ·m. Ειδική θερμική αγωγιμότητα στους 300 K είναι: 13.4 W/m $^{-1}$ ° /K $^{-1}$ . Η σκληρότητα στην κλίμακα Mohs είναι 2,5, δηλαδή κόβεται με το μαχαίρι. Άλλα φυσικά χαρακτηριστικά του Λανθανίου είναι η σκληρότητα Vickers ίση με 491MPa ενώ η σκληρότητα Brinell είναι ίση με 363MPa. Το μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) (Α μορφή) είναι ίσο με 27.9 GPa. Το μέτρο διάτμησης (Shear modulus) (Α μορφή) του Λανθανίου είναι: 0,280

Εικόνα 2 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ



Το Λανθάνιο ανακαλύφθηκε από τον Mosander το 1839 σε ορυκτά του Δημητρίου, ο οποίος το ονόμασε έτσι επειδή στην αρχή του ήταν αδύνατο να το ταυτοποιήσει με τις κλασσικές μεθόδους, αφού έδινε τις ίδιες ακριβώς αντιδράσεις με το Δημήτριο (Σέριο Ce) (15).

Ορυκτά τα οποία εμπεριέχουν το Λανθάνιο είναι ο Μοναζίτης ((Ce, La, Th, Nd, Y)PO $_4$ ), ο Αλλανίτης ((Ca, Ce, La, Y) $_2$  (Al, Fe) $_3$  (SiO $_4$ ) $_3$  (OH)) και ο Μπαστναζίτης ((Ce, La, Y)CO $_3$ F). Από αυτά μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Λανθάνιο έχουν οι Μοναζίτης (μέχρι 25%) και Μπαστναζίτης (μέχρι και 38%). Ο Mosander παρασκεύασε Λανθάνιο με αναγωγή χλωριούχου λανθανίου με κάλιο (K). Άλλη μέθοδος παρασκευής του είναι η μέθοδος Hillebrand-Norton, με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου λανθανίου. Σήμερα παρασκευάζεται με αναγωγή χλωριούχου λανθανίου με ασβέστιο. Το λανθάνιο είναι μέταλλο αργυρόλευκο, ελατό και όλκιμο και αρκετά μαλακό ώστε να μπορεί να κοπεί με απλό μαχαίρι. Στη φύση ανευρίσκονται δύο ισότοπά του μη ραδιενεργά, το  $^{138}\text{La}$  και το  $^{139}\text{La}$  (17).



Το Λανθάνιο έχει την ιδιότητα να απορροφά μεγάλο όγκο υδρογόνου (μέχρι και 400 φορές μεγαλύτερο από το δικό του όγκο) όταν βρίσκεται υπό σπογγώδη μορφή. Είναι το δραστικότερο μέταλλο της ομάδας των Λανθανιδών. Στον αέρα οξειδώνεται γρήγορα σε

*φωτογραφία 1 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΛΑΝΘΑΝΙΟ*

θερμοκρασία δωματίου προς το λευκό κρυσταλλικό οξείδιό του  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Αντιδρά επίσης εύκολα με αλογόνα, άνθρακα, βόριο, άζωτο, φωσφόρο, σελήνιο και θείο. Το Λανθάνιο προσβάλλεται σχετικά αργά από το νερό σε θερμοκρασία δωματίου και πολύ ταχύτερα από θερμό νερό. Το Λανθάνιο χρησιμοποιείται σήμερα ως πρόσθετο στα φωτοβολταϊκά τόξα που χρησιμοποιούν τα κινηματογραφικά στούντιο για τεχνητό φωτισμό. Επειδή βελτιώνει τις ιδιότητες του γυαλιού χρησιμοποιείται αντί των αλκαλίων για την παρασκευή ανθεκτικών γυαλιών και οπτικών οργάνων. Η ιδιότητά του να απορροφά υδρογόνο ερευνάζεται για τη δημιουργία μηχανισμών εξοικονόμησης ενέργειας, καθώς η απορρόφηση αυτή συνοδεύεται από απελευθέρωση θερμότητας, ενώ η διαδικασία είναι πλήρως αναστρέψιμη (18).

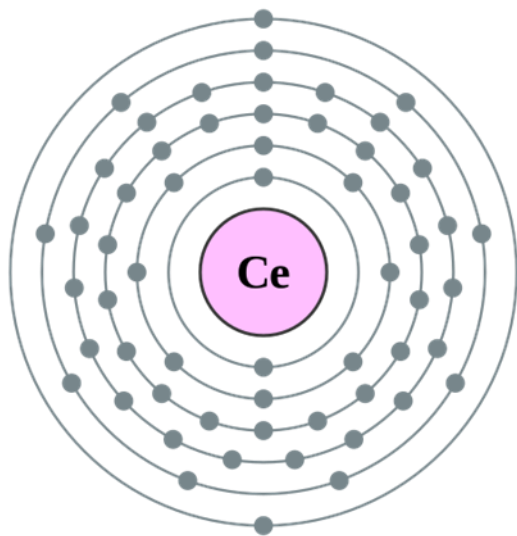
#### 1.2.4 ΔΗΜΗΤΡΙΟ- ΣΕΡΙΟ—CERIOUM Ce 58

Το Σέριο είναι το χημικό στοιχείο Δημήτριο με άλλη ονομασία. Είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 58 και ατομικό βάρος 140,12. Το χημικό σύμβολο του Δημητρίου- Σερίου είναι: Ce. Ανήκει στις Σπάνιες Γαίες και στον Περιοδικό Πίνακα κατατάσσεται στη πρώτη θέση της ομάδας των Λανθανίδων. Το στοιχείο Δημήτριο ανακαλύφθηκε το 1803 από τους Βίλελμ Χίζιγγκερ και ΓιενςΓιάκομπΜπερζέλιους, καθώς και από τον Μάρτιν Χάινριχ Κλάπροντ, σε ορυκτό σουηδικής προέλευσης, το οποίο ονομάστηκε αργότερα Δημητρίτης. Το Δημήτριο έλαβε το όνομά του προς τιμήν της ανακάλυψης από τον Πιάτζι (1801) του αστεροειδούς «Δήμητρα» (19).

Έχει θερμοκρασία τήξης  $795\text{ C}^\circ$  και θερμοκρασία βρασμού  $3257\text{ C}^\circ$ .

Σχηματίζει δύο σειρές αλάτων προερχόμενες από χημικές ενώσεις τρισθενούς και τετρασθενούς Δημητρίου, δηλαδή από τα οξείδια  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2$ . Τα άλατα του τρισθενούς Δημητρίου είναι άχρωα και δεν παρουσιάζουν φάσμα απορρόφησης. Αντίθετα του τετρασθενούς είναι κίτρινα ή πορτοκαλί έως ερυθρά και στο νερό πολύ γρήγορα υδρολύονται. Ορυκτά που εμπεριέχουν το Δημήτριο μαζί πάντα με άλλες Σπάνιες Γαίες, είναι ο Συγγυσίτης, ο Αγαρδίτης, ο Μπαστναζίτης, ο Μοναζίτης, ο Ραβδοφανής και ο Αλλανίτης. Έχει επίσης παρατηρηθεί πως το Δημήτριο υπάρχει στο Ζιρκόνιο.

Όπως φαίνεται και από τα οξείδια που προαναφέραμε, το Δημήτριο εμφανίζει δύο αριθμούς οξείδωσης, +3 και +4. Οι ενώσεις των δύο καταστάσεων διαφέρουν σημαντικά, καθώς το Ce +3 εμφανίζεται πολύ περισσότερο ηλεκτροθετικό σε σύγκριση με το Ce +4.

**58: Cerium****2,8,18,19,9,2**

Η πλέον γνωστή ένωσή του είναι το οξειδίο του ( $\text{Ce} + 4\text{O}_2$ ) και το Χλωριούχο Δημήτριο ( $\text{Ce} + 3\text{Cl}_3$ ), το οποίο χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Ο αριθμός CAS είναι: 7440-45-1

Από τις ατομικές ιδιότητες του Δημητρίου αναφέρουμε την ατομική ακτίνα που είναι: 181.8 pm και την ομοιοπολική ακτίνα που είναι:  $204 \pm 9$  pm. Η ηλεκτραρνητικότητα του είναι 1,12 στην κλίμακα Pauling. Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης 4, 3, 2. Ενέργειες ιονισμού του Δημητρίου είναι: 1η

534,4 kJ/mol 2η: 1050 kJ/mol και 3η: 1949 kJ/mol (15).

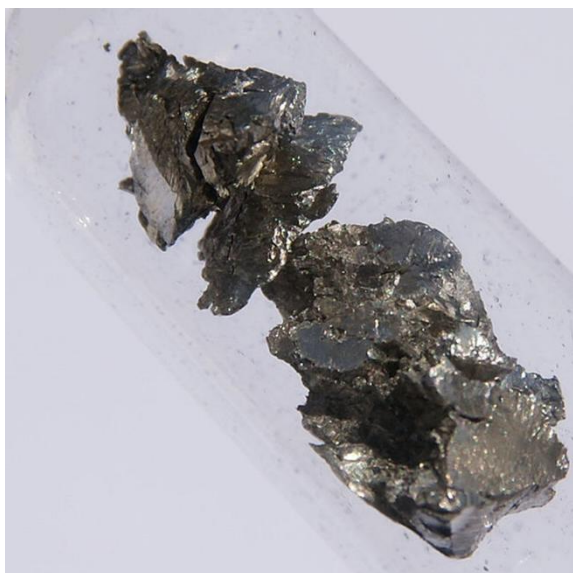
Από τα φυσικά χαρακτηριστικά σημειώνουμε πως το Κρυσταλλικό σύστημα που ανήκει είναι το κυβικό. Το σημείο τήξης είναι:  $795^\circ\text{C}$ , ενώ το σημείο βρασμού είναι:  $3443^\circ\text{C}$ . Η πυκνότητα του Δημητρίου είναι:  $6,770 \text{ g/cm}^3$ . Από άποψη μαγνητικής συμπεριφοράς είναι ένα παραμαγνητικό μέταλλο. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση είναι:  $828 \text{ n}\Omega/\text{m}$ . Η ειδική θερμική αγωγιμότητά του είναι:  $(300 \text{ K}) 11,3 \text{ W/m}\cdot\text{K}^{-1}$ . Η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs είναι: 2,5 δηλαδή πολύ μαλακό. Η σκληρότητα στην κλίμακα Vickers είναι: 270MPa ενώ στην κλίμακα Brinell η σκληρότητα είναι: 412MPa. Το Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) (Γ μορφή) 21.5 GPa. Ο λόγος Poisson (Γ μορφή) είναι: 0,24. Η ταχύτητα του ήχου στους  $20^\circ\text{C}$ , είναι: 2100 m/s. Ως μέταλλο αντιδρά απευθείας με τα αλογόνα προς τα αντίστοιχα άλατα, ενώ αντιδρά, επίσης, με διαλύματα οξέων και έκλυση υδρογόνου:  $2\text{Ce} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{CeCl}_3 + 3\text{H}_2$  (18).

Το μέταλλο Δημήτριο χρησιμοποιείται στη κατασκευή του λεγόμενου πυροφόρου κράματος. Το κράμα αυτό αποτελείται από 70% Δημήτριο και 30% σίδηρο (μαγγάνιο, νικέλιο, κοβάλτιο). Επειδή το πυροφόρο κράμα έχει την ιδιότητα όταν προστρίβεται σε χαλύβδινο τροχό με εγκοπές να δημιουργεί σπινθήρες ικανούς να αναφλέγουν ατμούς βενζίνης, οινόπνευματος και φωταερίου. Για το λόγο αυτό και κατασκευάζονται εξ αυτού οι "πέτρες" αναπτήρων. Το οξείδιο του τετρασθενούς Δημητρίου χρησιμοποιείται στους καταλύτες

των οχημάτων, καθώς αντιδρά με το μονοξείδιο του άνθρακα:  $2\text{CeO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$  Η αντίδραση αυτή είναι αναστρέψιμη, καθώς το παραγόμενο οξείδιο του Ce +3 μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε οξείδιο του Ce +4 με την επίδραση οξυγόνου:  $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2$  Η κυριότερη, όμως, εφαρμογή των ενώσεων του Δημητρίου είναι στη κατασκευή των αμιάντων τύπου "άουερ" που χρησιμοποιούνται σε λυχνίες φωταερίου. Οι αμιάντοι αυτοί, όταν καούν, αποτελούνται από οξείδιο Θορίου που περιέχει περίπου 1% Δημήτριο, σχηματίζοντας έτσι δια της καύσης φλόγα μέσα σε δικτυωτό βαμβακερό ύφασμα που έχει απορροφήσει νιτρικό βόριο και νιτρικό δημήτριο. Επίσης άλατα του τετρασθενούς δημητρίου και ειδικά το θειικό δημήτριο χρησιμοποιούνται στην παρασκευαστική οργανική χημεία ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Τέλος, το οξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιείται σε χρώσεις υάλου και σε είδη κεραμευτικής (18).

### 1.2.5 ΠΡΑΣΕΟΔΥΜΙΟ –PRASEODYMIUM Pr 59

Στις Σπάνιες Γαίες ανήκει και το χημικό στοιχείο Πρασεοδύμιο (20). Είναι το μέταλλο με ατομικό αριθμό Z: 59 και ατομικό βάρος: 140,9077. Τοχημικό του σύμβολο είναι: Pr. Το όνομά του προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις πράσιος (πράσινος) και δίδυμος και οφείλεται στο πράσινο χρώμα του νιτρικού άλατος του μετάλλου. Ανακαλύφθηκε το 1885 από τον C.A. von Welsbach, όταν διαπίστωσε ότι τα άλατα του «Διδύμιου» που τότε θεωρούνταν ως ένα μέταλλο περιείχαν τελικά δύο διαφορετικά μέταλλα. Το άλλο ήταν το Νεοδύμιο. Ο Ελληνομαθής ερευνητής είναι και ο νονός του νέου στοιχείου (13).



*Φωτογραφία 2 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΠΡΑΣΕΟΔΥΜΙΟ*

Ως καθαρό μέταλλο το Πρασεοδύμιο είναι ελατό. Το χρώμα του είναι ασημί, αλλά τα άλατά του είναι συνήθως πράσινα. Τα διαλύματα των αλάτων του παρουσιάζουν ένα πολύχαρακτηριστικό και έντονο φάσμα απορρόφησης για αυτό χρησιμεύουν στην κατασκευή χρωματιστών γυαλιών. Το οξείδιο του Πρασεοδυμίου  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,

είναι σταθερό και το χρώμα του είναι μαύρο. Η θερμοκρασία τήξης του Πρασεοδυμίου είναι:  $935^\circ\text{C}$  και η θερμοκρασία βρασμού του είναι:  $3127^\circ\text{C}$ . Το Πρασεοδύμιο (Pr) είναι μέταλλο της κατηγορίας των Σπάνιων Γαιών (REE) και ανήκει στην ομάδα των Λανθανίδων στην περίοδο 6 και στον τομέα f. Έχει σχετική ατομική μάζα ίση με: (Ar) 140.90765 g/mol. Διαθέτει ηλεκτρονική διαμόρφωση  $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$ . Ο αριθμός CAS του Πρασεοδύμιου είναι: 7440-10-0. Από τις ατομικές ιδιότητες αναφέρουμε την ατομική ακτίνα του που είναι ίση με: 182 pm, ενώ η ομοιοπολική ακτίνα είναι  $203 \pm 7$  pm. Η ηλεκτραρνητικότητα του Πρασεοδυμίου στην κλίμακα Pauling είναι: 1.13. Οικυριότεροι αριθμοί οξείδωσης είναι: 4, 3, 2.

Έχει ενέργειες ιονισμού στην 1η:  $527 \text{ kJ/mol}$  και στην 2η:  $1020 \text{ kJ/mol}$  (6)

### 1.2.6 ΝΕΟΔΥΜΙΟ–NEODYMIUM Nd 60

Ένα ακόμα χημικό στοιχείο που ανήκει στην κατηγορία των Σπάνιων Γαιών είναι το Νεοδύμιο. Έχει χημικό σύμβολο: Nd. Πρόκειται για μέταλλο που ανήκει και αυτό στην ομάδα των Λανθανιδών του Περιοδικού Συστήματος. Έχει ατομικό αριθμό 60 και ατομικό βάρος 144,24 . Η θερμοκρασία τήξης του Νεοδυμίου είναι: 1010 C° ενώ η θερμοκρασία βρασμού είναι: 3127 C° (21). Τα άλατα που δημιουργεί έχουν χρώμα μωβ-λιλά. Επισημαίνεται πως τα διαλύματα των αλάτων του Νεοδυμίου δίνουν χαρακτηριστικό και έντονο φάσμα απορρόφησης. Το Νεοδύμιο έχει ενέργειες ιονισμού 1η: 533,1 kJ / mol 2η: 1040 kJ/mol 3η: 2130 kJ/mol. Από τα φυσικά χαρακτηριστικά αναφέρετε το κρυσταλλικό σύστημα που ανήκει που είναι το εξαγωνικό. Η πυκνότητα του είναι: 7,01 g/cm<sup>3</sup>.

#### *Φωτογραφία 3 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΝΕΟΔΥΜΙΟ*

Είναι παραμαγνητικό και μάλιστα αντισιδηρομαγνητικό από άποψη μαγνητικής συμπεριφοράς. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του μεταλλικού Νεοδυμίου είναι: 643 nΩ / m. Διαθέτει ειδική θερμική αγωγιμότητα στους 300 K ίση με: 16,5 W / m·K – 1. Η σκληρότητά του στην κλίμακα Vickers είναι: 343 MPa, ενώ στην κλίμακα Brinell η σκληρότητά του είναι: 265 MPa. Το μέτρο ελαστικότητας όγκου (Bulk modulus) είναι ίσο με: 31,8 GPa. Επίσης ο λόγος Poisson του Νεοδυμίου είναι: 0.281. Έχει μετρηθεί η ταχύτητα του ήχου σε λεπτή βέργα μεταλλικού Νεοδυμίου στους 20 ° C και είναι: 2330 m / s (15).





### 1.2.7 ΠΡΟΜΗΘΕΙΟ—PROMETHIUM Pm 61

Τελευταίο στοιχείο των Σπάνιων Γαιών (REE) που ανακαλύφθηκε είναι το Προμήθειο. Το στοιχείο Προμήθειο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 61 και ατομικό βάρος 145. Το σύμβολό του είναι Pm (22). Το Προμήθειο είναι το τελευταίο υποουράνιο στοιχείο που ανακαλύφθηκε καθώς παρασκευάστηκε τεχνητά μόλις το 1945 από μία ερευνητική ομάδα με επικεφαλής τον Τσαρλς Κορυέλ. Παρήχθη για πρώτη φορά και χαρακτηρίστηκε στο Εθνικό Εργαστήριο Oak Ridge, από τον διαχωρισμό και την ανάλυση των προϊόντων σχάσης του καυσίμου ουρανίου που ακτινοβολήθηκε σε έναν αντιδραστήρα γραφίτη. Η ερευνητική ομάδα πρότεινε το όνομα «prometheum» (η ορθογραφία στη συνέχεια άλλαξε), προερχόμενο από τον Προμηθέα, τον Τιτάνα στην Ελληνική μυθολογία που έκλεψε τη φωτιά από τον Όλυμπο και την έφερε στους ανθρώπους, για να συμβολίσει «τόσο την τόλμη όσο και την πιθανή κατάχρηση της ανθρώπινης διάνοιας". Ωστόσο, ένα δείγμα του μετάλλου κατασκευάστηκε μόλις το 1963 (13).

Είναι εξαιρετικά ραδιενεργό στοιχείο με το σταθερότερο του ισότοπο να έχει χρόνο ημιζωής μόλις 17,7 έτη. Όλα τα ισότοπά του είναι ραδιενεργά. Το Προμήθειο εμφανίζει μόνο μία σταθερή κατάσταση οξείδωσης +3.

Ανήκει, όπως είπαμε στην κατηγορία των Λανθανιδών στην 6<sup>η</sup> περίοδο και στον τομέα f.

Έχει σχετική ατομική μάζα ( $A_r$ ) 145 g/mol και ηλεκτρονική διαμόρφωση [ Xe ] 4f<sup>5</sup> 6s<sup>2</sup>. Ο αριθμός CAS του Προμήθειου είναι: 7440-12-2. Από τις ατομικές ιδιότητες σημειώνουμε την ατομική ακτίνα 183 pm και την ομοιοπολική ακτίνα 199 pm. Η Ηλεκτραρνητικότητα στην κλίμακα Pauling είναι: 1,13. Ο κυριότερος αριθμός οξείδωσης είναι: 3. Οι ενέργειες ιονισμού του Προμήθειου είναι: 1η: 540 kJ/mol, 2η: 1050 kJ/mol και 3η: 2150 kJ/mol.

Από τις φυσικές ιδιότητες του Προμηθείου αναφέρουμε πως το κρυσταλλικό σύστημα που ανήκει είναι το εξαγωνικό. Έχει σημείο τήξης 1042 ° C και σημείο βρασμού 3000 ° C. Είναι παραμαγνητικό. Έχει ειδική ηλεκτρική αντίσταση 0,75 μΩ/m, ειδική θερμική

αγωγιμότητα (300 K),  $17,9 \text{ W/m-1 } ^\circ \text{K}^{-1}$  και μέτρο ελαστικότητας όγκου (Bulkmodulus)  $33 \text{ GPa}$  (13).



*Φωτογραφία 4 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΠΡΟΜΗΘΕΙΟ (23)*

Ουρανίτης, ένα μέταλλευμα του Ουρανίου και ο ξενιστής για το μεγαλύτερο μέρος του Προμήθειου της Γης

Το Προμήθειο είναι εξαιρετικά σπάνιο, με μόνο περίπου 500–600 γραμμάρια να υπάρχουν ταυτοχρόνως φυσικά στον φλοιό της Γης.

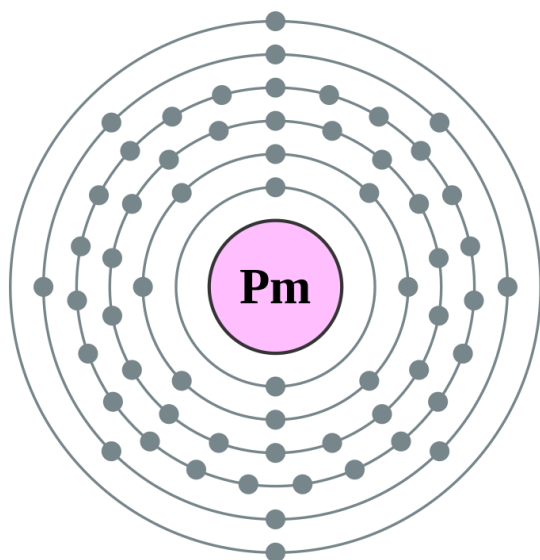
Οι δύο πηγές φυσικού Προμήθειου είναι οι σπάνιες διασπάσεις άλφα του φυσικού Ευρωπαϊού-151, που παράγει Προμήθειο-147 και η φυσική σχάση Ουρανίου, που παράγει διάφορα ισότοπα. Το πιο σταθερό ισότοπο Προμήθειου είναι το Προμήθειο -145. Το μόνο ισότοπο με πρακτικές εφαρμογές όμως είναι το Προμήθειο-147, χημικές ενώσεις του οποίου χρησιμοποιούνται σε φωτεινά χρώματα, ατομικές μπαταρίες και συσκευές μέτρησης πάχους. Επειδή το φυσικό Προμήθειο είναι εξαιρετικά σπάνιο, τυπικά συντίθεται βομβαρδίζοντας το ουράνιο-235 (εμπλουτισμένο ουράνιο) με θερμικά νετρόνια για την παραγωγή του Προμήθειου-147 ως προϊόν σχάσης (18).

Το άτομο Προμηθείου έχει 61 ηλεκτρόνια, διατεταγμένα στη διαμόρφωση  $[Xe] 4f^5 6s^2$ .

**61: Promethium**

**2,8,18,23,8,2**

Τα επτά ηλεκτρόνια 4f και τα 6s είναι σθένους. Κατά το σχηματισμό ενώσεων, το άτομο χάνει τα δύο εξώτατα ηλεκτρόνια του και ένα από τα ηλεκτρόνια 4f, το οποίο ανήκει σε μία ανοικτή υποστι-



*Εικόνα 3 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΠΡΟΜΗΘΕΙΟΥ*

βάδα. Η ατομική ακτίνα του στοιχείου είναι η δεύτερη μεγαλύτερη μεταξύ όλων των Λανθανιδών, αλλά είναι μόνο ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτές των γειτονικών στοιχείων. Είναι η πιο αξιοσημείωτη εξαίρεση από τη γενική τάση της συστο-

λής των ατόμων της ομάδας των Λανθανιδών, με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού. Πολλές ιδιότητες του Προμηθείου βασίζονται στη θέση του μεταξύ των Λανθανιδών και είναι ενδιάμεσες μεταξύ αυτών του Νεοδυμίου και του Σαμαρίου. Για παράδειγμα, το σημείο τήξης, οι τρεις πρώτες ενέργειες ιοντισμού και η ενέργεια ενυδάτωσης είναι μεγαλύτερες από εκείνες του Νεοδυμίου και χαμηλότερες από αυτές του Σαμαρίου (6).

Πρέπει να επισημανθεί πως το Προμήθειο χημικά μοιάζει πολύ με τα γειτονικά στοιχεία. Λόγω της αστάθειάς του, οι χημικές μελέτες του είναι ελλιπείς. Αν και μερικές ενώσεις έχουν συντεθεί, δεν έχουν μελετηθεί πλήρως.

Το Προμήθειο είναι το μόνο από τις Σπάνιες Γαίες και ένα από τα δύο μόνο στοιχεία μεταξύ των πρώτων 82 του Περιοδικού Συστήματος που δεν έχει σταθερά ισότοπα ή ισότοπα με μεγάλο χρόνο ημιζωής (13).

#### 1.2.8 ΣΑΜΑΡΙΟ – SAMARIUM Sm 62

Το Σαμάριο είναι το δέκατο χημικό στοιχείο των Σπάνιων Γαιών (REE) .Το σύμβολό του είναι:Sm. Έχει ατομικό αριθμό 62. Καθαρό στην φύση παρουσιάζεται σαν ένα μέταλλο με ασημένιο χρώμα. Η σκληρότητά του είναι μέτρια. Χαρακτηριστική είναι η αργή οξείδωσή του στον αέρα (24). Το Σαμάριο έχει συνήθως την κατάσταση οξείδωσης +3. Οι ενώσεις του σαμαρίουπου είναι γνωστές, είναι το μονοξείδιο SmO, καθώς και το Ιωδιούχο Σαμάριο .Ανακαλύφθηκε το 1879 από τον Γάλλο χημικό Paul-ÉmileLecoq de Boisbaudran.Το Σαμάριο πήρε το όνομά του από το ορυκτό Σαμαρσκίτης από το οποίο απομονώθηκε. Το ίδιο το ορυκτό πήρε το όνομά του από έναν Ρώσο αξιωματούχο ορυχείων, τον συνταγματάρχη VassiliSamarsky-Bykhovets, ο οποίος έγινε έτσι ο πρώτος άνθρωπος που πήρε ένα χημικό στοιχείο που πήρε το όνομά του, αν και έμμεσα (13). Το Σαμάριοαν και ανήκει στις Σπάνιες Γαίες, είναι το 40ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης και από τα πιο κοινά μέταλλα που έχουμε στην φύση. Μπορεί να βρεθεί σε συγκέντρωση έως και 2,8% σε διάφορα ορυκτά όπως οΜοναζίτης, ο Μπαστονσίτης, ο Σαμαρσκίτης, ο Κερίτης, και οΓαδολινίτης. Οι σημαντικότερες από οικονομική άποψη, πηγές του Σαμαρίου, είναι τα ορυκτά Μπαστονσίτης και Μοναζίτης. Τα ορυκτά αυτά που περιέχουν Σαμάριοβρίσκονται κυρίως στην Κίνα, τις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Βραζιλία, την Ινδία, τη Σρι Λάνκα και την Αυστραλία. Επισημαίνεται πως η Κίνα έχει το μεγαλύτερο μερίδιο στην εξόρυξη και παραγωγή Σαμαρίου στον κόσμο (17).

Από άποψη τεχνολογικών εφαρμογών η πιο σημαντική χρήση του Σαμαρίου είναι σε μαγνήτες σαμάρου-κοβαλτίου. Οι μαγνήτες αυτοί έχουν μόνιμη μαγνήτιση υψηλής ποιότητας και αντοχής. Μόνο οι μαγνήτες Νεοδυμίου θεωρούνται ισχυρότεροι. Ωστόσο, οι ενώσεις του Σαμαρίου έχουν την ικανότητα να αντέξουν σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες, πάνω από 700 °C (1.292 °F), χωρίς να χάσουν τις μόνιμες μαγνητικές τους ιδιότητες. Το ραδιοϊσότοπο samarium-153 είναι το δραστικό συστατικό του φαρμάκου samarium (153Sm) lexidronam (Quadramet), το οποίο σκοτώνει τα καρκινικά κύτταρα στον καρκίνο του πνεύμονα, στον καρκίνο του προστάτη, στον καρκίνο του μαστού και στο οστεοσάρκωμα (6).

Το ισότοπο σαμάρου-149, χρησιμοποιείται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες επειδή είναι ένας ισχυρός απορροφητής νετρονίων και έτσι προστίθεται στις ράβδους ελέγχου των πυρηνικών αντιδραστήρων. Επίσης επειδή είναι ένα από τα προϊόντα διάσπασης κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα, το Σαμάρου αποτελεί έναν από τους σημαντικούς παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό και τη λειτουργία των πυρηνικών αντιδραστήρων.

Άλλες χρήσεις του Σαμαρίου περιλαμβάνουν την χρήση του ως καταλύτες σε χημικές αντιδράσεις, τη ραδιενεργή χρονολόγηση πετρωμάτων και στην κατασκευή των συσκευών λέιζερ ακτίνων Χ. Πρέπει να σημειωθεί πως το Σαμάρου είναι βιολογικά ουδέτερο και μόνο κάποιες ενώσεις αλάτων του έχουν μικρές τοξικές επιπτώσεις.

Η ομοιοπολική ακτίνα του Σαμαρίου είναι:  $198 \pm 8$  pm. Ηλεκτραρνητικότητα στην κλίμακα Pauling είναι: 1,17. Οικυριότεροι αριθμοί οξείδωσης είναι: 3, 2. Το Σαμάρου έχει ενέργειες ιονισμού: 1η: 544,5 kJ / mol, 2η: 1070 kJ / mol και 3η: 2260 kJ / mol.

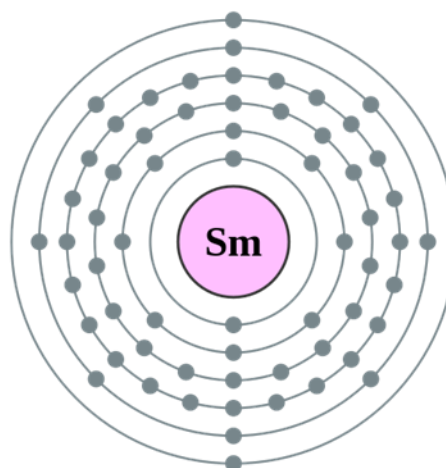


Φωτογραφία 5 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΑΜΑΡΙΟ

Από τις φυσικές ιδιότητες σημειώνουμε πως το Σαμάριο είναι ένα στοιχείο των Σπανίων Γαιών με σκληρότητα και πυκνότητα παρόμοια με τον ψευδάργυρο. Έχει σκληρότητα κατά Vickers 412 MPa και κατά Brinell 441 MPa. Έχει πυκνότητα 7,52 g/cm<sup>3</sup>. Είναι πολύ πτητικό με σημείο βρασμού 1.794 °C (3.261 °F), το τρίτο πιο πτητικό στις Σπάνιες Γαίες μετά το Υττέρ-

Εικόνα 4 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΣΑΜΑΡΙΟΥ

62: Samarium 2,8,18,24,8,2



βιο και το Ευρώπιο. Η ιδιότητά του αυτή βοηθά στην μεταλλουργία τον διαχωρισμό του Σαμαρίου από τα μεταλλεύματά του. Ανήκει στο ρομβοεδρικό κρυσταλλικό σύστημα. Έχει πυκνότητα 7,52 g/cm<sup>3</sup> και ειδική θερμοχωρητικότητα (25 °C) 29,54 J/mol. Είναι παραμαγνητικό. Έχει ειδική ηλεκτρική αντίσταση 0.940 μΩ/m. Η ειδική θερμική αγωγιμότητα του Σαμαρίου στους 300 K είναι: 13,3 W/m. Έχει σκληρότητα κατά Vickers ίση με: 412 MPa και κατά Brinell ίση με: 441 MPa (13)

Στο πρώτο χρονικό διάστημα της παρασκευής του, το Σαμάριο έχει ασημένια λάμψη. Με την πάροδο του χρόνου οξειδώνεται και αποκτά μια πιο θαμπή εμφάνιση.

Μεταξύ των στοιχείων το Σαμάριο έχει μία από τις μεγαλύτερες ατομικές ακτίνες ίση με 238 μ.μ.

Στον αέρα, το Σαμάριο οξειδώνεται αργά σε θερμοκρασία δωματίου και αναφλέγεται μόνο του στους 150 °C (302 °F) (6).

#### 1.2.9 ΕΥΡΩΠΙΟ–EUROPIUM Eu 63

Το στοιχείο Ευρώπιο ανήκει και αυτό στις Σπάνιες Γαίες (25). Το χημικό του σύμβολο είναι:Eu και ατομικό του αριθμός: 63. Το Ευρώπιο είναι ένα μέταλλο της σειράς Λανθανιδών και έχει χρώμα λευκό-ασημί. Αντιδρά εύκολα με το Οξυγόνο του αέρα και σχηματίζει μια σκούρα επικάλυψη οξειδίου. Από όλες τις Λανθανίδες το Ευρώπιο έχει την πιο έντονη χημική δράση. Επίσης έχει την μικρότερη πυκνότητα και είναι το πιο μαλακό, τόσο μαλακό που κόβεται με το μαχαίρι (6).

Το Ευρώπιο συνήθως λαμβάνει την κατάσταση οξείδωσης +3, όπως και άλλα μέλη της σειράς Λανθανιδών. Όμως είναι κοινές και ενώσεις που έχουν κατάσταση οξείδωσης +2. Όλες οι ενώσεις Ευρωπαϊού με κατάσταση οξείδωσης +2 είναι ελαφρώς αναγωγικές. Το Ευρώπιο δεν έχει σημαντικό βιολογικό ρόλο και είναι σχετικά μη τοξικό σε σύγκριση με άλλα βαρέα μέταλλα. Οι περισσότερες εφαρμογές του Ευρωπαϊού εκμεταλλεύονται τον φωσφορισμό των ενώσεών του.

Το στοιχείο ανακαλύφθηκε το 1901 από τον Γάλλο χημικό Eugène-Anatole Demarçay και πήρε το όνομά του από την Ευρώπη. Είναι μία από τις λιγότερο άφθονες Σπάνιες Γαίες (13). Εμφανίζεται σε ελάχιστες ποσότητες σε πολλά ορυκτά Σπάνιων Γαιών όπως ο Μοναζίτης και ο Μπαστανσίτης και επίσης στα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης (18).

Και τα δύο φυσικά ισότοπά του είναι σταθερά: το ευρώπιο-151 (47,81 τοις εκατό) και το ευρώπιο-153 (52,19 τοις εκατό). Έχουν χαρακτηριστεί συνολικά 34 (εξαιρουμένων των πυρηνικών ισομερών) ραδιενεργά ισότοπα, που ποικίλλουν σε μάζα από 130 έως 165 και έχουν χρόνο ημιζωής μικρότερο από 0,9 χιλιοστά του δευτερολέπτου (ευρώπιο-130) και έως και 36,9 χρόνια (ευρώπιο-150) (13).

Το ευρώπιο είναι ένα όλκιμο μέταλλο με σκληρότητα παρόμοια με αυτή του μολύβδου. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Ορισμένες ιδιότητες του Ευρωπαϊού επηρεάζονται έντονα από τις μη πλήρεις στιβάδες των ηλεκτρονίων του. Το Ευρώπιο έχει το δεύτερο χαμηλότερο σημείο τήξης όλων των Λανθανιδών.



Φωτογραφία 6 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΕΥΡΩΠΙΟ



Σε μεταλλική μορφή έχει παρασκευαστεί με ηλεκτρόλυση των συντηγμένων αλογονιδίων και με αναγωγή του οξειδίου του από μέταλλο Λανθάνιο ακολουθούμενη από απόσταξη του μετάλλου Ευρωπίου (26).

Το Ευρώπιο αντιδρά περισσότερο από κάθε άλλο στοιχείο των Σπάνιων Γαιών. Δεν υπάρχουν εμπορικές εφαρμογές για την μεταλλική μορφή του Ευρωπίου, αν και έχει χρησιμοποιηθεί για να ενισχύσει ορισμένους τύπους πλαστικών.. Δεδομένου ότι είναι καλός απορροφητής νετρονίων, το Ευρώπιο είναι από τα στοιχεία της έρευνας που αφορά τους πυρηνικούς αντιδραστήρες (18).

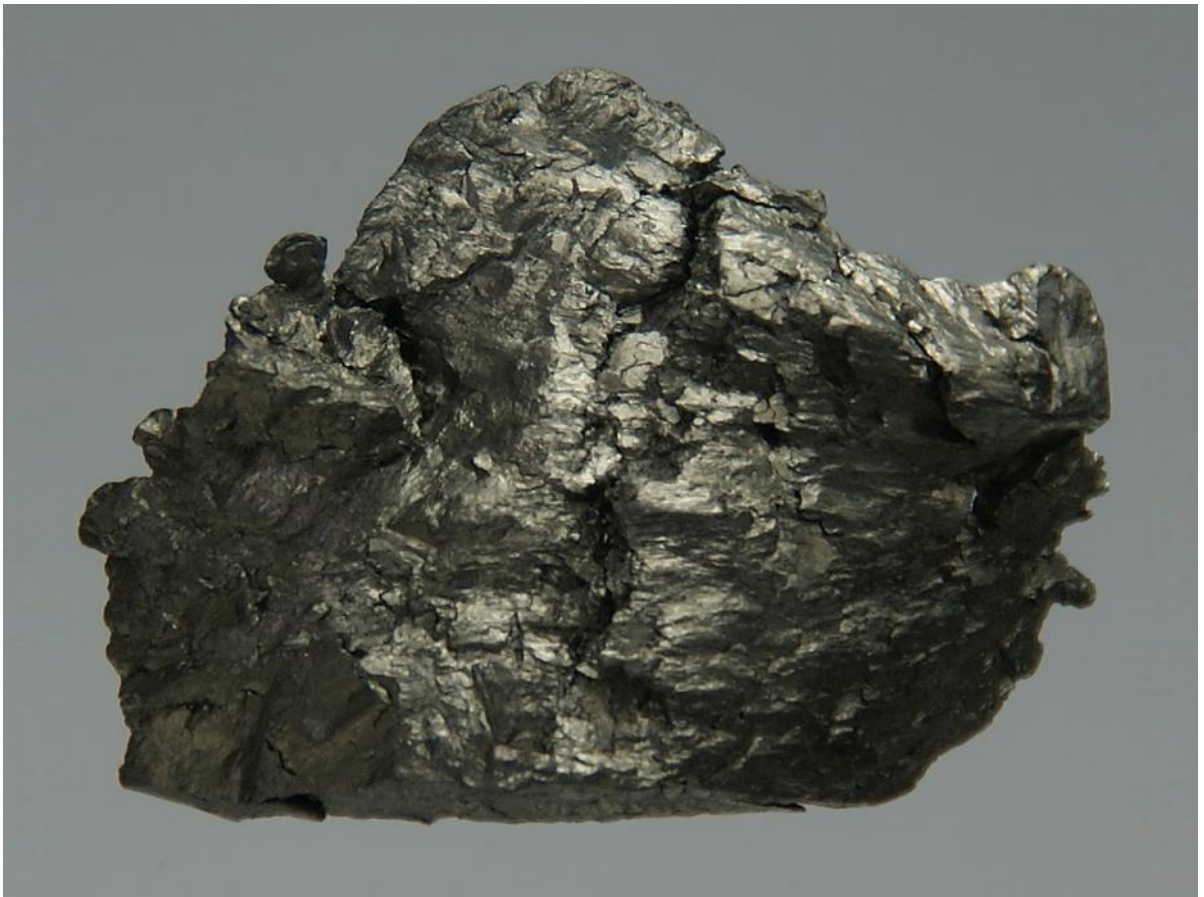
Το οξείδιο του ευρωπίου ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), μια από τις ενώσεις του Ευρωπίου, χρησιμοποιείται ευρέως ως κόκκινος φώσφορος σε τηλεοράσεις και ως ενεργοποιητής για φωσφόρους με βάση το Ύτριο. (3)

Χρησιμοποιείται επίσης σε σπινθηριστές για τομογραφία ακτίνων X και ως πηγή μπλε χρώματος σε διόδους εκπομπής φωτός (LED) (3).

Στην κυρίαρχη κατάσταση οξειδωσής του +3, το Ευρώπιο συμπεριφέρεται σαν τυπικό στοιχείο των Σπάνιων Γαιών, σχηματίζοντας μια σειρά από γενικά ανοιχτόχρωμα ροζ άλατα. Το ιόν  $\text{Eu}^{3+}$  είναι παραμαγνητικό λόγω της παρουσίας ελεύθερων ηλεκτρονίων. Το Ευρώπιο έχει την πιο εύκολα παραγόμενη και σταθερότερη κατάσταση οξειδωσής +2 από τις Σπάνιες Γαίες. Τα διαλύματα Ευρωπίου(+3) μπορούν να αναχθούν με μεταλλικό Ψευδάργυρο και Υδροχλωρικό Οξύ για να δώσουν  $\text{Eu}^{2+}$  σε διάλυμα. Τα αλογονίδια του μπορούν να παρασκευαστούν με αναγωγή υδρογόνου των ανύδρων τρισθενών αλογονιδίων (13).

#### 1.2.10 ΓΑΔΟΛΙΝΙΟ– GADOLINIUM Gd 64

Το στοιχείο με ατομικό αριθμό Z: 64, ονομάζεται Γαδολίνιο ανήκει στις Σπάνιες Γαίες και έχει ως χημικό σύμβολο: Gd. Είναι το όγδοο στοιχείο της σειράς των Λανθανιδών και βρίσκεται στην 6 περίοδο, στον τομέα d. Έχει σχετική ατομική μάζα ( $A_r$ ) 157,25 g/mol. Η ηλεκτρονική του διαμόρφωση είναι  $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ . Το χημικό στοιχείο Γαδολίνιο είναι ένα μέταλλο με θερμοκρασία τήξης  $1311^{\circ}\text{C}$  και θερμοκρασία βρασμού  $3233^{\circ}\text{C}$  (27).



*Φωτογραφία 7 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟ*

Το Γαδολίνιο σχηματίζει οξείδιο και άχρωμα άλατα, τα διαλύματα των οποίων δείχνουν φάσμα απορρόφησης μόνο στο υπεριώδες. Χρησιμοποιείται ευρέως ως συστατικό σκιαγραφικών μέσων απεικόνισης στις μαγνητικές τομογραφίες (13).

Ο Αριθμός CAS του Γαδολίνιου είναι: 7440-54-2. Έχει ατομική ακτίνα 180 pm και ομοιοπολική ακτίνα  $196 \pm 6$  pm.

Η ηλεκτραρνητικότητα του Γαδολίνιου στην κλίμακα Pauling είναι: 1,20. Οικυριότεροι αριθμοί οξείδωσής του είναι: 1, 2, 3.

Οι ενέργειες ιονισμού του Γαδολίνιου είναι:

1η: 593,4 kJ / mol

2η: 1170 kJ / mol

3η: 1990 kJ / mol

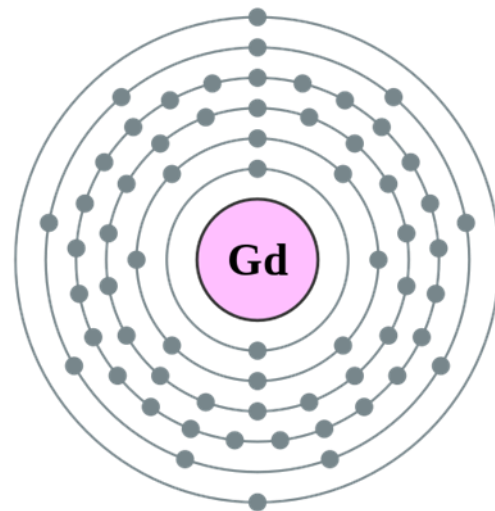
Από τις φυσικές ιδιότητες σημειώνουμε πως το Γαδολίνιο ανήκει στο εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα. Έχει σημείο τήξης  $1312 \text{ }^\circ\text{C}$  και σημείο βρασμού  $3273 \text{ }^\circ\text{C}$ . Έχει πυκνότητα  $7,90 \text{ g/cm}^3$  Η ειδική θερμοχωρητικότητα ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $37,03 \text{ J / mol}$ . Η μαγνητική συμπεριφορά του Γαδολίνιου είναι σιδηρομαγνητική- παραμαγνητική με μετάβαση στους  $292\text{K}$

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση είναι:  $1,310 \text{ } \mu\Omega/\text{m}$  ενώ η ειδική θερμική αγωγιμότητα στους  $300 \text{ K}$  είναι:  $10,6 \text{ W/m}$

Η σκληρότητα στην κλίμακα Vickers είναι:  $570 \text{ MPa}$  (6)

**64: Gadolinium**

**2,8,18,25,9,2**



*Εικόνα 5 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ*

### 1.2.11 ΤΕΡΒΙΟ – TERBIUM Tb 65

Το μέταλλο Τέρβιο έχει μέτρια σκληρότητα και χρώμα ασημί-λευκό. Δεν οξειδώνεται στον αέρα όταν είναι σε καθαρή μορφή, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο λόγος είναι πως σχηματίζεται ένα λεπτό αλλά ισχυρό στρώμα μικτού οξειδίου που αποτελείται από  $Tb_2O_3$  και  $TbO_2$  (28). Το Τέρβιο αντιδρά εύκολα με αραιωμένα οξέα, αλλά είναι αδιάλυτο στο ισχυρό ΥδροφθορικόΟξύ (HF) επειδή η παρουσία του ιόντος Φθορίου προστατεύει το μέταλλο από περαιτέρω αντίδραση σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα  $TbF_3$ . Το μέταλλο είναι ένας πολύ ισχυρός παραμαγνήτης πάνω από 230 K ( $-43\text{ }^\circ\text{C}$  ή  $-46\text{ }^\circ\text{F}$ ). Είναι αντισιδηρομαγνητικό μεταξύ 220 K ( $-53\text{ }^\circ\text{C}$  ή  $-64\text{ }^\circ\text{F}$ ) και 230 K και γίνεται σιδηρομαγνητικό κάτω από 220 K (6).



Φωτογραφία 8 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΤΕΡΒΙΟ

Το στοιχείο ανακαλύφθηκε το 1843 από τον Σουηδό χημικό CarlGustafMosander στο βαρύ κλάσμα Σπάνιων Γαιών που ονομάζεται Υττρία. Όμως οι καθαρές ενώσεις του Τέρβιου δεν παρασκευάστηκαν μέχρι το 1905. Το Τέρβιο εμφανίζεται σε πολλά ορυκτά των

Σπάνιων Γαιών Η μεγαλύτερη ποσότητα Τερβίου παράγεται κυρίως από τον Μπαστονασίτη και από Λατερίτες. Βρίσκεται επίσης στα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης. Το Τέρβιο είναι ένα από τα λιγότερο άφθονα από τις σπάνιες γαίες (17).

Τα βασικά χαρακτηριστικά του Τέρβιου είναι:

- Ατομικό βάρος 158,92534
- Σημείο τήξης 1.356 °C (2.473 °F)
- Σημείο βρασμού 3.230 °C (5.846 °F)
- Ειδικό βάρος 8.230 (24 °C ή 75 °F)
- Καταστάσεις οξείδωσης +4, +3
- Διαμόρφωση ηλεκτρονίων [Xe]4f<sup>9</sup>6s<sup>2</sup>

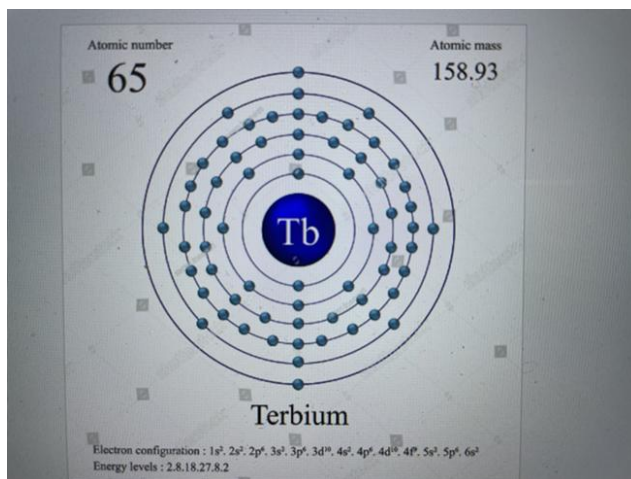
Το μόνο ισότοπο που υπάρχει στα μεταλλεύματα Σπάνιων Γαιών είναι το Τέρβιο-159. Έχουν ταυτοποιηθεί συνολικά 36 (εξαιρουμένων των πυρηνικών ισομερών) ραδιενεργά ισότοπα του Τερβίου. Η μάζα τους κυμαίνεται από 135 έως 171 με χρόνο ημιζωής που κυμαίνεται από όχι περισσότερα από 200 νανοδευτερόλεπτα (Τέρβιο-138) έως 180 χρόνια (Τέρβιο-158) (6).

Για την εμπορική παραγωγή Τερβίου χρησιμοποιούνται τεχνικές εκχύλισης με διαλύτη και ιοντοανταλλαγής. Το μέταλλο παρασκευάζεται σε πολύ καθαρή μορφή με μεταλλοθερμική αναγωγή του άνυδρου Φθορίου με μέταλλο Ασβεστίου. Το Τέρβιο υπάρχει σε τρεις αλλοτροπικές (δομικές) μορφές. Η α-φάση είναι κλειστή εξαγωνική με  $a = 3,6055 \text{ \AA}$  και  $c = 5,6966 \text{ \AA}$  σε θερμοκρασία δωματίου. Η σιδηρομαγνητική τάξη κάτω από 220 K συνοδεύεται από μια ορθορομβική παραμόρφωση του εξαγωνικού πλέγματος στη β-φάση με  $a = 3,605 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,244 \text{ \AA}$  και  $c = 5,706 \text{ \AA}$  στους 77 K (-196 °C, ή -3 ΦΑ). Η φάση γ είναι κυβική με κέντρο το σώμα με  $a = 4,07 \text{ \AA}$  στους 1.289 °C (2.352 °F) (13).

Οι ενώσεις του Τερβίου χρησιμοποιούνται ως πράσινοι φώσφοροι σε λαμπτήρες φθορισμού, οθόνες υπολογιστών και οθόνες τηλεόρασης που χρησιμοποιούν καθοδικούς σωλήνες. Μια άλλη σημαντική χρήση είναι με το δυσπρόσιο και τον Σίδηρο, στο μαγνητοστατικό κράμα Terfenol-D (Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>), το οποίο είναι συστατικό μαγνητικά ελεγχόμενων ενεργοποιητών, συστημάτων σόναρ και αισθητήρων πίεσης (8)

Το Τέρβιο είναι μία από τις λίγες Σπάνιες Γαίες που έχουν κατάσταση οξειδωσης +4 καθώς και +3. Το πρώτο είναι αποτέλεσμα της σταθερότητας της μη πλήρους στιβάδας 4f (13).

Το καφέ οξείδιο που παρασκευάζεται με ανάφλεξη με αέρα έχει τον κατά προσέγγιση τύπο  $Tb_4O_7$ . Το οξείδιο  $TbO_2$  λαμβάνεται με χρήση ατομικού οξυγόνου. Το τετραφθορίδιο  $TbF_4$  παρασκευάζεται με φθορίωση του τριφθοριδίου. το  $Tb^{4+}$  δεν είναι γνωστό σε διάλυμα. Σε άλλα άλατα και σε διάλυμα, το τέρβιο υπάρχει σε κατάσταση οξειδωσης +3 και συμπεριφέρεται ως τυπική Σπάνια Γαία. Τα διαλύματά του είναι ανοιχτό ροζ έως άχρωμα.



*Εικόνα 6 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΤΕΡΒΙΟΥ*

### Orbital Diagram

1s

2s 2p

3s 3p 3d

4s 4p 4d 4f

5s 5p

6s

### 1.2.12 ΔΥΣΠΡΟΣΙΟ – DYSPROSIUM Dy 65

Με ατομικό αριθμό  $Z = 65$  βρίσκεται στις Λανθανίδες το χημικό στοιχείο Δυσπρόσιο. Έχει σύμβολο (Dy) και είναι μέταλλο των Σπανίων Γαιών (29).

Το Δυσπρόσιο είναι ένα σχετικά σκληρό μέταλλο και είναι ασημί-χρυσό λευκό στην καθαρή του μορφή. Είναι αρκετά σταθερό στον αέρα, παραμένοντας λαμπερό σε θερμοκρασία δωματίου. Το μέταλλο αντιδρά αργά με το νερό και διαλύεται γρήγορα σε αραιωμένα οξέα—εκτός από το υδροφθορικό οξύ (HF), στο οποίο σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα από αδιάλυτο  $DyF_3$  όπως είδαμε και σε άλλες Λανθανίδες. Το μέταλλο είναι ένας



πολύ ισχυρός παραμαγνήτης πάνω από περίπου 180 K ( $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$  ή  $-136\text{ }^{\circ}\text{F}$ ). είναι αντισιδηρομαγνητικό μεταξύ περίπου 90 ( $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  ή  $-298\text{ }^{\circ}\text{F}$ ) και 180 K και σιδηρομαγνητικό κάτω από 90 K (6).

Ο Γάλλος χημικός Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran βρήκε για πρώτη φορά αυτό το στοιχείο (1886) που σχετίζεται με το χόλμιο και άλλες βαριές Λανθανίδες

*Φωτογραφία 9 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΔΥΣΠΡΟΣΙΟ*

(HREE). Ο Γάλλος χημικός Georges Urbain αργότερα (1906) μπόρεσε να παρασκευάσει ένα αρκετά καθαρό κλάσμα. Μερικές σημαντικές ορυκτές πηγές δυσπρωσίου είναι οι ιοντικές άργιλοι λατερίτη, η ξενοτίμη, ο φεργουσονίτης, ο γαδολινίτης, ο ευξενίτης, η πολυκράση και η blomstradine. Εμφανίζεται επίσης στα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης (13).

Τα φυσικά ισότοπα είναι όλα σταθερά και έχουν αριθμούς μάζας 164 (φυσική αφθονία 28,3 τοις εκατό), 162 (25,5 τοις εκατό), 163 (24,9 τοις εκατό), 161 (18,9 τοις εκατό), 160 (2,33 τοις εκατό), 158 (0,10 τοις εκατό) και 156 (0,06 τοις εκατό). Εξαιρουμένων των πυρηνικών ισομερών, είναι γνωστά συνολικά 29 ραδιενεργά ισότοπα δυσπρωσίου. Η μάζα

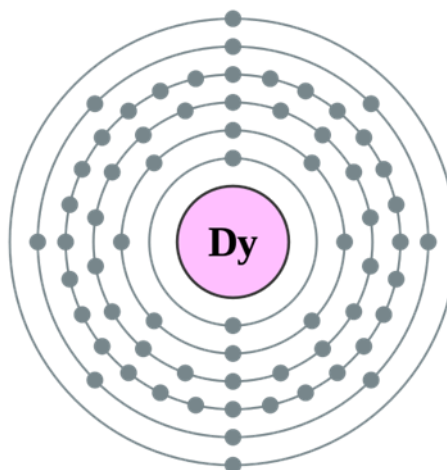
τους κυμαίνεται από 138 έως 173. Το λιγότερο σταθερό είναι το δυσπρόσιο-139 (χρόνος ημιζωής 0,6 δευτερόλεπτα) και το πιο σταθερό είναι το δυσπρόσιο-154 (διάρκεια ημιζωής  $3,0 \times 10^6$  έτη) (18).

Ο εμπορικός διαχωρισμός πραγματοποιείται με μεθόδους εκχύλισης υγρού-υγρού ή ιοντοανταλλαγής. Το μέταλλο έχει παρασκευαστεί με μεταλλοθερμική αναγωγή των ανύδρων αλογονιδίων με μέταλλα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών. Το μέταλλο καθαρίζεται περαιτέρω με απόσταξη υπό κενό. Το δυσπρόσιο υπάρχει σε τρεις αλλοτροπικές (δομικές) μορφές. Η α-φάση είναι κλειστή εξαγωνική με  $a = 3,5915 \text{ \AA}$  και  $c = 5,6501 \text{ \AA}$  σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν ψύχεται κάτω από  $\sim 90 \text{ K}$ , η σιδηρομαγνητική διάταξη συνοδεύεται από μια ορθορομβική παραμόρφωση, β-Dy, του εξαγωνικού κλειστού πλέγματος. Η β-φάση έχει  $a = 3,595 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,184 \text{ \AA}$  και  $c = 5,678 \text{ \AA}$  στους  $86 \text{ K}$  ( $-187 \text{ }^\circ\text{C}$  ή  $-305 \text{ }^\circ\text{F}$ ). Η γ-φάση είναι κυβική με κέντρο το σώμα με  $a = 4,03 \text{ \AA}$  στους  $1.381 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $2.518 \text{ }^\circ\text{F}$ ) (8).

Η κύρια χρήση του δυσπρωσίου είναι ως προσθήκη κράματος σε υλικά μόνιμου μαγνήτη Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (στα οποία μέρος του νεοδύμιου υποκαθίσταται με δυσπρόσιο) για την αύξηση τόσο του σημείου Κιουρί όσο και ιδιαίτερα της καταναγκασμού και, επομένως, για τη βελτίωση της απόδοσης του κράματος σε υψηλή θερμοκρασία. Το μέταλλο είναι επίσης συστατικό της μαγνητοσυστολικής Terfenol D (Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>). Το Dysprosium χρησιμοποιείται σε ράβδους ελέγχου για πυρηνικούς αντιδραστήρες λόγω της σχετικά υψηλής διατομής απορρόφησης νετρονίων. Οι ενώσεις του έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υλικών λέιζερ και ενεργοποιητών φωσφόρου και σε λαμπτήρες αλογονιδίων μετάλλων (8).

Χημικά, το δυσπρόσιο συμπεριφέρεται ως μια τυπική τρισθενής σπάνια γη και σχηματίζει μια σειρά από ωχροκίτρινες ενώσεις στις οποίες η κατάσταση οξειδώσής του είναι +3.

**66: Dysprosium** **2,8,18,28,8,2**



*Εικόνα 7 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΔΥΣΠΡΟΣΙΟΥ*



Από τις χαρακτηριστικές φυσικές και χημικές ιδιότητες σημειώνουμε τις ακόλουθες πιο κύριες (15):

1. ατομικός αριθμός 66
2. ατομικό βάρος 162,5
3. πυκνότητα 8,551 γραμμάρια/cm<sup>3</sup> (24 °C ή 75 °F)
4. κατάσταση οξείδωσης +3
5. Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης 3, 2, 1 (αδύνατο βασικό οξείδιο)
6. διαμόρφωση ηλεκτρονίων [Xe]4f 106s<sup>2</sup>
7. Ατομική ακτίνα 178 pm
8. Ομοιοπολική ακτίνα 192±7 pm
9. Ηλεκτραρνητικότητα 1.22 (Κλίμακα Pauling)
10. Ενέργειες ιονισμού:
11. 1η: 573.0 kJ·mol<sup>-1</sup>
12. 2η: 1130 kJ·mol<sup>-1</sup>
13. 3η: 2200 kJ·mol<sup>-1</sup>
14. Το κρυσταλλικό πλέγμα που ανήκει είναι το κλειστό εξαγωνικό
15. Σημείο τήξης 1680 K, 1407 °C, 2565 °F
16. Σημείο βρασμού 2840 K, 2562 °C, 4653 °F
17. Ενθαλπία τήξης 11.06 kJ·mol<sup>-1</sup> και ενθαλπία εξάτμισης 280 kJ·mol<sup>-1</sup>
18. Η μαγνητική συμπεριφορά του είναι παραμαγνητικό στους 300K
19. Ειδική ηλεκτρική αντίσταση (r.t.) (α, poly) 926 nΩ·m
20. Ειδική θερμική αγωγιμότητα 10.7 W·m<sup>-1</sup> ·K<sup>-1</sup>
21. Σκληρότητα Vickers 540 MPa Σκληρότητα Brinell 500 MPa
22. Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) (α μορφή) 61.4 GPa

### 1.2.13 ΟΛΜΙΟ – HOLMIUM Ho 67

Το Όλμιο είναι ένα ακόμα χημικό στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα και συγκεκριμένα της της σειράς των Λανθανιδών. Είναι μέταλλο και ανήκει στις Σπάνιες Γαίες

Ως μέταλλο είναι μέτρια σκληρό και έχει χρώμα ασημί-λευκό. Δεν οξειδώνεται εύκολα για αυτό είναι σχετικά σταθερό στον αέρα (30).

Το Όλμιο είναι κρυσταλλικό στερεό (κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα) και έχει μεταλλική λάμψη. Είναι μέταλλο μετρίως ελατό. Το φυσικό Όλμιο αποτελείται από ένα μόνον ισότοπο, το οποίο δεν είναι ραδιενεργό, ενώ από φυσιολογικής απόψεως εμφανίζει μέτρια τοξικότητα (6).



*Φωτογραφία 10 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΟΛΜΙΟ*

Αντιδρά εύκολα με αραιωμένα οξέα αλλά δεν αντιδρά ούτε με αραιωμένο ούτε με συμπυκνωμένο Με το υδροφθορικό οξύ (HF) δεν αντιδρά γιατί δημιουργείται αμέσως μια λεπτή κρούστα Φθοριούχου Ολμίου  $\text{HoF}_3$ , που προστατεύει το υπόλοιπο μέταλλο. Το Όλμιο είναι ένας πολύ ισχυρός παραμαγνήτης πάνω από 133 K ( $-140\text{ }^\circ\text{C}$  ή  $-220\text{ }^\circ\text{F}$ ). Σε αυτή τη θερμοκρασία το μέταλλο λειτουργεί αντισιδηρομαγνητικά. Στους 19 K ( $-254\text{ }^\circ\text{C}$  ή  $-425\text{ }^\circ\text{F}$ ) οι μαγνητικές ροπές γέρνουν κατά μήκος του άξονα c ανυψώνοντας από το βασικό επίπεδο κατά περίπου  $10^\circ$ , σχηματίζοντας μια κωνική σιδηρομαγνητική δομή (6).

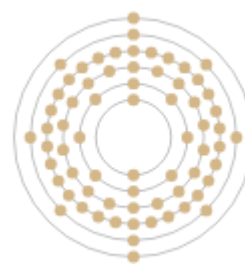
Αντιδρά με το οξυγόνο, δίνοντας οξείδιο ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) χαρακτηριστικού κιτρινοπορτοκαλί χρώματος, με αλογόνα προς αντίστοιχα άλατα, και με υδρογόνο δίνοντας υδρίδια δισθενούς ( $\text{H}_2\text{Ho}$ ) ή τρισθενούς ( $\text{H}_3\text{Ho}$ ) μετάλλου. Αντιδρά, επίσης, με άζωτο προς νιτρίλιο του ολμίου ( $\text{HoN}$ ), θείο (σουλφίδιο,  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ ), βόριο ( $\text{B}_4\text{Ho}$ )

Το Όλμιο ανακαλύφθηκε φασματοσκοπικά (1878) από τους Ελβετούς χημικούς Jacques-Louis Soret και Marc Delafontaine και ανεξάρτητα (1879) από τον Σουηδό χημικό Per Teodor Cleve, ο οποίος το διαχώρισε χημικά από το Έρβιο και το Θούλιο. Ο Cleve ονόμασε το στοιχείο για την πατρίδα του τη Στοκχόλμη, με το λατινοποιημένο όνομά του να είναι Holmia. Το Όλμιο εμφανίζεται σε συνδυασμό με άλλες σπάνιες γαίες στους Λατερίτες, στους Άργιλους και στα ορυκτά Ξενοτίμη, Ευξενίτης. Εμφανίζεται επίσης στα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης (13).

Το ένα φυσικά ισότοπο, το Όλμιο-165, είναι σταθερό. Υπάρχουν πολλά ραδιενεργά ισότοπα (συνολικά 35, χωρίς να υπολογίζονται τα πυρηνικά ισομερή), που κυμαίνονται από Όλμιο-140 έως Όλμιο-175 και έχουν χρόνο ημιζωής από 4,1 χιλιοστά του δευτερολέπτου (Όλμιο-141) έως 4.570 χρόνια (Όλμιο-163). Το Όλμιο είναι μια από τις λιγότερο άφθονες σπάνιες γαίες (6).

#### 67 ΟΛΜΙΟ Ho

Οι κλασικές μέθοδοι διαχωρισμού και καθαρισμού του στοιχείου ήταν η κλασματική κρυστάλλωση και η κατακρήμνιση, αλλά οι τεχνολογίες εκχύλισης με διαλύτη και ανταλλαγής ιόντων έχουν καταστήσει διαθέσιμες ποσότητες χιλιογράμμων οξειδίου του Ολμίου υψηλής καθαρότητας. Το μέταλλο παράγεται με μεταλλοθερμική αναγωγή του άνυδρου φθοριούχου  $\text{HoF}_3$  με ασβέστιο (6).



*Εικόνα 8 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΟΛΜΙΟΥ*

Το Όλμιο και οι ενώσεις του έχουν περιορισμένες εφαρμογές εκτός από την έρευνα. Το Όλμιο έχει χρησιμοποιηθεί ως εξάρτημα ορισμένων ηλεκτρονικών συσκευών και το οξύ του έχει χρησιμοποιηθεί ως ειδικό πυρίμαχο (8)

Το Όλμιο συμπεριφέρεται ως τυπική σπάνια γη. Σχηματίζει μια σειρά από κίτρινα-καφέ άλατα, πολλά από τα οποία λαμβάνονται σε διάλυμα διαλύοντας το οξύ  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  στο κατάλληλο οξύ (18).

Κωδικοποίηση των ιδιοτήτων του Όλμίου (15).

1. Ατομικός αριθμός 67
2. Ατομικό βάρος 164,930328
3. Σημείο τήξης 1.474 °C (2.685 °F)
4. Σημείο βρασμού 2.700 °C (4.892 °F)
5. Ειδικό βάρος 8.795 (24 °C ή 75 °F)
6. Κατάσταση οξειδωσης +3
7. Διαμόρφωση ηλεκτρονίων [Xe]4f 116s2
8. n διαμόρφωση [Xe] 4f10 6s2
9. Ηλεκτρόνια ανά κέλυφος 2, 8, 18, 28, 8, 2
10. Φυσικές ιδιότητες
11. Φάση στο STP στερεό
12. Σημείο τήξεως 1680 K(1407 °C, 2565 °F)
13. Σημείο βρασμού 2840 K (2562 °C, 4653 °F)
14. Πυκνότητα (κοντά σε r.t.) 8.540 g/cm<sup>3</sup>
15. Πυκνότητα όταν είναι υγρό (σε σ.τ.) 8,37 g/cm<sup>3</sup>
16. Θερμότητα τήξης 11,06 kJ/mol
17. Θερμότητα εξάτμισης 280 kJ/mol
18. Μοριακή θερμοχωρητικότητα 27,7 J/(mol·K)
19. Καταστάσεις οξειδωσης 0,[2] +1, +2, +3, +4 (ασθενώς βασικό οξείδιο)
20. Ηλεκτραρνητικότητα Κλίμακα Pauling: 1,22
21. Ενέργειες ιονισμού:
  - 1η: 573,0 kJ/mol
  - 2η: 1130 kJ/mol
  - 3η: 2200 kJ/mol
22. Ατομική ακτίνα εμπειρική: 178 μ.μ
23. Ομοιοπολική ακτίνα 192±7 μ.μ
24. Χρωματικές γραμμές σε φασματική περιοχή ίδιες με φασματικές γραμμές Δυσπροσίου
25. Κρυσταλλική δομή εξαγωνική (hcp)
26. Ταχύτητα ήχου λεπτή ράβδος 2710 m/s (στους 20 °C)
27. Θερμική διαστολή α, πολυ: 9,9 μm/(m·K) (r.t.)
28. Θερμική αγωγιμότητα 10,7 W/(m·K)
29. Ηλεκτρική ειδική αντίσταση α: 926 nΩ·m (r.t.)

30. Μαγνητικό- παραμαγνητικό στους 300 K
31. Μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα  $+103500 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  (293,2 K)[3]
32. Μορφή συντελεστή  $\alpha$  του Young: 61,4 GPa
33. Μέτρο διάτμησης  $\alpha$  μορφή: 24,7 GPa
34. Αναλογία Poisson  $\alpha$  μορφή: 0,247
35. Σκληρότητα Vickers 410–550 MPa
36. Σκληρότητα Brinell 500–1050 MPa
37. Αριθμός CAS 7429-91-



#### 1.2.14 EPBIO – ERBIOUM Er 68

Το Έρβιο με σύμβολο Er, είναι το στοιχείο με ατομικό αριθμό  $Z=68$ . Ανήκει στην σειρά των Λανθανίδων. Είναι ένα μέταλλο των Σπάνιων Γαιών και έχει ιδιότητες παρόμοιες με το Όλμιο (Ho) που προηγείται και του Θούλιου (Tm) που έπεται στο Περιοδικό Πίνακα (31). Το Έρβιο όταν είναι καθαρό είναι ένα ασημί-λευκό μέταλλο, που δεν οξειδώνεται

#### *Φωτογραφία 11 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ EPBIO*

εύκολα στον αέρα και έτσι δεν μαυρίζει γρήγορα όπως άλλες Σπάνιες Γαίες. Επίσης αντιδρά αργά σε υγρό περιβάλλον (6). Γενικά διαλύεται γρήγορα σε αραιωμένα οξέα. Και στο Έρβιο επαναλαμβάνεται το φαινόμενο να μην διαλύεται στοδροφθορικό οξύ (HF) λόγω του σχηματισμού του προστατευτικού στρώματος φθορίου ( $\text{ErF}_3$ ) στην επιφάνεια του μετάλλου.

Ιστορικά γνωρίζουμε πως το στοιχείο ανακαλύφθηκε το 1842 ως οξείδιο από τον Carl-Gustaf Mosander, ο οποίος αρχικά το ονόμασε *terbia*, ονομασία που το συγγέει με το στοιχείο Τέρβιο (Tb) με δεδομένη την ομοιότητα των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των

Σπάνιων Γαιών. Από το 1860 η διεθνής επιστημονική κοινότητα ξεκαθάρισε το όνομα και την θέση του κάθε στοιχείου (13).

Ως ένα στοιχείο των Σπάνιων Γαιών εμφανίζεται σε πολλά ορυκτά που περιέχουν Σπάνιες Γαίες όπως είναι οι άργιλοι Λατερίτη, ο Ξενοτίμης και ο Ευξενίτης. Το Έρβιο εμφανίζεται επίσης στα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης (17).

Σημαντική ιδιότητά του είναι πως λειτουργεί σαν ένας πολύ ισχυρός παραμαγνήτης πάνω από περίπου 85 K ( $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$  ή  $-307\text{ }^{\circ}\text{F}$ ). Σημειώνεται πως μεταξύ 85 K και 20 K ( $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  ή  $-424\text{ }^{\circ}\text{F}$ ) το μέταλλο είναι αντισιδηρομαγνητικό και κάτω από περίπου 20 Κέχει μια σιδηρομαγνητική δομή (3).

Ελεύθερο στην φύση το Έρβιο βρίσκεται ως μείγμα έξι σταθερών ισοτόπων:

- έρβιο-166 (33,5 τοις εκατό),
- έρβιο-168 (26,98 τοις εκατό),
- έρβιο-167 (22,87 τοις εκατό),
- έρβιο-170 (14,91 τοις εκατό),
- έρβιο-164 (1,6 τοις εκατό), και
- έρβιο-162 (0,14 τοις εκατό).



Φωτογραφία 12 ΤΟ ΡΟΖ ΟΞΕΙΔΙΟ  $\text{Er}_2\text{O}_3$

Όσο αφορά τα ισότοπα του Ερβίου, είναι γνωστά συνολικά 30 ραδιενεργά ισότοπα του. Η μάζα τους κυμαίνεται από 142 έως 177. Όλα τα ραδιενεργά ισότοπα του Ερβίου είναι σχετικά ασταθή: ο χρόνος ημιζωής τους κυμαίνεται από 1 δευτερόλεπτο (Ερβιο-145) έως 9,4 ημέρες (Ερβιο-169) (13).

Το Έρβιο στο εμπόριο παρασκευάζεται με θερμική αναγωγή του άνυδρου φθορίου με ασβέστιο. Η κύρια χρήση του Ερβίου είναι στις τηλεπικοινωνίες και συγκεκριμένα στην κατασκευή οπτικών ινών ως συστατικό των ενισχυτών σήματος σε καλώδια τηλεφώνου και δεδομένων μεγάλων αποστάσεων. Κι αυτό επειδή όταν ανυψώνεται σε κατάσταση υψηλής ενέργειας το ιόν  $\text{Er}^{3+}$  εκπέμπει φωτόνια σε μήκη κύματος 1,55 μικρομέτρων—ένα

από τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται συνήθως στη μετάδοση σήματος οπτικών ινών αυτό συμβαίνει με απορρόφηση υπέρυθρου φωτός (8).

Δηλαδή υπάρχει η ανάγκη να χρησιμοποιείται στα καλώδια οπτικών ινών, σε κάθε 50 χιλιόμετρα περίπου, εμπλουτίζοντάς τα με κρυστάλλους εμπλουτισμένους με Έρβιο με σκοπό την ενίσχυση των σημάτων ευρυζωνικότητας που διατρέχουν τα καλώδια οπτικών ινών (8).

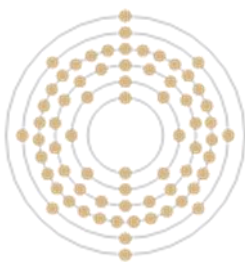
Το Έρβιο χρησιμοποιείται επίσης σε εφαρμογές λέιζερ και ως ροζ χρωστικό για γυαλιά. Η σταθεροποιημένη με έρβιο ζirkονία ( $ZrO_2$ ) δημιουργεί ροζ συνθετικούς πολύτιμους λίθους (18).

Η εικόνα δείχνει το οξείδιο του Έρβίου (III), το οποίο έχει ελαφρώς ροζ χρώμα.

Όταν τ'Έρβιο προστίθεται σε κράματα με μέταλλα όπως το Βανάδιο, μειώνει τη σκληρότητά τους, καθιστώντας τα πιο λειτουργικά. Επίσης επειδή έχει μεγάλη απορρόφηση του υπέρυθρου φωτός, το Έρβιο προστίθεται στο γυαλί των ειδικών γυαλιών ασφαλείας για εργαζόμενους, όπως για τους συγκολλητές. Για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιείται ως φωτογραφικό φίλτρο,. Τέλος, λόγω του ροζ χρώματος του, το Έρβιο χρησιμοποιείται και ως χρωστική για γυάλισμα σμάλτου από γυαλί και πορσελάνη (8).

Το Έρβιο συμπεριφέρεται ως τυπικό στοιχείο Σπανίων Γαιών, σχηματίζοντας ενώσεις στις οποίες η κατάσταση οξειδωσής του είναι +3, όπως το ροζ οξείδιο  $Er_2O_3$  της εικόνας. Το ιόν  $Er^{3+}$  είναι ροζ σε διάλυμα.

Πρέπει να σημειωθεί πως τ'Έρβιο δεν έχει καμιά βιολογική επίδραση και δεν αποτελεί περιβαλλοντική απειλή για τα φυτά και τα ζώα.



Εικόνα 9 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΕΡΒΙΟΥ

## 68 ΕΡΒΙΟ Er

**68e 68p 99n**

**2,8,18,30,8,2**

Οι κυριότερες ιδιότητες του Έρβιου είναι (15):

1. Ατομικός αριθμός 68
2. Ατομικό βάρος 167,259
3. Σημείο τήξης 1.529 °C (2.784 °F)
4. Σημείο βρασμού 2.868 °C (5.194 °F)
5. Ειδικό βάρος 9,066 (24 °C ή 75 °F)
6. Κατάσταση οξείδωσης +3
7. Διαμόρφωση ηλεκτρονίων [Xe]4f 126s2
8. Πυκνότητα (g/cc): 9,06
9. Σημείο Τήξεως (K): 1802
10. Σημείο βρασμού (K): 3136
11. Εμφάνιση: μαλακό, ελατό, ασημί μέταλλο
12. Ατομική Ακτίνα (μ.μ.): 178
13. Ατομικός όγκος (cc/mol): 18,4
14. Ομοιοπολική ακτίνα (μ.μ.): 157
15. Ιονική ακτίνα: 88,1 (+3e)
16. Ειδική Θερμότητα (@20°C J/g mol): 0,168
17. Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol): 317



18. Αριθμός αρνητικότητας Pauling: 1,24
19. Πρώτη ιονίζουσα ενέργεια (kJ/mol): 581
20. Καταστάσεις οξείδωσης: 3
21. Δομή δικτυώματος: Εξαγωνική
22. Σταθερά πλέγματος (Å): 3.560
23. Αναλογία πλέγματος C/A: 1.570

#### 1.2.15 ΘΟΥΛΙΟ- THULIUM Tm 69

Το στοιχείο με ατομικό αριθμό  $Z=69$ , είναι το Θούλιο. Το άτομό του έχει 69, ηλεκτρόνια 69 πρωτόνια και 100 νετρόνια. Το χημικό του σύμβολο είναι: Tm. Είναι μέταλλο των Σπάνιων Γαιών της σειράς Λανθανιδών (32). Είναι το πιο σπάνιο στοιχείο από τις Σπάνιες Γαίες μετά το Προμήθειο, το οποίο όπως έχει προαναφερθεί ( 1.2.7.) βρίσκεται μόνο σε

ίχνοποσότητες στη Γη. Το Θούλιο είναι ένα μέτρια σκληρό, ασημί λευκό μέταλλο που είναι σταθερό στον αέρα αλλά μπορεί εύκολα να διαλυθεί σε αραιωμένα οξέα (13).

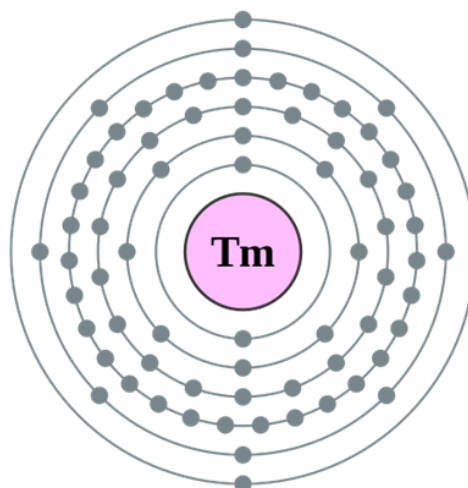
Και στην περίπτωση του Θουλιού έχουμε το ίδιο φαινόμενο με άλλες Λανθανίδες να μην διαλύεται από το υδροφθορικό οξύ (HF), η εμφάνιση στο οποίο έχει σαν αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα αδιάλυτο στρώμα Τριφθοριούχου Θουλίου (TmF<sub>3</sub>) στην επιφάνεια του μετάλλου, εμποδίζοντας περαιτέρω την χημική αντίδραση.

Το Θούλιο είναι ένας ισχυρός παραμαγνήτης πάνω από 56 K (-217 °C ή -359 °F). Μεταξύ 56 και 32 K (-241 °C ή -402 °F) το μέταλλο είναι αντισιδηρομαγνητικό με ημιτονοειδώς διαμορφωμένη μαγνητική δομή κατά μήκος του άξονα c της κρυσταλλικής δομής του και κάτω από 32 K το Θούλιο είναι σιδηρομαγνητικό.

Ιστορικά το Θούλιο ανακαλύφθηκε το 1879, μαζί με το Όλμιο, από τον PerTeodor Cleve, ο οποίος ονόμασε το οξείδιο του «Θούλια» από την ονομασία της ευρύτερης περιοχής της Σκανδιναβίας που αναφέρει ο αρχαίος Έλληνας εξερευνητής Πυθέας τον 4ο αιώνα π.Χ (13).

69: Thulium

2,8,18,31,8,2



Εικόνα 1 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΘΟΥΛΙΟΥ

Το Θούλιο αμαυρώνει αργά στον αέρα και καίγεται εύκολα στους 150 °C για να σχηματίσει οξείδιο του θουλίου (III):  $4\text{Tm} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Tm}_2\text{O}_3$

Το Θούλιο το βρίσκουμε σε μικρές ποσότητες σε ορυκτά Σπάνιων Γαιών όπως στις αργίλους Λατερίτη, στον Γαδολινίτη, στον Ξενοτίμη και στον Ευξενίτη. Είναι επίσης ανιχνεύσιμο και σε προϊόντα πυρηνικής σχάσης.

Το ελεύθερο στην Φύση Θούλιο αποτελείται εξ ολοκλήρου από το σταθερό ισότοπο Θούλιο-169. Υπάρχουν τριάντα πέντε ραδιενεργά ισότοπα του Θουλίου χωρίς να υπολογίσουμε τα πυρηνικά ισομερή του. Η μάζα τους κυμαίνεται από 144 έως 179 και ο χρόνος ημιζωής τους κυμαίνεται από περισσότερα από 300 νανοδευτερόλεπτα (Θούλιο-178) έως 1,92 χρόνια (Θούλιο-171). Έχει παρατηρηθεί πως το φυσικό Θούλιο όταν βομβαρδιστεί από νετρόνια, γίνεται το ραδιενεργό Θούλιο-170 (ημιζωή 128,6 ημερών), το οποίο εκτοξεύει μαλακή ακτινοβολία γάμμα με μήκος κύματος ανάλογο με τις εργαστηριακές σκληρές πηγές ακτίνων Χ (3). Αυτή του την ιδιότητα την χρησιμοποιούμε σε πολλές ιατρικές εφαρμογές όπως θα δούμε πιο κάτω.

Η ποσοτική παραγωγή του Θουλίου για εμπορική χρήση γίνεται με εκχύλιση διαλύτη ή ανταλλαγή ιόντων από το ορυκτό Μοναζίτης. Το ελεύθερο μέταλλο παρασκευάζεται με αναγωγή του οξειδίου του από το Λανθάνιοσε μεταλλική μορφή με την μέθοδο της κλασματικής απόσταξης. Το μεγάλης καθαρότητας οξείδιο του Θουλίου για πρώτη φορά κυκλοφόρησε στο εμπόριο μόλις στα τέλη του 1950 (8).



*Φωτογραφία 13 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΘΟΥΛΙΟ*

Το Θούλιο έχει μικρή πρακτική χρήση πέρα από την έρευνα. Το θούλιο-170 χρησιμοποιείται σε μικρές φορητές πηγές ακτίνων X κατάλληλες για ιατρική απεικόνιση με ακτίνες X. Χρησιμοποιείται επίσης μαζί με το ύτριο, ως συστατικό ορισμένων υπεραγωγών οξειδίων υψηλής θερμοκρασίας που έχουν ειδικές εφαρμογές στην τεχνολογία (8).

Κωδικοποίηση των σημαντικότερων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του Θούλιου (15):

1. Ηλεκτρονική διαμόρφωση  $[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2 2, 8, 18, 31, 8, 2$
2. Αριθμός CAS 7440-30-4
3. Ατομική ακτίνα 176
4. Ομοιοπολική ακτίνα  $190 \pm 10$
5. Ηλεκτραρνητικότητα 1.25 (κλίμακα Pauling)
6. Κυριότεροι αριθμοί οξειδωσης 2, 3, 4 (βασικό οξείδιο)
7. Ενέργειες ιονισμού:

- 1η: 596.7 kJ/mol
  - 2η: 1160 kJ/mol
  - 3η: 2285 kJ/mol
8. Κρυσταλλικό πλέγμα: κλειστό εξαγωνικό
  9. Σημείο τήξης 1818 K, 1545 °C, 2813 °F
  10. Σημείο βρασμού 2223 K, 1950 °C, 3542 °F
  11. Πυκνότητα 9.32 g/cm<sup>3</sup>
  12. Υγρή πυκνότητα στο σ.τ.:8.56 g/cm<sup>3</sup>
  13. Ενθαλπία τήξης 16.84 kJ/mol
  14. Ενθαλπία εξάτμισης 247 kJ/mol
  15. Ειδική θερμοχωρητικότητα 27.03 J/mol/K
  16. Μαγνητική συμπεριφορά παραμαγνητικό στους 300K (17°C)
  17. Ειδική ηλεκτρική αντίσταση (r.t.) (πολύ) 676 nΩ·m
  18. Ειδική θερμική αγωγιμότητα 16.9 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>
  19. Σκληρότητα Vickers 520 MPa
  20. Σκληρότητα Brinell 471 MPa
  21. Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus)
  22. 74.0 GPa
  23. Μέτρο διάτμησης (Shear modulus) 30.5 GPa
  24. Μέτρο ελαστικότητας 44.5 GPa

Μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή του Θούλιου στην σύγχρονη υψηλή τεχνολογία, είναι στα ιατρικά όργανα Thulium Laser που χρησιμοποιούνται για λιθοτριψία και σε άλλες περιπτώσεις ουρολιθίασης.

Πρωτοεμφανίστηκε στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ το 2020, ενώ στην Ελλάδα υπάρχει από το 2023. Το Thulium Laser, σε σύγκριση με τα συμβατικά Holmium laser, έχει ανώτερα χαρακτηριστικά και ιδιότητες που προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα και εξασφαλίζει επιτυχία πάνω από 90%. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του laser έχει 4 φορές υψηλότερο συντελεστή απορρόφησης σε ιστό που περιέχει νερό. Παράλληλα έχει την δυνατότητα για πολύ υψηλές συχνότητες έως 2.000HZ (σε σύγκριση με τα 140HZ των Holmium laser). Επιπροσθέτως, χρησιμοποιεί πολύ πιο λεπτές ίνες laser (50-150μ) το

οποίο μεταφράζεται σε βελτιωμένη ορατότητα κατά τη διάρκεια του χειρουργείου και τη δυνατότητα χρήσης λεπτότερων εργαλείων.

Τα Thulium Laser χρησιμοποιούνται επίσης για αντιμετώπιση της καλοήθους υπερπλασίας του προστάτη. Επίσης για αφαίρεση ενβλός των επιφανειακών καρκίνων της ουροδόχου κύστης και των ουρητήρων και για αντιμετώπιση στενωμάτων της ουρήθρας και των ουρητήρων (33).

#### 1.2.16 ΥΤΤΕΡΒΙΟ- Ytterbium Yb 70

Το δέκατο τέταρτο χημικό στοιχείο της σειράς των Λανθανιδών είναι το Υτέρβιο. Έχει χημικό σύμβολο Yb. Έχει ατομικό αριθμό  $Z=70$ . Είναι μέταλλο. Όπως και οι άλλες Λανθανίδες, η πιο κοινή κατάσταση οξείδωσης του Υτέρβιου είναι +3, όπως στο οξείδιο, τα αλογονίδια και άλλες ενώσεις του (34). Είναι όμως μέταλλο, το οποίο αποτελεί τη βάση της σχετικής σταθερότητας της κατάστασης οξείδωσής του +2. Αυτό οφείλεται στη διαμόρφωση ηλεκτρονίων κλειστής στιβάδας του Υτέρβιου:  $([Xe] 4f^{14} 6s^2)$ , η οποία κάνει μόνο τα δύο ηλεκτρόνια 6s να είναι διαθέσιμα για μεταλλικούς δεσμούς, σε αντίθεση με τις άλλες Λανθανίδες οι οποίες διαθέτουν τρία ηλεκτρόνια (6).

Λόγω της διαμόρφωσης ηλεκτρονίων κλειστής στιβάδας, η πυκνότητα, το σημείο τήξης και το σημείο βρασμού του είναι πολύ χαμηλότερα από αυτά των περισσότερων άλλων λανθανιδών. Σε υδατικό διάλυμα, οι διαλυτές ενώσεις Υτέρβιου σχηματίζουν σύμπλοκα με εννέα μόρια νερού (18).

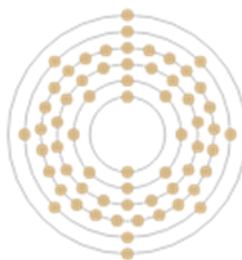
Ιστορικά το Υτέρβιο, όπως και Υττριο, το Τέρβιο και το Έρβιο διαχωρίστηκαν από το πέτρωμα από Σπάνιες Γαίες «Υρβία» το 1878, από τον Ελβετό χημικό Jean Charles Galissard de Marignac και ονομάστηκαν έτσι από τον ίδιο από το Ytterby, το χωριό στη Σουηδία κοντά στο οποίο βρήκε το νέο αυτό πέτρωμα από Σπάνιες Γαίες. Παντως καθαρό μέταλλο Υτέρβιου παρήχθη μόλις το 1953 (13).

Στην φύση το Υττέρβιο είναι ένα μείγμα επτά σταθερών ισοτόπων. Η Σπάνια αυτή Γαία εξορύσσεται σε ορυχεία της Κίνας, των Ηνωμένων Πολιτειών, της Βραζιλίας και της Ινδίας κυρίως από τα ορυκτά Μοναζίτης, Ευξενίτης και Ξενοτίμη. Βέβαια η συγκέντρωση Υτ-



Φωτογραφία 14 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΥΤΤΕΡ-  
ΒΙΟΥ

τερβίου στα ορυκτά αυτά είναι χαμηλή και εντοπίζεται μόνο μεταξύ πολλών άλλων στοιχείων Σπάνιων Γαιών. Το Υττέρβιο είναι μια πραγματικά Σπάνια Γαία (13).



Εικόνα 10 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΥΤΤΕΡ-

ΒΙΟΥ

**Πλήρωση στυβάδων: 2,8,18,32,8,2**

**70e 70p 103n**

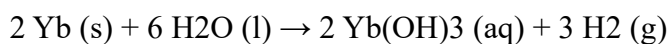
Το Υττέρβιο είναι ένα μαλακό, εύπλαστο και όλκιμο μέταλλο. Έχει ένα χρυσίζον μεταλλικό χρώμα. Το Υττέρβιο είναι μία από τις Σπάνιες Γαίες που διαλύεται εύκολα από τα ισχυρά ορυκτά οξέα (18).

Όπως έχουν αναλυτικά παρουσιασθεί στο κεφάλαιο αυτό, οι Σπάνιες Γαίες έχουν αντισηδηρομαγνητικές ή/και σιδηρομαγνητικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα το Υττέρβιο είναι παραμαγνητικό σε θερμοκρασίες πάνω από 1,0 Κέλβιν (13).

Επίσης σε αντίθεση με τα περισσότερα άλλα Λανθανίδια, τα οποία έχουν ως κρυσταλλική δομή ένα κλειστό εξαγωνικό πλέγμα, το Υττέρβιο κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Το Υττέρβιο έχει πυκνότητα 6,973 g/cm<sup>3</sup>, η οποία είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνες των γειτονικών Λανθανιδών, του Θούλιου (9,32 g/cm<sup>3</sup>) και του Λουτέτιου (9,841 g/cm<sup>3</sup>)

(13). Τα σημεία τήξης και βρασμού του είναι επίσης σημαντικά χαμηλότερα από εκείνα του Θουλίου και του Λουτέτιου. Αυτό οφείλεται στη διαμόρφωση ηλεκτρονίων κλειστής στιβάδας του Υττερβίου ( $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$ ), η οποία κάνει μόνο τα δύο ηλεκτρόνια  $6s$  να είναι διαθέσιμα για μεταλλικούς δεσμούς (σε αντίθεση με τα άλλα λανθανίδια όπου υπάρχουν τρία ηλεκτρόνια) και αυξάνει την ακτίνα του στοιχείου (6).

Το Υττέρβιο ως καθαρό μέταλλο οξειδώνεται αργά στον αέρα, παίρνοντας μια χρυσή ή καφέ απόχρωση. Το λεπτώς διασπαρμένο υττέρβιο οξειδώνεται εύκολα στον αέρα και υπό οξυγόνο. Το Υττέρβιο είναι αρκετά ηλεκτροθετικό και αντιδρά αργά με κρύο νερό και αρκετά γρήγορα με ζεστό νερό για να σχηματίσει υδροξείδιο του υττερβίου(III) (18):



Κωδικοποίηση των σημαντικότερων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του Υττερβίου (15).

1. Σύμβολο Yb
2. Ατομικός αριθμός 70
3. Ομάδα -
4. Περίοδος 6
5. Σειρά f
6. Χρώμα χρυσαφί
7. Αριθμός πρωτονίων 70  $p^+$
8. Αριθμός νετρονίων 103  $n^0$
9. Αριθμός ηλεκτρονίων 70  $e^-$
10. Φάση σε συνθήκες δωματίου στερεό
11. Πυκνότητα 6,9  $\text{g/cm}^3$
12. Ατομικό βάρος 173.045 u
13. Σημείο τήξεως 1097 K
14. Σημείο βρασμού 1469 K
15. Θερμότητα εξάτμισης 128  $\text{kJ/mol}$
16. Ηλεκτραρνητικότητα (Κλίμακα Pauling) 1.1
17. Συγγένεια ηλεκτρονίων -1,93  $\text{kJ/mol}$



18. Καταστάσεις οξειδωσης 0, +1, +2, +3

19. Ενέργειες ιονισμού;

- 1<sup>η</sup> 603,4 kJ/mol
- 2<sup>η</sup> 1174,8 kJ/mol
- 3<sup>η</sup> 2417 kJ/mol

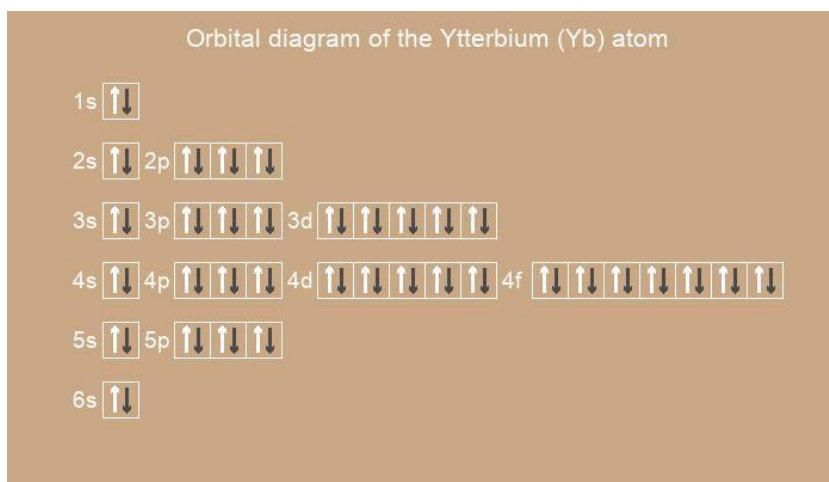
20. 4<sup>η</sup> 4203 kJ/mol

21. Διαμόρφωση συντομογραφίας [Xe] 4f<sup>14</sup> 6s<sup>2</sup>

22. Διαμόρφωση ηλεκτρονίων

23. Πλήρης διαμόρφωση 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 4f<sup>14</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup>

24. Διάγραμμα διαμόρφωσης ηλεκτρονίων



*Διάγραμμα 1 Ο ΤΡΟΠΟΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΒΑΔΩΝ ΤΟΥ ΥΤΤΕΡΒΙΟΥ*

1s<sup>2</sup>

2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>

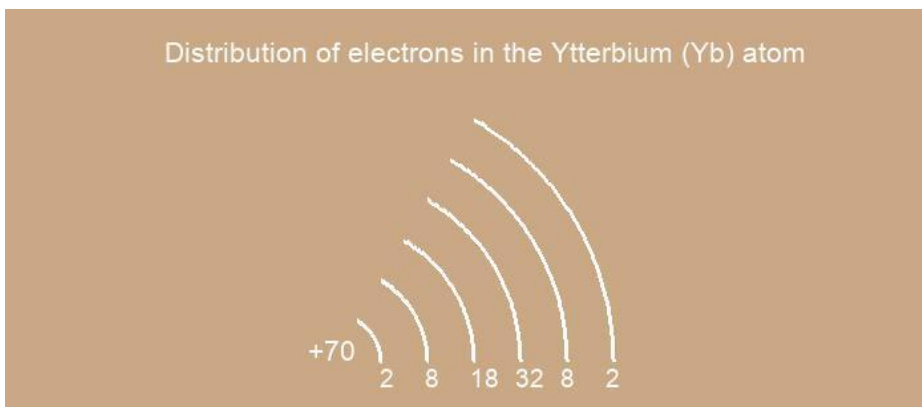
3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup>

4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 4f<sup>14</sup>

5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup>

6s<sup>2</sup>

25. Ηλεκτρόνια ανά στιβάδα 2, 8, 18, 32, 8, 2



*Διάγραμμα 2 ΑΡΙΘΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΘΕ ΣΤΟΙΒΑΛΑΣ ΤΟΥ ΥΤΤΕΡΒΙΟΥ*

26. Ηλεκτρόνια σθένους 2
27. Ηλεκτρόνια σθένους 3
28. Τροχιακό διάγραμμα:
  - 1s
  - 2s 2p
  - 3s 3p 3d
  - 4s 4p 4d 4f
  - 5s 5p
29. Ηλεκτροχημικό ισοδύναμο: 2,152 g/amp-hr
30. Λειτουργία εργασίας ηλεκτρονίων:
31. Ηλεκτραρνητικότητα: 1.1 (Pauling); 1.06 (AllrodRochow)
32. Θερμότητα σύντηξης: 7,66 kJ/mol
33. Ασυμβατότητες:
34. Δυναμικό ηλεκτρονίων σθένους (-eV): 50,3
35. Φυσικές Ιδιότητες Υτερβίου
36. Μέσος όρος ατομικής μάζας: 173,04
37. Συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής/K-1: 25E-6
38. Αγωγή
39. Πυκνότητα: 6,9 g/cc @ 300K

### 1.2.17 ΛΟΥΤΕΤΙΟ – LUTETIUM Lu 71

Το τελευταίο χημικό στοιχείο της σειράς των Λανθανιδών είναι το Λουτέτιο (35). Αναφέρετε και σαν Λουτέτσιο και Λουτήτιο. Είναι εκείνη η Σπάνια Γαία που μπορεί επίσης να ταξινομηθεί ως το πρώτο στοιχείο των μετάλλων μετάπτωσης της 6ης περιόδου. Το σύμβολο του Λουτέτιου είναι: Lu. Έχει ατομικό αριθμό 71. Το χρώμα του είναι μεταλλικό ασημί λευκό (6).



*Φωτογραφία 15 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΛΟΥΤΕΤΙΟ*

Ιστορικά το Λουτέτιο ανακαλύφθηκε ανεξάρτητα από τους Georges Urbain (Γάλλο επιστήμονα), Carl Auer von Welsbach (Αυστριακό ορυκτολόγο) και Charles James (Αμερικανό χημικό). Και οι τρεις δημοσίευσαν σχετικές ανακοινώσεις το 1907. Στις ανακοινώσεις αυτές ανέφεραν τον εντοπισμό του 71<sup>ου</sup> στοιχείου στο ορυκτό Υττερβία, το οποίο

προηγουμένως θεωρούνταν ότι αποτελείται εξ ολοκλήρου από υτέρβιο. Το όνομα του Λουτέτιου, που προέρχεται από το λατινικό όνομα του Παρισιού Lutetia (13).

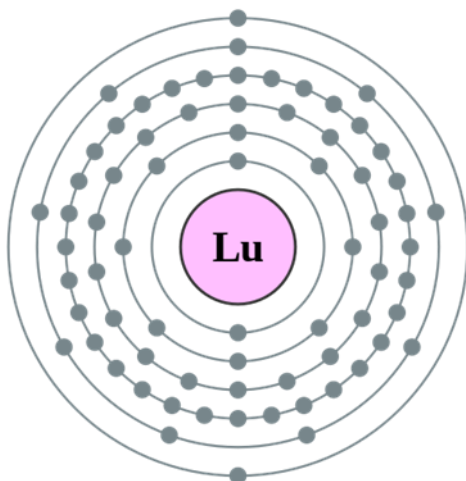
Το Λουτέτιο είναι μια πραγματικά Σπάνια Γή. Σημειώνεται πως το Λουτέτιο-176 είναι ένα σχετικά άφθονο ραδιενεργό ισότοπο με χρόνο ημιζωής περίπου 38 δισεκατομμύρια χρόνια, που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ηλικίας ορυκτών και μετεωριτών. Έχει διάφορες εφαρμογές όπως το ότι χρησιμοποιείται σε κράματα μετάλλων και ως καταλύτης σε διάφορες χημικές αντιδράσεις. Επίσης το Λουτέτιο-177 χρησιμοποιείται στην πυρηνική ιατρική για θεραπεία με ραδιονουκλεΐδια σε νευροενδοκρινικούς όγκους. Μελετώντας τις φυσικές ιδιότητες του Λουτέτιου παρατηρούμε πως έχει την υψηλότερη σκληρότητα Brinell από οποιαδήποτε άλλο στοιχείο της σειράς των Λανθανίδων, στα 890–1300 MPa (13).

#### Φυσικές ιδιότητες

Το άτομο του Λουτετίου έχει 71 πρωτόνια, 104νετρόνια και71 ηλεκτρόνια, διατεταγμένα στη διαμόρφωση [Xe] 4f145d16s2 όπως φαίνεται και στο σχήμα:

**71: Lutetium**

**2,8,18,32,9,2**



*Εικόνα 11 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΛΟΥΤΕΤΙΟΥ*

Γενικά το Λουτέτιο συναντάται στην κατάσταση οξειδωσης 3+, έχοντας χάσει τα δύο εξώτατα ηλεκτρόνια του και το μοναδικό 5d-ηλεκτρόνιο. Λόγω του φαινομένου της συστολής των ατόμων των Λανθανίδων με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού, το άτομο του Λουτέτιου, ως τελευταίο της σειράς των Λανθανίδων, είναι το μικρότερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το Λουτέτιο να έχει την υψηλότερη πυκνότητα, το υψηλότερο σημείο τήξης και την μεγαλύτερη σκληρότητα μεταξύ των λανθανιδών (13).

Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι πως καθώς τα τροχιακά 4f του Λουτετίου είναι πολύ σταθεροποιημένα ενεργειακά, μόνο τα τροχιακά 5d και 6s εμπλέκονται σε χημικές αντιδράσεις και δεσμούς. Δηλαδή έχει τα χαρακτηριστικά των στοιχείων της ομάδας d και όχι της ομάδας f των Λανθανιδών. Για αυτό σήμερα είναι πολλοί οι επιστήμονες που θεωρούν το Λουτήτιο ως ένα μέταλλο μετάπτωσης όπως τα ελαφρύτερα συγγενικά του Σκάνδιο και Ψτριο και όχι μία Λανθανίδα.

Όπως αναφέρθηκε οι ενώσεις του Λουτέτιου εμφανίζονται στις χημικές του ενώσεις με σθένος 3+. Επίσης τα υδατικά διαλύματα των περισσότερων αλάτων του Λουτετίου είναι άχρωμα και σχηματίζουν λευκά κρυσταλλικά στερεά κατά την ξήρανση. Τα διαλυτά άλατα του Λουτέτιου, όπως τα νιτρικά, θειικά και οξικά σχηματίζουν κατά την κρυστάλλωσή τους ένυδρες ενώσεις (6).

Σε συνθήκες δωματίου το μεταλλικό Λουτέτιο οξειδώνεται αργά στον αέρα, αλλά καίγεται εύκολα στους 150 °C για να σχηματίσει οξείδιο του Λουτετίου. Η ένωση που προκύπτει είναι γνωστό ότι απορροφά νερό και διοξείδιο του άνθρακα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των ατμών αυτών των ενώσεων από κλειστές ατμόσφαιρες. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουμε και με το νερό, δηλαδή αργή αντίδραση σε κρύο – γρήγορη σε ζεστό. Στην αντίδραση σχηματίζεται υδροξείδιο του Λουτετίου. Το καθαρό Λουτέτιο αντιδρά με τα F, Cl, I, για να σχηματίσει τριαλογονίδια (6).

Στην φύση το Λουτέτιο βρίσκεται με τη μορφή δύο ισοτόπων: του Λουτέτιου-175 και του Λουτέτιου-176. Το Λουτέτιο-175 είναι απόλυτα σταθερό. Το Λουτήτιο-176, διασπάται με χρόνο ημιζωής  $3,78 \times 10^{10}$  έτη. Αποτελεί περίπου το 2,5% του φυσικού Λουτέτιου. Μέχρι σήμερα, έχουν χαρακτηριστεί 39 συνθετικά ραδιοϊσότοπα του στοιχείου, που κυμαίνονται σε αριθμό μάζας από 149 έως 189. Το στοιχείο έχει επίσης 43 γνωστά πυρηνικά

ισομερή. Τα ισότοπα μεγαλύτερης ημιζωής χρησιμοποιούνται ως δεδομένα ραδιοχρονολόγησης, για παράδειγμα σε μετεωρίτες και άλλα πετρώματα, και αυτά με χαμηλότερη ημιζωή ως προμηθευτές σωματιδίων για εκπομπή ποζιτρονίων στους τομογράφους εκπομπής ποζιτρονίων, ένα εργαλείο θεμελιώδους σημασίας στην ογκολογία (13).

Παράγεται κυρίως από την επεξεργασία του ορυκτού Μοναζίτηπου περιέχει ένα σύνολο φωσφορικών αλάτων σπάνιων γαιών (Ce,La,...)PO. Δηλαδή το Λουτέτιο βρίσκεται σχεδόν με όλα τα άλλα μέταλλα των Σπάνιων Γαιών, αλλά ποτέ από μόνο του και είναι πολύ δύσκολο να διαχωριστεί από άλλα στοιχεία (17).

Οι κυριότερες περιοχές εξόρυξης του Λουτέτιου, είναι η Κίνα, οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Βραζιλία, η Ινδία, η Σρι Λάνκα και η Αυστραλία. Επειδή το καθαρό μέταλλο Λουτέτιου είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστεί, διατίθεται σε μορφή οξειδίου, η παγκόσμια παραγωγή του οποίου είναι περίπου 10 τόνοι ετησίως. Είναι ένα από τα πιο σπάνια και ακριβότερα από τα μέταλλα σπάνιων γαιών με τιμή περίπου 10.000 \$ ανά κιλό. Λόγω της δυσκολίας παραγωγής και της υψηλής τιμής, το Λουτέτιο έχει πολύ λίγες εμπορικές χρήσεις, ειδικά επειδή είναι πιο σπάνιο από τις περισσότερες άλλες Λανθανίδες, αλλά χημικά δεν είναι πολύ διαφορετικό. Ωστόσο, το σταθερό Λουτέτιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης στην πυρόλυση πετρελαίου σε διυλιστήρια και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές υδρογόνωσης και πολυμερισμού (17).

Όπως και με τα άλλα μέταλλα των Σπάνιων Γαιών, το Λουτέτιο δεν έχει γνωστό βιολογικό ρόλο, αλλά έχει παρατηρηθεί πως βρίσκεται ακόμη και στον άνθρωπο, συγκεντρωμένο στα οστά και σε μικρότερο βαθμό στο ήπαρ και τα νεφρά (18).

Μερικές ακόμα εφαρμογές του Λουτέτιου είναι η χρήση του ως καταλύτης στην υδρογόνωση, τη διάσπαση, και τον πολυμερισμό, αφού τα σταθερά νουκλίδια Λουτέμιου είναι ικανά να εκπέμπουν καθαρή ακτινοβολία βήτα κατά την ενεργοποίηση των θερμικών νετρονίων τους. Το Λουτέτιο έχει εφαρμογές ως αισθητήρας στη μεταλλουργική βιομηχανία. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή οδοντοστοιχιών. Χρησιμοποιείται και στις ελαιόπαραγωγικές βιομηχανίες (3).

Η βασική του ιδιότητα σε ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι πως αν το Λουτέτιο ακτινοβοληθεί με νετρόνια, γίνεται καθαρή πηγή ακτινοβολίας βήτα.

Είναι επίσης συνηθισμένο να χρησιμοποιούνται άλατα Λουτετίου για την παραγωγή υψηλής ποιότητας καταλυτών και στιλβωτών γυαλιού.

Κωδικοποίηση των Ιδιοτήτων και Χαρακτηριστικών του Λουτέτιου (15):

1. Ατομική μάζα: 174,967 amu [8]
2. Σχετική ατομική μάζα: 174,967 [1]
3. Χρώμα: Ασημί-λευκό [1, 5]
4. Σημείο τήξης: 1663°C
5. Σημείο βρασμού: 3402 °C, 6156 °F
6. Πυκνότητα: 9,84 g cm<sup>-3</sup>
7. Κατάσταση της ύλης σε θερμοκρασία δωματίου: Στερεό
8. Σκληρότητα κατά: Brinell 893 MPa
9. Σκληρότητα κατά: Mohs 2,6
10. Σκληρότητα κατά: Vickers 1160 MPa
11. Ηλεκτρική αγωγιμότητα: 1,8X10<sup>6</sup> S/m
12. Θερμική (θερμική) αγωγιμότητα: 16 W/(m K)
13. Ειδική θερμότητα: 154 J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
14. Συντελεστής όγκου: 47,6 GPa
15. Συντελεστής διάτμησης: 27,2 GPa
16. Συντελεστής Young: 68,6 GPa
17. Χημικές ιδιότητες
18. Κατάσταση οξείδωσης/Αριθμός οξείδωσης +3
19. Ηλεκτρόνια σθένους: 3
20. Κβαντικοί αριθμοί: 2D3/2
21. Διαμόρφωση ηλεκτρονίων (διαμόρφωση ευγενούς αερίου) [Xe] 4f145d16s2
22. Ατομική δομή:
  - Αριθμός ηλεκτρονίων 71
  - Αριθμός νετρονίων 104

- Αριθμός πρωτονίων 71
23. Ατομική ακτίνα: 2,24 Å
  24. Ομοιοπολική ακτίνα: 1,74 Å
  25. Ηλεκτραρνητικότητα: (Pauling-scale) 1.0
  26. Συγγένεια ηλεκτρονίων: 32,81 kJ mol<sup>-1</sup>
  27. Ενέργεια ιονισμού (kJ mol<sup>-1</sup>):
    - 1<sup>η</sup>= 523.516
    - 2<sup>η</sup>= 1341.1
    - 3<sup>η</sup>= 2022.275
    - 4<sup>η</sup>= 4365.96
    - 5<sup>η</sup>= 6445.2

### 1.3 Ταξινόμηση των Σπάνιων Γαιών, οι Σπάνιες Γαίες στον περιοδικό πίνακα

Ας δούμε ποιες είναι οι διάφορες ταξινομήσεις με τις οποίες ομαδοποιούνται αυτά τα στοιχεία :



## Rare Earth Elements

21	Scandium	Sc	64	Gadolinium	Gd
39	Yttrium	Y	65	Terbium	Tb
57	Lanthanum	La	66	Dysprosium	Dy
58	Cerium	Ce	67	Holmium	Ho
59	Praseodymium	Pr	68	Erbium	Er
60	Neodymium	Nd	69	Thulium	Tm
61	Promethium	Pm	70	Ytterbium	Yb
62	Samarium	Sm	71	Lutetium	Lu
63	Europium	Eu			

dreamstime.com ID 223239016 © Piscine26

*Πίνακας 5 ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΤΟΜΙΚΟ ΤΟΥΣ ΑΡΙΘΜΟ ΚΑΙ ΤΟ ΣΥΜΒΟΛΟ ΤΟΥΣ*

Καταρχήν ο όρος Λανθανίδες προέρχεται από το όνομα του πρώτου στοιχείου της ομάδας αυτής στον περιοδικό πίνακα, το Λανθάνιο (La). Όπως αναφέρθηκε, είναι μια ομάδα 17 μετάλλων που περιλαμβάνουν, τις 15 Λανθανίδες, το Ύτριο και το Σκάνδιο. Στην διεθνή βιβλιογραφία είναι γνωστά ως Rare Earth Elements (REE) (10).

Μπορούμε να χωρίσουμε τις Σπάνιες Γαίες (REE) σε δυο κύριες ομάδες.

Μια πρώτη είναι η ομάδα των Λανθανιδών, που αναφέρονται ως Ελαφριές Σπάνιες Γαίες (LREE). Ας δούμε από πιά μέταλλα αποτελείτε αυτή η ομάδα:

### **Λανθάνιο La**

**Δημήτριο ή Σέριο Ce**

**Πρασεοδύμιο Pr**

**Νεοδύμιο Nd**

**Προμήθειο Pm**

**Σαμάριο Sm**

**Ευρώπιο Eu**

Στην ομάδα των LREE ανήκει και το **Σκάνδιο Sc**

Από την άλλη πλευρά έχουμε τις βαριές σπάνιες γαίες (HREE) που είναι οι εξής:

**Γαδολίνιο Gd**

**Τέρβιο Tb**

**Δυσπρόσιο Dy**

**Όλμιο Ho**

**Έρβιο Er**

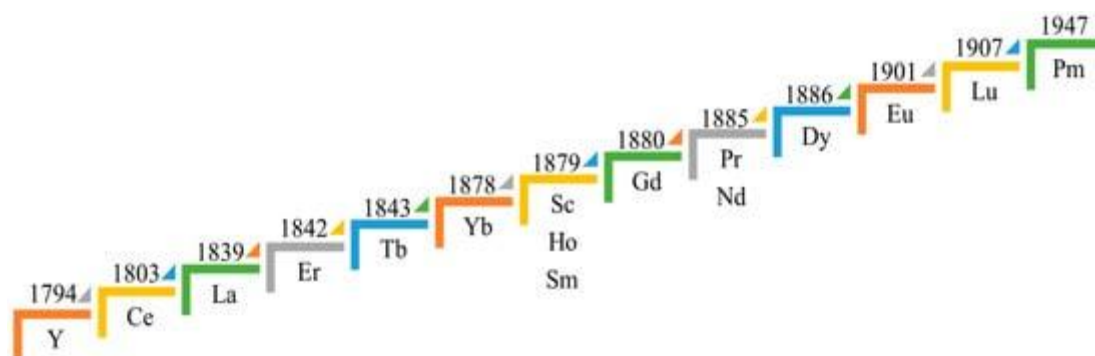
**Θούλιο Tm**

**Υτέρβιο Yb**

**Λουτήσιο Lu**

Στην ομάδα των HREE ανήκει και το **Ύτριο Yt**

Οι βαριές Σπάνιες Γαίες (HREE) είναι εξαιρετικά δυσεύρετες σε σχέση με τις ελαφριές. Οι Σπάνιες Γαίες (REE) είναι στοιχεία που εντοπίστηκαν και ολοκληρώθηκε η μελέτη τους, σχετικά πρόσφατα. Πρώτο το Ύτριο (Y) απομονώθηκε ως οξείδιο του Ύτρίου από τον J. Gadolin το 1794, στο ορυκτό Γαδολινίτης. Το 1803 ανακοινώθηκε η πρώτη ένωση Δημήτριου (Σέριο, Ce) που εντοπίστηκε από τους Berzelious και Claproth. Η έρευνα συνεχίστηκε στην διάρκεια του 19<sup>ου</sup> αιώνα με την εντατική μελέτη των ορυκτών της «Ύττριας» και του «Σερίτης». Ο Mosander, 1839-1843, ξεκαθάρισε πως η Ύττρια είναι μίγμα οξειδίων του Ύτρίου (Y), του Ερβίου (Er) και του Τερβίου (Tb) ενώ ο Σερίτης είναι μίγμα οξειδίων του Λανθανίου (La) και του Δημητρίου (Σέριο, Ce). Ακολούθησαν οι ανακοινώσεις των Cleve και Marignac, 1878-1880, πως αυτό που είχε απομονωθεί ως οξείδιο του Ερβίου, ήταν τελικά ένα μίγμα οξειδίων του Υτέρβιου (Yb), του Όλμιου (Ho), του Θούλιου (Tm) και βεβαίως και του Έρβιου (Er). Στην συνέχεια της έρευνας διαχωρίστηκαν από προγενέστερες προσεγγίσεις («Διδύμιο») τα στοιχεία Πρασεοδύμιο (Pr), Νέοδυμιο (Nd), Σαμάριο (Sm) και Ευρώπιο (Eu). Τα στοιχεία των Σπάνιων Γαιών (REE) έχουν παραπλήσιες ιδιότητες. Αυτός ήταν ο λόγος της δυσκολίας του διαχωρισμού τους και η απομόνωσή τους σε καθαρή μορφή. Το 1907 ανακαλύφθηκε το Λουτέτιο (Lu), οπότε ολοκληρώθηκε όλη η σειρά των Λανθανίδων εκτός του Προμήθειου (Pm). Είχε δηλαδή αφηθεί μία θέση στο Περιοδικό Σύστημα, η 61<sup>η</sup>, κενή, για το άγνωστο τότε στοιχείο. Το μόνο στοιχείο σε ολόκληρη τη λίστα που δεν βρίσκεται φυσικά, είναι το Προμήθειο. Γνωρίζουμε ότι όλα τα ισότοπα του Προμηθείου είναι ραδιενεργά, επομένως μπορεί να σχηματιστεί μόνο σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Δεν μπορεί να βρεθεί στην φύση (13).



Πίνακας 6 Η ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Σήμερα, με βάση τις βιομηχανικές εφαρμογές, οι μεταλλουργοί ταξινομήσαν τις Σπάνιες Γαίες σε τρεις ομάδες: Ελαφρές LREE από το Λανθάνιο (La) έως το Νεοδύμιο (Nd), μεσαίες MREE από το Σαμάριο (Sm) έως Γαδολίνιο (Gd) και βαριές HREE από το Δυσπρόσιο (Dy) έως το Λουτέτιο (Lu).

Όπως ειπώθηκε τα μέταλλα αυτά έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Πολύ δύσκολα εντοπίζονται σε ποσότητες τέτοιες που να αποτελούν αξιοποιήσιμα κοιτάσματα, δηλαδή να βρίσκονται σε φυσικές συγκεντρώσεις ώστε να είναι δυνατή η εξόρυξή τους με οικονομικό όφελος και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Γι' αυτό και η ονομασία τους «Σπάνιες Γαίες» αναφέρεται περισσότερο στην περιορισμένη διάθεση τους στην αγορά, παρά στα συνολικά αποθέματα του φλοιού της Γης (6).

Δηλαδή ενώ οι Σπάνιες Γαίες είναι πολύ κοινά στοιχεία στον φλοιό της γης, είναι δύσκολο να εξαχθούν. Αντίθετα είναι ανάγκη να χρησιμοποιούνται και σε μεγάλες ποσότητες.

Από τα πιο πάνω μέταλλα: το Λανθάνιο, το Δημήτριο και το Νεοδύμιο δεν είναι σχετικά τόσο σπάνια σε αντίθεση με το Ευρώπιο, το Τέρβιο και το Θούλιο που είναι εξαιρετικά σπάνια. Τα ορυκτά, στα οποία απαντώνται οι Σπάνιες Γαίες εντοπίζονται κυρίως στην Κίνα, την Μαλαισία, την Αυστραλία, τη Νορβηγία, τις ΗΠΑ, την Ινδία και τη Βραζιλία (8).

Period	Group 1										Group 18																									
1	H (1.008)										He (4.003)																									
2	Li (6.941)		Be (9.012)												B (10.81)		C (12.01)		N (14.01)		O (16)		F (19)		Ne (20.18)											
3	Na (22.99)		Mg (24.31)												Al (26.98)		Si (28.09)		P (30.97)		S (32.07)		Cl (35.45)		Ar (39.95)											
4	K (39.10)		Ca (40.08)		Sc (44.96)		Ti (47.88)		V (50.94)		Cr (52)		Mn (54.94)		Fe (55.85)		Co (58.47)		Ni (58.69)		Cu (63.55)		Zn (65.39)		Ga (69.72)		Ge (72.59)		As (74.92)		Se (78.96)		Br (79.9)		Kr (83.8)	
5	Rb (85.47)		Sr (87.62)		Y (88.91)		Zr (91.22)		Nb (92.91)		Mo (95.94)		Tc (98)		Ru (101.1)		Rh (102.9)		Pd (106.4)		Ag (107.9)		Cd (112.4)		In (114.8)		Sn (118.7)		Sb (121.8)		Te (127.6)		I (126.9)		Xe (131.3)	
6	Cs (132.9)		Ba (137.3)		La (138.9)		Hf (178.5)		Ta (180.9)		W (183.9)		Re (186.2)		Os (190.2)		Ir (192.2)		Pt (195.1)		Au (197)		Hg (200.5)		Tl (204.4)		Pb (207.2)		Bi (209)		Po (210)		At (210)		Rn (222)	
7	Fr (223)		Ra (226)		Ac (227)		Rf (257)		Db (260)		Sg (263)		Bh (262)		Hs (265)		Mt (266)		Ds (271)		Rq (272)		Uub (285)		Uut (284)		Uuq (289)		Uup (288)		Uuh (292)		Uus (292)		Uuo (0)	
6	Ce (140.1)		Pr (140.9)		Nd (144.2)		Pm (147)		Sm (150.4)		Eu (152)		Gd (157.3)		Tb (158.9)		Dy (162.5)		Ho (164.9)		Er (167.3)		Tm (168.9)		Yb (173)		Lu (175)									
7	Th (232)		Pa (231)		U (238)		Np (237)		Pu (242)		Am (243)		Cm (247)		Bk (247)		Cf (249)		Es (254)		Fm (253)		Md (256)		No (254)		Lr (257)									

Πίνακας 7 ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΠΙΝΑΚΑ

Μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες που μπορούμε να παρατηρήσουμε μακροσκοπικά, είναι πως συνήθως έχουν μεταλλική μορφή είναι γυαλιστερά, συνήθως ασημί. Μόλις εκτεθούν στο οξυγόνο, χάνουν εύκολα το ασημί χρώμα. Χαρακτηρίζονται από την υψηλή τους αντιδραστικότητα και, παρόλο που δεν είναι εκρηκτικά, αμαυρώνουν γρήγορα, γεγονός που τα καθιστά επιρρεπή σε μόλυνση από άλλα στοιχεία (6).

Γνωρίζουμε ότι δεν αμαυρώνουν όλες οι Σπάνιες Γαίες με τον ίδιο ρυθμό. Για παράδειγμα, το Λουτέτιο και το Γαδολίνιο μπορούν να εκτεθούν στον αέρα για μεγάλες χρονικές περιόδους χωρίς να χάσουν το μεταλλικό χρώμα. Αφ' ετέρου, έχουμε και άλλες Σπάνιες Γαίες, όπως το Λανθάνιο, το Νεοδύμιο και το Ευρώπιο, τα οποία είναι πολύ αντιδραστικά και πρέπει να φυλάσσονται σε ορυκτέλαιο για να αποφευχθεί το θάμπωμα (13).

Όλα τα μέλη της σειράς Σπάνιων Γαιών έχουν εξαιρετικά λεία υφή. Πολλά από αυτά μπορούν να κοπούν εύκολα με ένα μαχαίρι και δεν χρειάζονται βαριά εργαλεία για την επεξεργασία..



Φωτογραφία 16 ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ

Οι Σπάνιες Γαίες βρίσκονται συνήθως σε συγκεκριμένα ορυκτά. Για λόγους ευκολίας υποδιαιρούνται σε τρεις ομάδες ανάλογα με τα ορυκτά προέλευσης (17):

- 1η ομάδα:

Κύριες πηγές των:

Λανθάνιου, Δημήτριου, Πρασεοδύμιου, Νεοδύμιου, Προμήθειου και Σαμάριου

είναι τα ορυκτά Μοναζίτης, Τσερίτης και Αλλανίτης.

- 2η ομάδα:

Κύριες πηγές των:

Ευρώπιου, Γαδολίνιου και τέρβιου.

είναι τα ορυκτά Σαμαρσκήτης και μερικά είδη Ξενοτίμου.

- 3η ομάδα:

Κύριες πηγές των:

Δυσπρόσιου, Όλμιου, Ύττριου, Έρβιου, Θούλιου, Υττέρβιου και Λουτέτιου

είναι τα ορυκτά Γαδολινίτης, Ξενότιμο, Ευξενίτης και Φεργκιουσονίτης.

Τα περισσότερα ενεργά ορυχεία REE βρίσκονται σε κοιτάσματα που σχετίζονται με τον Ανθρακίτη, συνήθως όπου ο αρχικός μανδύας και ο μαγματικός εμπλουτισμός των Ελαφρών Σπάνιων Γαιών LREE, έχουν εμπλουτιστεί με μεταμορφωτικές, υδροθερμικές ή καιρικές διαδικασίες. Άλλα ορυχεία παράγουν Λοπαρίτη από Συνεΐτη Νεφελίνης και Μοναζίτη από κοιτάσματα ορυκτής άμμου. Οι άργιλοι προσρόφησης ιόντων, στις οποίες οι Σπάνιες Γαίες απορροφούνται σε επιφάνειες σωματιδίων αργίλου και απελευθερώνονται με έκπλυση, είναι οι πιο σημαντικές πηγές Βαρέων Σπάνιων Γαιών HREE. Όλες οι Σπάνιες Γαίες εξορύσσονται συνήθως με συμβατικές μεθόδους ανοιχτού ορύγματος, εκτός από τους αργίλους προσρόφησης ιόντων στην Κίνα που τώρα εξορύσσονται συνήθως με επιτόπια έκπλυση (17).

Ειδικά για το Σκάνδιο(Sc), λόγω του μικρότερου μεγέθους κατιόντων του, συγκεντρώνεται σε διαφορετικά ορυκτά, όπως το Κλινοπυροξένιο και παράγεται ως υποπροϊόν των κοιτασμάτων ουρανίου, των Λατεριτών Νικελίου και από την Αιγιρίνη στο Bayan Obo της Κίνας.

Πολλά κοιτάσματα με Σπάνιες Γαίες, έχουν πολύπλοκα διασυνδεδεμένα ορυκτά για αυτό είναι σημαντική η ορυκτολογική διεργασία εμπλουτισμού. Μετά την αναβάθμιση των ορυκτών του μεταλλεύματος, η διάσπαση (διάλυση) του μεταλλεύματος και ο διαχωρισμός των επιμέρους REE μεταξύ τους είναι δαπανηρές διαδικασίες έντασης χημικών διεργασιών. Αυτές οι διεργασίες είναι που έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και αποθαρρύνουν την εξόρυξη των Σπάνιων Γαιών (6).

Όπως υποδεικνύεται στην έκθεση από το Γεωλογικό Ινστιτούτο των Ηνωμένων Πολιτειών (4), οι πιο ευρέως διαθέσιμες ορυκτές πηγές για την REE είναι ο Μοναζίτης, ο Μπαστονασίτης και η Ξενοτίμη. Η έκθεση του USGS αναφέρει ότι η εξορυσσόμενη ποσότητα των παγκόσμιων αποθεμάτων οξειδίων REE παγκοσμίως είναι 130.000.000 μετρικοί τόνοι, η εξορυσσόμενη παραγωγή το 2021 ήταν 290.000 μετρικοί τόνοι και το 2022 ήταν 300.000 μετρικοί τόνοι. Δηλαδή, η στατιστική ανάλυση των δεδομένων για τα αποθέματα REE από την έκθεση USGS για το έτος 2022 δείχνει ότι η Κίνα έχει το μέγιστο ποσό αποθεμάτων REE και οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής έχουν μικρότερο ποσό αποθεμάτων REE, αλλά όχι το λιγότερο. Τα στοιχεία άλλων χωρών περιλαμβάνουν τα σωρευτικά αποθέματα για τον Καναδά, τη Γροιλανδία, τη Νότια Αφρική και την Τανζανία (4).



## 1.4 Που χρησιμοποιούνται οι Σπάνιες Γαίες

Εξαιτίας των μοναδικών και αποκλειστικών βιομηχανικών εφαρμογών και χρήσεων των Σπάνιων Γαιών στην κατασκευή προϊόντων υψηλής τεχνολογίας και στην «πράσινη» τεχνολογία, αυτές έχουν καταστεί απαραίτητες στην παγκόσμια βιομηχανία και συνεπώς η ζήτησή τους αυξάνεται με ραγδαίους ρυθμούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι πως η χρήση του Νεοδυμίου στους κοινούς μαγνήτες αύξησε κατά 10 φορές την ισχύ τους και βελτίωσε τις ιδιότητές τους. Επιπλέον οι μαγνήτες απέκτησαν πιο εξειδικευμένες δυνατότητες με την προσθήκη Δυσπροσίου και Σαμαρίου, όπως αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, διευρύνοντας σημαντικά το πεδίο εφαρμογών τους. Πρέπει να επισημανθεί πως οι μαγνήτες απορροφούν το 21% της συνολικής παραγωγής των σπανίων γαιών παγκοσμίως και χρησιμοποιούνται σε αμέτρητες εφαρμογές όπως σε σκληρούς δίσκους υπολογιστών και DVD, στην μαγνητική τομογραφία, στην ορθοδοντική, στα ηλεκτρονικά τσιγάρα, στα ηχεία, στα ακουστικά με πολύ μικρό μέγεθος, στα μαγνητικά φίλτρα, στα ασύρματα εργαλεία, στους λαμπτήρες χαμηλής κατανάλωσης, σε παιχνίδια κ.ά. (3)

Γενικά, οι Σπάνιες Γαίες χρησιμοποιούνται σε κράματα, για τις ιδιαίτερες οπτικές τους ιδιότητες και στα ηλεκτρονικά. Ορισμένες ειδικές χρήσεις των REE περιλαμβάνουν (13):

Σκάνδιο: Χρησιμοποιείται για την κατασκευή ελαφρών κραμάτων για την αεροδιαστημική βιομηχανία, ως ραδιενεργό ιχνηθέτη και σε λαμπτήρες

Ύτριο: Χρησιμοποιείται σε λέιζερ γρανάτη αλουμινίου υτρίου (YAG), ως κόκκινος φάσφορος, σε υπεραγωγούς, σε σωλήνες φθορισμού, σε LED και ως θεραπεία καρκίνου

Λανθάνιο: Χρησιμοποιείται για την κατασκευή γυαλιού υψηλού δείκτη διάθλασης, φακών κάμερας και καταλυτών

Δημήτριο: Χρησιμοποιείται για να δώσει ένα κίτρινο χρώμα στο γυαλί, ως καταλύτης, ως γυαλιστική σκόνη και για την κατασκευή πυριτόλιθων

Πρασεοδύμιο: Χρησιμοποιείται σε λέιζερ, φωτισμό τόξου, μαγνήτες, χάλυβα πυριτόλιθου και ως χρωστική γυαλιού

Νεοδύμιο: Χρησιμοποιείται για τη μετάδοση βιολετί χρώματος σε γυαλί και κεραμικά, σε λέιζερ, μαγνήτες, πυκνωτές και ηλεκτρικούς κινητήρες

Προμήθειο: Χρησιμοποιείται σε φωτεινά χρώματα και πυρηνικές μπαταρίες

Σαμάριο: Χρησιμοποιείται σε λέιζερ, μαγνήτες σπάνιων γαιών, μείζερ, ράβδους ελέγχου πυρηνικών αντιδραστήρων

Ευρώπιο: Χρησιμοποιείται για την παρασκευή κόκκινου και μπλε φωσφόρου, σε λέιζερ, σε λαμπτήρες φθορισμού και ως χαλαρωτικό NMR

Γαδολίνιο: Χρησιμοποιείται σε λέιζερ, σωλήνες ακτίνων X, μνήμη υπολογιστή, γυαλί υψηλού δείκτη διάθλασης, χάλυβα NMR, σύλληψη νετρονίων, αντίθεση MRI

Τέρβιο: Χρήση σε πράσινους φωσφόρους, μαγνήτες, λέιζερ, λαμπτήρες φθορισμού, μαγνητοσυστολικά κράματα και συστήματα σόναρ

Δυσπρόσιο: Χρησιμοποιείται σε σκληρούς δίσκους, μαγνητοσυστολικά κράματα, λέιζερ και μαγνήτες

Holmium: Χρήση σε λέιζερ, μαγνήτες και βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρων

Έρβιο: Χρησιμοποιείται σε χάλυβα βαναδίου, υπέρυθρα λέιζερ και οπτικές ίνες

Θούλιο: Χρησιμοποιείται σε λέιζερ, λαμπτήρες αλογονιδίων μετάλλων και φορητές μηχανές ακτίνων X

Υτέρβιο: Χρησιμοποιείται σε υπέρυθρα λέιζερ, ανοξειδωτο χάλυβα και πυρηνική ιατρική

Λουτέτιο: Χρησιμοποιείται σε σαρώσεις τομογραφίας εκπομπής ποζιτρονίων (PET), γυαλί υψηλού δείκτη διάθλασης, καταλύτες και LED

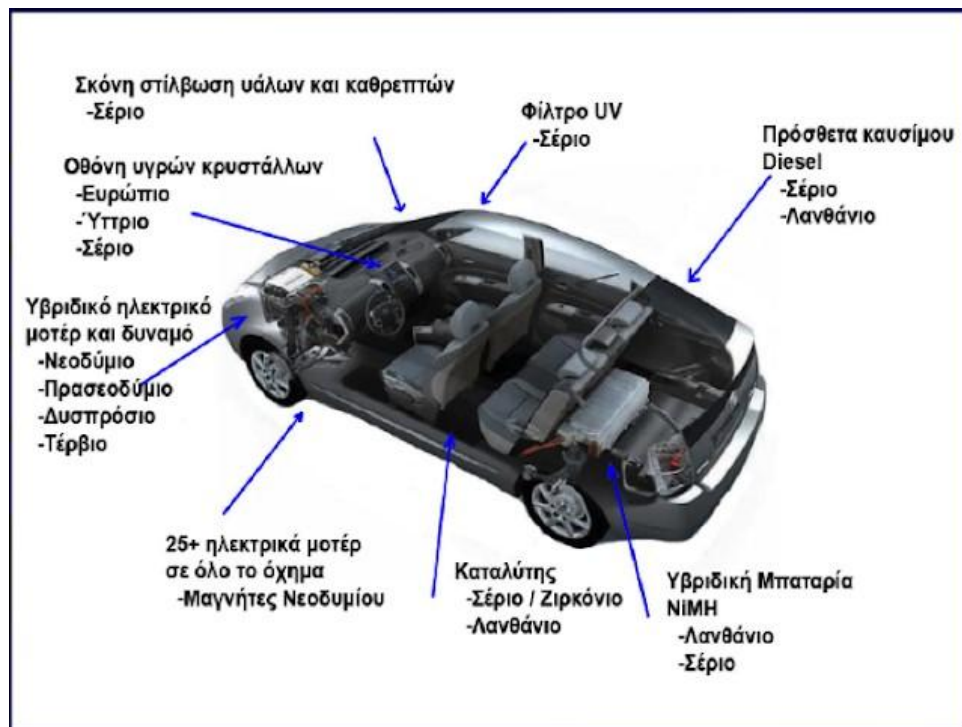


Εικόνα 12 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Η «πράσινη» τεχνολογία βασίζεται σχεδόν εξολοκλήρου στην χρήση των σπανίων γαιών, όπως στις μπαταρίες και άλλα μέρη των υβριδικών ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων (εικόνα 3), αλλά και στις ΑΠΕ όπως στα φωτοβολταϊκά συστήματα, και στους κινητήρες των ανεμογεννητριών.

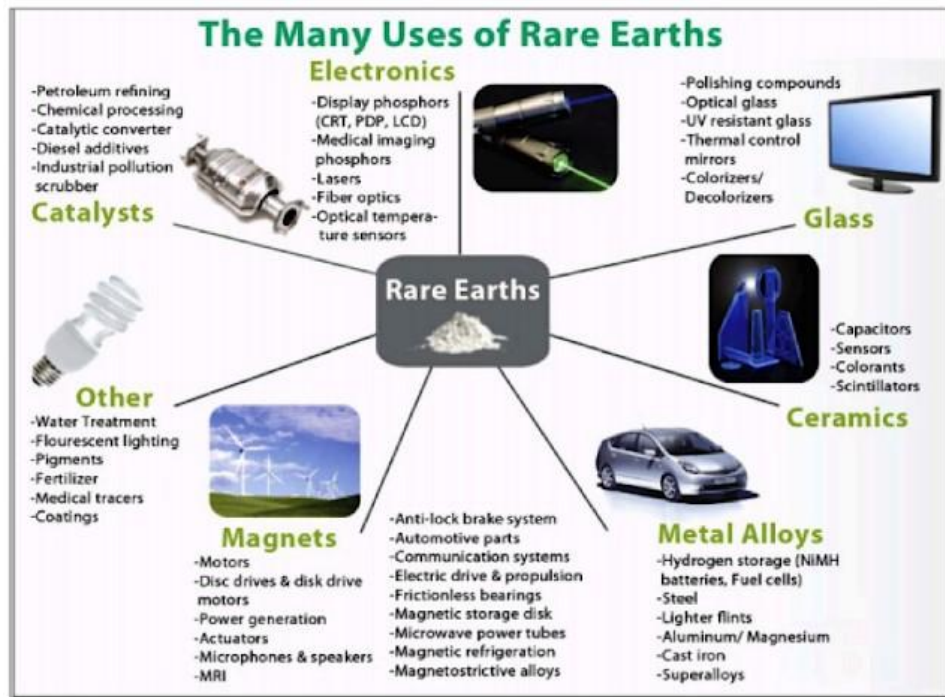
Επίσης, οι σπάνιες γαίες αποτελούν τις μοναδικές και αναντικατάστατες πρώτες ύλες στην αεροναυπηγική, στην διαστημική τεχνολογία, στον αμυντικό εξοπλισμό, στην μεταλλουργία, στην επεξεργασία γυαλιού, πυρηνικούς αντιδραστήρες, καταλύτες αυτοκινήτων, διυλιστήρια πετρελαίου, γυαλιά οράσεως, λέιζερ, κινητά τηλέφωνα, επίπεδες οθόνες υγρών κρυστάλλων, δορυφόρους, οπτικές ίνες, κινητήρες αεροσκαφών, κεραμικά, κράματα, ραντάρ και σε αμέτρητα άλλα προϊόντα (8).

Στο πιο κάτω σχήμα επισημαίνονται οι εφαρμογές των Σπάνιων Γαιών στα σύγχρονα ηλεκτρικά αυτοκίνητα.



Εικόνα 13 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΑ ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΑ

Στην ιατρική χρησιμοποιούνται εκτός από τους μαγνητικούς τομογράφους, για την ακτινοβολία σε καρκινοπαθείς, για χειρουργικές επεμβάσεις, στα όργανα ακτινογραφιών με ακτίνεςΧ, στα ιατρικά λέιζερ.



το Θούλιο)

και σε βηματοδότες.

Εικόνα 14 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Τα «έξυπνα» κινητά τηλέφωνα νέας γενιάς, δηλ. τα smartphones, δεν μπορούν να κατασκευαστούν χωρίς τις Σπάνιες Γαίες. Το 2023 υπολογίζεται ότι υπάρχουν συνολικά πάνω από 6 δισεκατομμύρια συσκευές smartphones σε όλο τον κόσμο. Το κάθε κινητό τηλέφωνο περιέχει περίπου 0,25 g σε Σπάνιες Γαίες και αυτό σημαίνει ότι οι ποσότητες που απαιτούνται είναι τεράστιες (3).

## 2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β΄ ΠΟΙΕΣ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΥΠΑΡΧΟΥΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΟΠΤΙΚΩΝ ΕΚΜΕΤΑΛΕΥΣΗΣ

Η Ελλάδα λόγω της πλούσιας και σύνθετης Γεωλογικής της δομής, διαθέτει και όξινα μαγματικά πετρώματα, όπως αυτά που αναφέρθηκαν και περιέχουν κοιτάσματα Σπάνιων Γαιών. Τα πετρώματα αυτά είναι παρόμοια με της Βόρειας Ευρώπης, όπως της Νορβηγίας (Fen), της Γροιλανδίας (Kvanefjeld ) και της Σουηδίας (NorraKarr). Η Φιλανδία επίσης είναι πλούσια σε ανάλογα πετρώματα (2).

Εκτιμάται πως αυτές οι χώρες μπορούν να καλύψουν την ΕΕ σε Σπάνιες Γαίες για τα επόμενα χρόνια (36).

Υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις για την ύπαρξη σπάνιων γαιών κυρίως σε περιοχές της Β. Ελλάδας, από τις έρευνες που έχει πραγματοποιήσει το ΙΓΜΕ (νυν ΕΑΓΜΕ) σε συνεργασία με το ΕΛΚΕΘΕ. Σπάνιες γαίες, και μάλιστα σε υψηλή περιεκτικότητα, ανιχνεύονται στο παράκτιο και υποθαλάσσιο περιβάλλον μεταξύ Χαλκιδικής και Αλεξανδρούπολης, κυρίως στις εκβολές των ποταμών Στρυμόνα, Νέστου και Εβρου. Κοιτασματολογικές έρευνες αλλά και αναλύσεις δειγμάτων που πραγματοποίησε το ΙΓΜΕ στις περιοχές αυτές ήταν αρκετά ενθαρρυντικές, με μέση περιεκτικότητα σπανίων γαιών 1,17%, αλλά δυστυχώς με αρκετή περιεκτικότητα σε θόριο (ραδιενεργό στοιχείο). Η ύπαρξη ραδιενεργών στοιχείων και βαρέων μετάλλων στις σπάνιες γαίες είναι ο βασικότερος λόγος που στην Ευρώπη, αν και έχουν βρεθεί κοιτάσματα, δεν έχουν αξιοποιηθεί μέχρι σήμερα, τονίζει ο κ. Λασκαρίδης. Σπάνιες γαίες εντοπίζονται επίσης στους Λατερίτες της Λοκρίδας και στο Βροντερό Φλώρινας, στους Βωξίτες της Ζώνης Παρνασσού – Γκιώνας, στα αλκαλικά μαγματικά πετρώματα στον Φανό της Σαμοθράκης και στους Φωσφορίτες στη Δυτική Ελλάδα (2).

Από τις μεταλλοφορίες σπανίων γαιών που μελετήθηκαν στην Ελλάδα, μόνον οι μαύρες άμμοι από την περιοχή της Λουτρών Ελευθερών – Νέας Περάμου παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον. Ωστόσο, λόγω θέσης (σε περιοχή με έντονη τουριστική κίνηση) οποιαδήποτε προσπάθεια ανάπτυξης θα δημιουργήσει προβλήματα.

«Χρειάζεται περαιτέρω ολοκληρωμένη κοιτασματολογική έρευνα με γεωφυσικές και χημικές αναλύσεις και κάποιες γεωτρήσεις για να δούμε εάν οι ενδείξεις επιβεβαιώνονται, από τη στιγμή που θα ξεκινήσει ένα πλήρες πρόγραμμα ερευνών μέχρι και την αξιοποίηση του κοιτάσματος θα περάσουν τουλάχιστον δέκα χρόνια, διάστημα που μπορεί να περιοριστεί μόλις κατά δύο με τρία χρόνια με τους νέους κανονισμούς που προωθεί η Ε.Ε.». (Λασκαρίδης, ΕΑΓΜΕ).

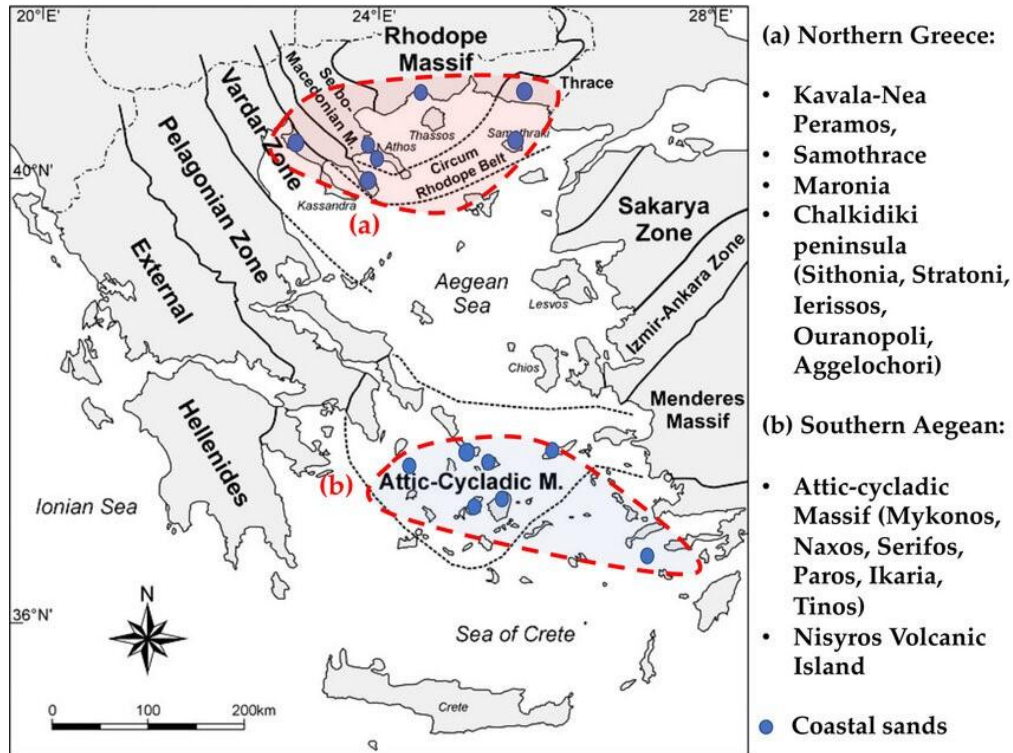
Στο επόμενο κεφάλαιο γίνεται αναλυτικότερη παρουσίαση των μεταλλευμάτων των Σπάνιων Γαιών στην Ελλάδα.

## 2.1 Γενική εκτίμηση για την Ελληνική πραγματικότητα.

Το περιβαλλοντικό, υπό την έννοια των αντιδράσεων σε νέες εξορύξεις, είναι αδιαμφισβήτητο το μεγαλύτερο πρόβλημα που έχει μπροστά της η Ευρώπη στον νέο στόχο για αυτονομία σε κρίσιμες πρώτες ύλες. Φάνηκε εξάλλου και από τις αντιδράσεις που προκάλεσε η ανακάλυψη του μεγάλου κοιτάσματος στη Σουηδία μέσα στον Ιανουάριο. (Λασκαρίδη κ.α.): «Το Α και το Ω στην εκμετάλλευση όλων αυτών των κοιτασμάτων είναι να έρθεις πιο κοντά στην κοινωνία. Να εξηγήσεις ότι δεν μπορείς να έχεις ρεύμα από πράσινες τεχνολογίες χωρίς ορυκτές πρώτες ύλες. Εάν δεν υπάρξει εξόρυξη για έρευνα, δεν θα μπορέσει να υπάρξει πράσινη μετάβαση. Η αύξηση της ζήτησης είναι εκθετική. Όταν χρειάζεται το λίθιο για τις μπαταρίες στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και σήμερα είναι, για παράδειγμα, 1.000 ενώ σε 10 χρόνια θα πρέπει να γίνουν 1 εκατ., με απλά μαθηματικά δεν μπορεί να καλυφθεί η ζήτηση χωρίς εξόρυξη πρώτων υλών»

Η ΕΑΓΜΕ, , «μπορεί να συμβάλει στη μείωση της εξάρτησης της Ελλάδας και κατ' επέκταση της Ε.Ε. από τις εισαγωγές κρίσιμων πρώτων υλών, με επαναξιολόγηση των

εγχώριων πόρων και αντιμετώπιση τριών ζητημάτων. Αναφέρεται στην ολοκλήρωση της γεωλογικής ερευνητικής προσπάθειας της χώρας μας, στη σύνθεση των διαθέσιμων πληροφοριών, οι οποίες είναι κατακερματισμένες, ξεπερασμένες και ελλιπείς, καθώς και την επανεκτίμηση του δυναμικού των αποβλήτων εξόρυξης.» (Λασκαρίδη κ.α.)



Χάρτης 1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΟΠΟΘΕΣΙΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΜΜΟΥΔΙΕΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΕΣ ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ (2)

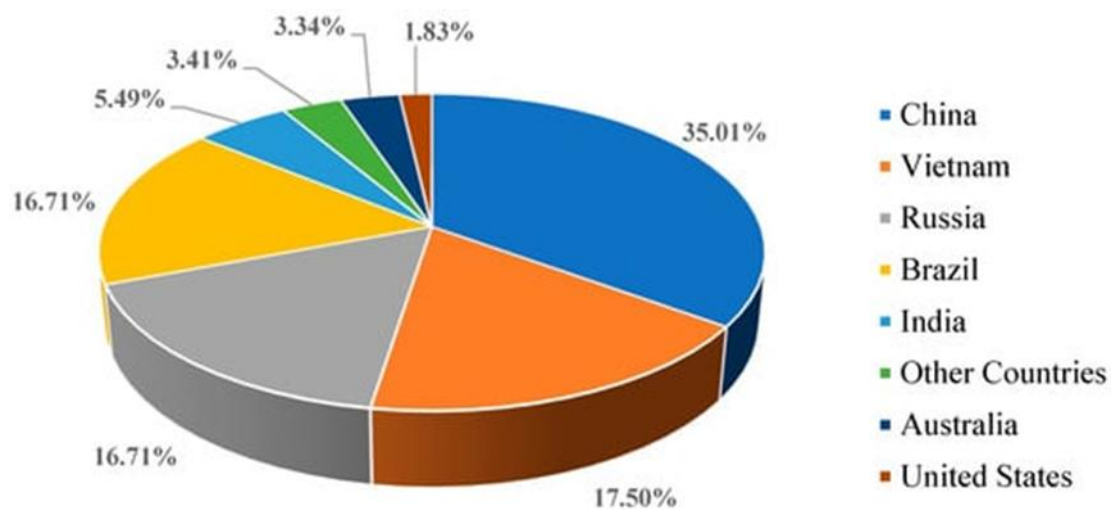
## 2.2 Σπάνιες γαίες και εξελίξεις στην παγκόσμια γεωπολιτική

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα σπανίων γαιών εντοπίζονται στην Κίνα, με το μεγαλύτερο κοιτάσμα, να βρίσκεται στα ορυχεία της βιομηχανικής περιοχής Bayunibo, της πόλης Baotou στην Βόρειο Κίνα, με αποθέματα πάνω από 3,5 εκατομμύρια τόνους σε Σπάνιες Γαίες (5). Η Κίνα, λοιπόν, ελέγχει την παγκόσμια παραγωγή σπανίων γαιών αφού έχει τα σημαντικότερα κοιτάσματα στον κόσμο (1).

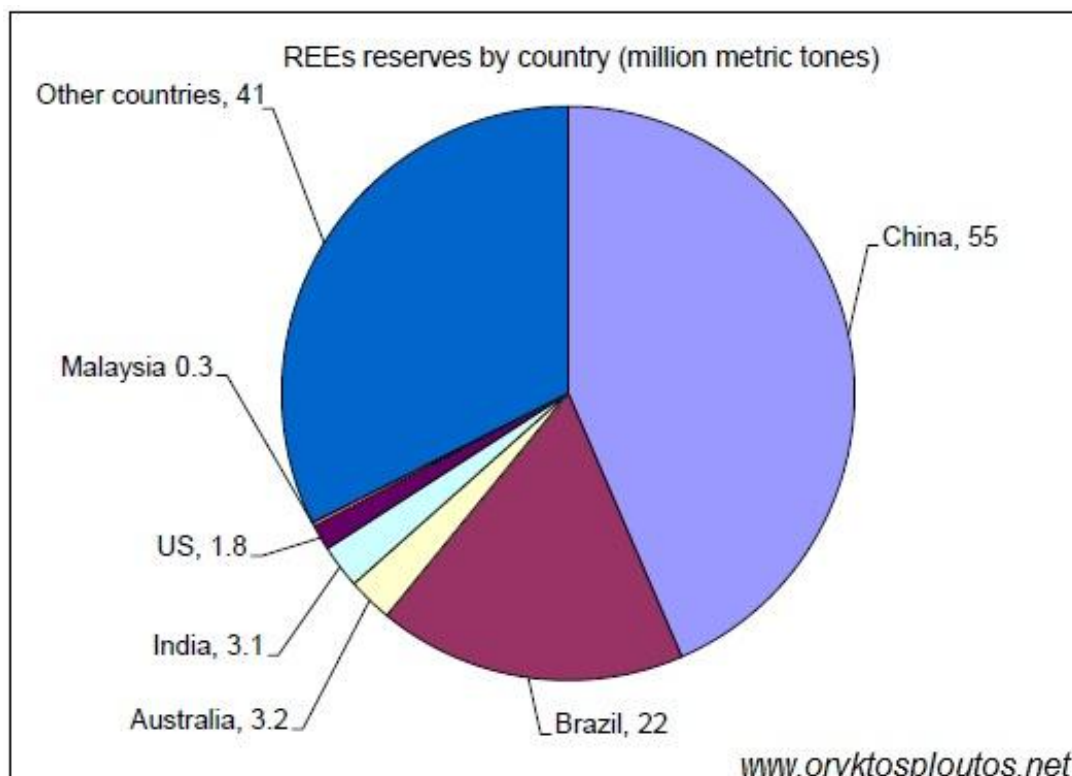


<b>Characteristic</b>	<b>Reserves in thousand metric tons REO</b>
China	44,000
Vietnam	22,000
Brazil	21,000
Russia	21,000
India	6,900
Australia	4,200
United States	2,300
Greenland	1,500
Canada	830
South Africa	790
Rest of world	280

*Πίνακας 8 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΔΙΑΦΕΡΩΝ ΧΩΡΩΝ (4)*



*Διάγραμμα 3 ΟΙ ΠΙΟ ΜΕΓΑΛΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΟΙ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ Η ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΕΜΠΟΡΙΟ ΤΟ 2022*



Διάγραμμα 4 ΕΚΤΙΜΩΜΕΝΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΑΝΑ ΧΩΡΑ ΣΕ ΕΚΑΤΟΜΜΥΡΙΑ ΜΕΤΡΙΚΟΥΣ ΤΟΝΟΥΣ (4)

Όταν το 1980 η Κίνα άρχισε την εξόρυξη και παραγωγή σπανίων γαιών, άλλες χώρες που ήταν από τους μεγαλύτερους παραγωγούς σε σπάνιες γαίες όπως Βραζιλία, Ινδία, ΗΠΑ και η Νότια Αφρική μείωσαν και κάποιες διέκοψαν τις εξορύξεις για αυτά τα μέταλλα. Έτσι οι αγορές στράφηκαν προς την Κίνα η οποία την δεκαετία του 2010, εκμεταλλευόμενη τα συγκριτικά της πλεονεκτήματα, καθώς διαθέτει το 50% των παγκοσμίων αποθεμάτων, κατάφερε να αναδειχθεί σε απόλυτο μονοπώλιο παράγοντας το 97% των σπανίων γαιών που διατίθενται στην παγκόσμια αγορά και να τις εξάγει σε σχετικά χαμηλές τιμές.

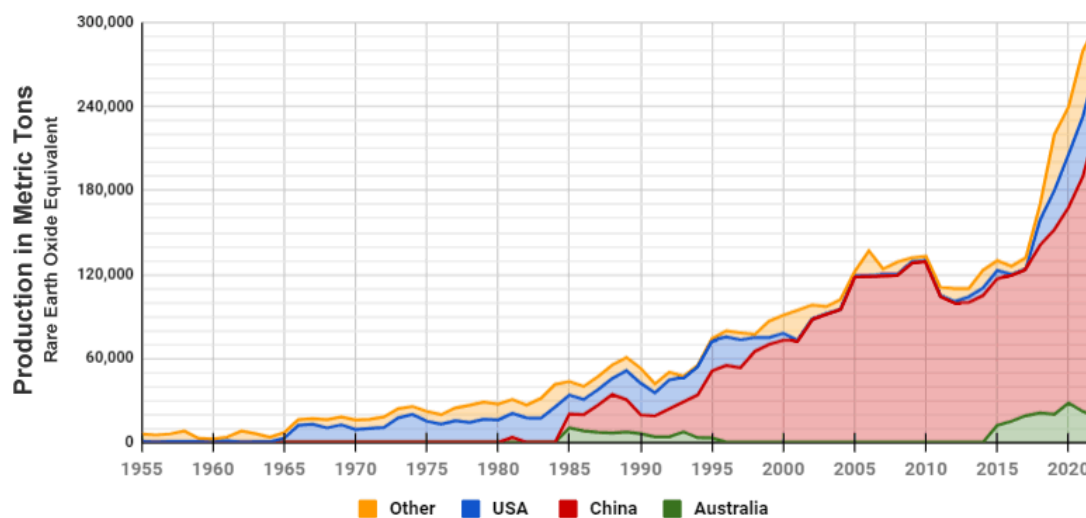
Αξίζει να σημειωθεί ότι το χαμηλό κόστος εξόρυξης στην Κίνα βασίστηκε σε δύο παράγοντες που έλειπαν στις υπόλοιπες χώρες παραγωγής:

α. εξαιρετικά χαμηλά ημερομίσθια και

β. διαχείριση των αποβλήτων χωρίς να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Ο αρχιτέκτονας των μεταρρυθμίσεων στην Κίνα, Ντενγκ Χσιαοπίνγκ, είχε αποκαλέσει τις σπάνιες γαίες, ήδη από τη δεκαετία του 1970: «το πετρέλαιο της Κίνας». Από την δεκαετία του 1980 η Κίνα επένδυσε σε κάτι που η Δύση δεν το είχε προβλέψει: στην έρευνα για την κατασκευή καινοτόμων προϊόντων τεχνολογίας με βάση τις σπάνιες γαίες. Όταν οι ΗΠΑ και η Ε.Ε. άρχισαν να κατανοούν τον σπουδαίο ρόλο των σπάνιων γαιών στη βιομηχανία, η Κίνα ήδη προηγείτο κατά δυο δεκαετίες με επενδύσεις σε έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη. Είχε ήδη αποκτήσει ένα γεωστρατηγικό πλεονέκτημα ασκώντας ασφυκτική πίεση στην ευρωπαϊκή, αμερικανική και γιαπωνέζικη καινοτόμο βιομηχανία. (1)

Το 2010 η Κίνα διαπίστωσε ότι με τον συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό εξαγωγών θα εξα-ντλούσε πολύ σύντομα τα αποθέματά της, γι' αυτό εφάρμοσε μια αυστηρή πολιτική ελέγχου των εξαγωγών σε σπάνιες γαίες. Αφορμή για αυτό υπήρξε ένα διπλωματικό επεισόδιο μεταξύ Κίνας και Ιαπωνίας στο διαφιλονικούμενο αρχιπέλαγος Σενκάκου για τους Ιάπωνες ή Ντιαόγιου για τους Κινέζους, στις 7 Σεπτεμβρίου του 2010. Η Κίνα μπλόκαρε χωρίς καμία προειδοποίηση ή επίσημη ανακοίνωση την φόρτωση των Σπανίων Γαιών προς τα ιαπωνικά λιμάνια. Έδειχνε με αυτόν τον τρόπο για πρώτη φορά ότι διαθέτει ένα ακαταμάχητο Γεωπολιτικό μέσο πίεσης προς ολόκληρο τον κόσμο: τις Σπάνιες Γαίες (37).



Διάγραμμα 5 Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ 1956-2020 ΟΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ Η ΚΑΤΑΡΡΕΥΣΗ ΤΗΣ ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ Η ΠΛΗΡΗΣ ΕΠΙΚΡΑΤΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΑΣ

Έτσι, από το 2010 η δραστική μείωση της διάθεσης σε Σπάνιες Γαίες από την Κίνα προς τον υπόλοιπο κόσμο κατά 40% προκάλεσε σημαντική αύξηση στις τιμές τους με

κορύφωση το 2011, που είναι γνωστή και ως η «κρίση των Σπάνιων Γαιών». Τότε πολλές χώρες και κυρίως οι ΗΠΑ, ξεκίνησαν έρευνες για επαναπροσδιορισμό των παλαιών και για ανακάλυψη νέων αποθεμάτων. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα το 2020 το μερίδιο αγοράς της Κίνας να έχει πλέον μειωθεί από 97% στο 62%, ενώ αυξήθηκαν οι εξορύξεις και παραγωγή σπανίων γαιών στις ΗΠΑ (12%), στην Αυστραλία (10%) και στην Μιανμάρ (10%). Η Βραζιλία και το Βιετνάμ έχουν τεράστια αποθέματα χωρίς όμως να τα εξορύσσουν εντατικά. Στο διάγραμμα 5 φαίνεται η κατανομή παραγωγής σπανίων γαιών ανά χώρα. (5)

Το 2018 η Ιαπωνία ανακοίνωσε την ανακάλυψη στα χωρικά της ύδατα στον Ειρηνικό, ενός τεράστιου υποθαλάσσιου κοιτάσματος Σπάνιων Γαιών, ικανό να καλύψει επί εκατοντάδες χρόνια τις ανάγκες της παγκόσμιας οικονομίας, καταργώντας έτσι το μονοπώλιο της Κίνας. Οι έρευνες για την επόμενη πενταετία έχουν σκοπό να διαπιστώσουν κατά πόσο θα είναι οικονομικά βιώσιμη. Η απόληψη μετάλλων μέσα από μια θαλάσσια λάσπη πάχους εκατοντάδων μέτρων είναι μια εξαιρετικά δαπανηρή δραστηριότητα και δεν είναι καθόλου σίγουρο ότι θα αποδώσει.

Η ανεξέλεγκτη στάση της Κίνας οδήγησε εταιρείες υψηλής τεχνολογίας, σε προσπάθεια μείωσης της εξάρτησής τους από Σπάνιες Γαίες, αν και κάτι τέτοιο είναι πολύ δύσκολο λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων. Έτσι για παράδειγμα, η Hitachi βρήκε έναν τρόπο να χρησιμοποιεί λιγότερο Δυσπρόσιο για τους μαγνήτες στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Επίσης, η Panasonic ανέπτυξε τεχνική για την ανακύκλωση Νεοδυμίου από παλιές ηλεκτρονικές συσκευές. Εντούτοις τα ποσοστά ανάκτησης των Σπανίων Γαιών από ανακύκλωση παραμένουν ακόμη πολύ χαμηλά, ενώ η ζήτηση για τα επόμενα χρόνια θα αυξάνεται υπερβαίνοντας τα διαθέσιμα αποθέματα. (5)

Στην Κίνα ακόμη και σήμερα οι τιμές των σπανίων γαιών είναι χαμηλές και αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι οι έλεγχοι των εξαγωγών δεν λειτούργησαν ικανοποιητικά και δεν ήταν πλήρως αποτελεσματικοί. Πολλές μικρές παράνομες κινέζικες εταιρείες βρήκαν τρόπο ώστε να παρακάμψουν την απαγόρευση του 2010. Σύμφωνα με πρόχειρες εκτιμήσεις στην Κίνα εξορύσσονται παράνομα πάνω από 20.000 τόνοι Σπανίων Γαιών κάθε χρόνο, δηλαδή το 1/3 των εξαγωγών της Κίνας σε Σπάνιες Γαίες.

Η λογική της οικονομίας κλίμακας είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της μεθοδολογίας εξόρυξης πρώτων υλών που έχει αναπτυχθεί μέχρι στιγμής στον κόσμο, και αυτή είναι η δομή που ευνοεί μεγάλα ή και εξαιρετικά μεγάλα κοιτάσματα. Η Κίνα έχει βασικά διαμορφώσει ένα νομικό σύστημα για την προστασία και τη διαχείριση των ορυκτών πόρων που καθοδηγείται από το Σύνταγμα και κυριαρχείται από νόμους, διοικητικούς κανονισμούς και νομοθετικούς κανόνες, το οποίο παρέχει μια σαφή νομική βάση για τη διαχείριση των πόρων Σπάνιων Γαιών σύμφωνα με το νόμο . Πολλοί ειδικοί πιστεύουν ότι αυτά τα κοιτάσματα θα μετεγκατασταθούν σύμφωνα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της σύνθεσης ορυκτών σπάνιων γαιών. Λόγω της προόδου της τεχνολογίας μεταλλουργίας Σπάνιων Γαιών της Κίνας και του χαμηλού κόστους, ξένες επιχειρήσεις τήξης και διαχωρισμού Σπάνιων Γαιών έκλεισαν η μία μετά την άλλη και η σχετική έρευνα μειώνεται σταδιακά. Αν και η βιομηχανία Σπάνιων Γαιών της Κίνας κατέχει ηγετική θέση στον κόσμο, με τη συνεχή επέκταση της κλίμακας της βιομηχανίας Σπάνιων Γαιών, το πρόβλημα ρύπανσης που προκαλείται από την ανακύκλωση των πόρων Σπάνιων Γαιών γίνεται όλο και πιο σοβαρό. Αυτή η κατάσταση έχει επηρεάσει την υγιή, βιώσιμη και σταθερή ανάπτυξη του βιομηχανικού συστήματος της Κίνας. Είναι επείγον να αναπτυχθεί μια αποτελεσματική και πρακτική πράσινη διαδικασία εξόρυξης και τήξης, για να λυθεί το πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης που προκαλείται από τα απόβλητα της επεξεργασίας Σπάνιων Γαιών, με την βελτίωση και αυστηρή εφαρμογή του νομικού πλαισίου. (1)

Οι Σπάνιες Γαίες είναι, όπως επισημάνθηκε, ένας απαραίτητος στρατηγικός πόρος για όλες τις χώρες για να αναβαθμίσουν τις παραδοσιακές βιομηχανίες και να αναπτύξουν εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας και εθνικής άμυνας αιχμής. Σίγουρα πρέπει να υποχρεωθεί η Κίνα να πάρει σοβαρά περιβαλλοντικά μέτρα, με επιβολή εφικτών αντίμετρων για τη βελτίωση του νομικού συστήματος ορυκτών πόρων της και στη συνέχεια να ελέγχεται η εφαρμογή αυτών των μέτρων στην διαχείριση των Σπάνιων Γαιών σύμφωνα με το νόμο . Η Κίνα δεν είναι μόνο μια μεγάλη χώρα σε πόρους Σπάνιων Γαιών αλλά και μια μεγάλη χώρα στην παραγωγή, εξαγωγή και κατανάλωση Σπάνιων Γαιών στον κόσμο. Ορισμένες χώρες και περιοχές το έχουν καταγράψει ως βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη βιομηχανιών υψηλής τεχνολογίας και εθνικό στρατηγικό στοιχείο, το οποίο ονομάζεται απαραίτητη «βιομηχανική βιταμίνη» . Από την άποψη της προικοδότησης πόρων, η Κίνα είναι πλούσια σε πόρους Σπάνιων Γαιών, αλλά η πτωτική τάση των αποθεμάτων πόρων είναι

προφανής και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των πόρων είναι ακόμα πιο εμφανή (6).

Οι βαριές ορυκτές πρώτες ύλες Σπάνιων Γαιών (HREE) περιλαμβάνουν κυρίως μέταλλευμα φωσφόρου μαγγανίου, μεταλλεύματος καφέ Υτρίου, μέταλλευμα Σπάνιων Γαιών με προσρόφηση ιόντων και μέταλλευμα Ουρανίου . Η βιομηχανία Σπάνιων Γαιών είναι η συμφέρουσα βιομηχανία της Κίνας. Η ολοκληρωμένη διαχείριση της βιομηχανίας σπάνιων γαιών θα προωθήσει σε μεγάλο βαθμό την υγιή ανάπτυξη της βιομηχανίας σπάνιων γαιών της Κίνας και θα εξυπηρετήσει καλύτερα τη βιομηχανία υψηλής τεχνολογίας, τη νέα ενέργεια, την αεροδιαστημική και την εθνική άμυνα της Κίνας . Στο κομμάτι της άδειας εξερεύνησης σπάνιων γαιών, ακολουθήστε στενά τον ρυθμό της μεταρρύθμισης του προτύπου γεωλογικής εξερεύνησης της Κίνας, κατανοήστε τις τελευταίες μεταρρυθμιστικές τάσεις, υποβάλετε προτάσεις για να επιταχύνετε τη δημιουργία χρηματοδότησης αγοράς ορυκτών εξερεύνησης και προωθήστε την εξερεύνηση σπάνιων γαιών και άλλων στρατηγικών ορυκτά. Καθώς οι πόροι σπάνιων γαιών είναι αναντικατάστατοι στις πολιτικές, στρατιωτικές και πυρηνικές βιομηχανίες, έχουν γίνει εθνικοί στρατηγικοί πόροι των χωρών σε όλο τον κόσμο . Αν και η Κίνα έχει προφανή πλεονεκτήματα στους πόρους σπάνιων γαιών, λόγω έλλειψης κατανόησης, η βιομηχανία σπάνιων γαιών της Κίνας ξεκίνησε αργά και η μακροπρόθεσμη ανάπτυξη και διαχείριση των πόρων σπάνιων γαιών είναι εκτεταμένη . Στην πράξη, το φαινόμενο της αδιάκριτης εξόρυξης και του τυφλού ανταγωνισμού μεταξύ των επιχειρήσεων γίνεται όλο και πιο εμφανές, με αποτέλεσμα τη μεγάλη εκροή πόρων σε χαμηλές τιμές . Με βάση τον προγραμματισμό των στόχων, η παρούσα εργασία μελετά την οικονομική σημασία της ανάπτυξης των πόρων σπάνιων γαιών, με στόχο την επίλυση ορισμένων προβλημάτων στην ανάπτυξη των πόρων σπάνιων γαιών στην Κίνα, τον συντονισμό της ανάπτυξης και χρήσης των πόρων σπάνιων γαιών με το οικολογικό περιβάλλον και προώθηση της επιστημονικής και υγιούς ανάπτυξης της βιομηχανίας σπάνιων γαιών (5).

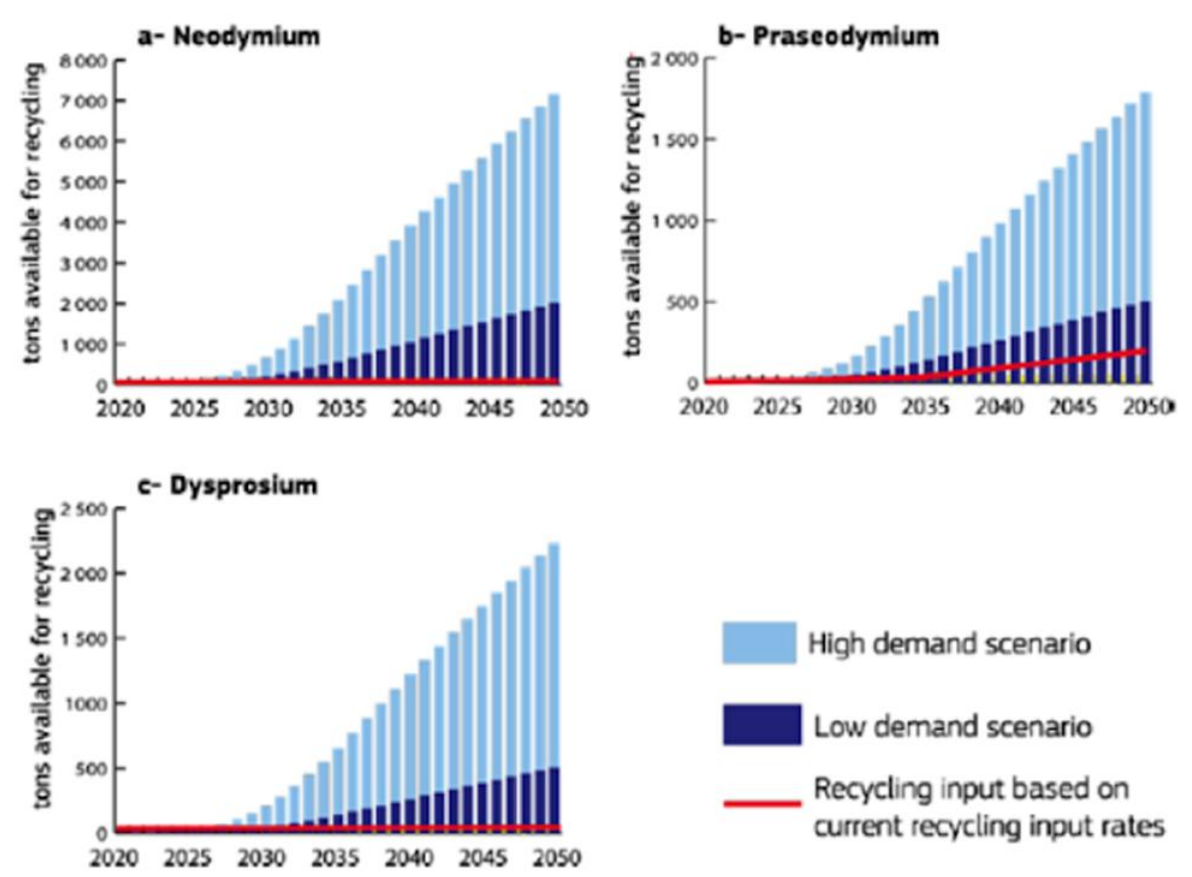
Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι να προκληθεί αθέμιτος οικονομικός και γεωπολιτικός ανταγωνισμός σε παγκόσμιο επίπεδο, λόγω της εξάρτησης από την εμπορική πολιτική της Κίνας. Το μεγαλύτερο πρόβλημα το έχουν οι ΗΠΑ, αφού η Κίνα ελέγχει το εμπόριο και την διακίνηση μεγάλου αριθμού προϊόντων για την κατασκευή των οποίων απαιτούνται

Σπάνιες Γαίες που είναι αναγκασμένη η Αμερική να εισάγει. Επίσης στις ΗΠΑ δεν υπάρχει η κατάλληλη τεχνογνωσία ούτε και εργοστάσιο για την επεξεργασία της εγχώριας παραγωγής Σπανίων Γαιών. Έτσι όση ποσότητα εξορύσσεται στην Αμερική, στέλνεται στην Κίνα για την τελική κατεργασία! Η Κίνα όμως έχει επιβάλλει δασμούς σε αυτές τις εισαγωγές, αυξάνοντας σημαντικά το τελικό κόστος της πρώτης ύλης που επανεισάγεται στις ΗΠΑ.

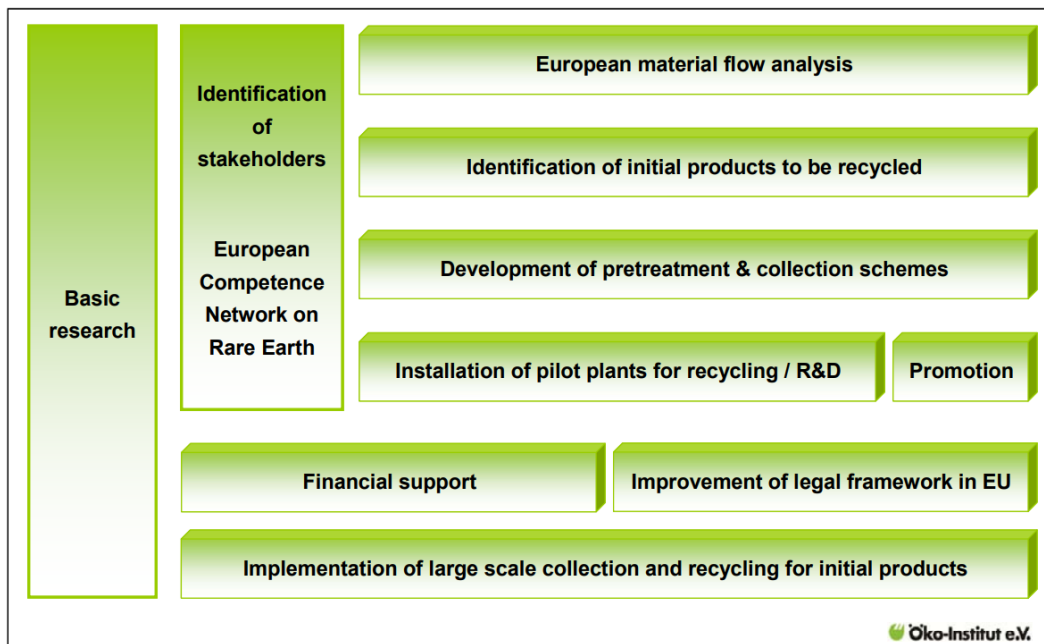
Από το 2020 οι ΗΠΑ βρίσκονται σε διαπραγματεύσεις με την Αυστραλία ώστε να κατασκευαστεί εκεί ένα εργοστάσιο κατεργασίας Σπανίων Γαιών. Η Αυστραλία είναι ο μεγαλύτερος προμηθευτής σπάνιων γαιών στις ΗΠΑ μετά την Κίνα και σχεδιάζει να διευρύνει σημαντικά την παραγωγή της, μέσα στα επόμενα χρόνια, παρά τα μικρά σχετικά αποθέματα που έχει (4).

Μια άλλη προσέγγιση είναι να σχεδιάσουμε καλύτερα τις τεχνολογίες μας, ώστε να μπορούμε να μειώσουμε ή να επαναχρησιμοποιήσουμε πιο εύκολα τα μέταλλα Σπάνιων Γαιών που υπάρχουν στο εσωτερικό τους (5). Ένα καλό παράδειγμα είναι πως στον απόηχο της κρίσης του 2010, οι κατασκευαστές αυτοκινήτων επανασχεδίασαν τα οχήματα για να χρησιμοποιούν μικρότερες ποσότητες μετάλλων σπάνιων γαιών. Τα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης θα μπορούσαν να σχεδιαστούν έτσι ώστε να επισκευάζονται και να αναβαθμίζονται πιο εύκολα παρά να απορρίπτονται απλά. Η έρευνα σε νέες μεθόδους ανάκτησης σπάνιων γαιών από ηλεκτρονικά απόβλητα, για παράδειγμα, θα μπορούσε να μειώσει την ποσότητα μετάλλων που πρέπει να παραχθούν από την εξόρυξη και τη διύλιση. Κυβερνήσεις, ομάδες ακτιβιστών και εταιρείες θα μπορούσαν επίσης να συνεργαστούν για τη συλλογή απορριμμάτων που περιέχουν σπάνιες γαίες για να επιτρέψουν πιο οικονομικά βιώσιμα προγράμματα ανακύκλωσης (5).





Διάγραμμα 6 ΣΕΝΑΡΙΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΠΙΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΙΣ ΗΠΑ



Διάγραμμα 7 ΣΕΝΑΡΙΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ. ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΟΔΙΚΟΣ ΧΑΡΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΩΝ (5)

### 2.3 Οι σπάνιες γαίες στην Ευρώπη

Κοιτάσματα σε σπάνιες γαίες έχουν εντοπιστεί στις σκανδιναβικές χώρες και στην Ελλάδα, τα οποία όμως δεν έχουν αξιοποιηθεί, με αποτέλεσμα η ΕΕ να εισάγει το 98% των σπανίων γαιών. Η Ελλάδα συγκαταλέγεται μεταξύ των 5 χωρών στις οποίες η Ε.Ε. έχει στηρίξει τις προσδοκίες της για σπάνιες γαίες: Ελλάδα, Γροιλανδία, Σουηδία, Φινλανδία και Νορβηγία (7).



Χάρτης 2 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΚΡΙΣΙΜΑ ΟΡΥΚΤΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Στις 23 Φεβρουαρίου 2021, η πρόεδρος της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Ούρσουλα Φον Ντερ Λάιεν στην ομιλία της για τις ημέρες Βιομηχανίας της ΕΕ για το 2021, πρότεινε την δημιουργία μιας Ευρωπαϊκής συμμαχίας για τις πρώτες ύλες. Η ακόλουθη περικοπή από την ομιλία της είναι χαρακτηριστική:

[...Οι «πράσινες» και ψηφιακές τεχνολογίες εξαρτώνται επί του παρόντος από έναν αριθμό σπάνιων πρώτων υλών ...Το 98% των στοιχείων σπάνιων γαιών που χρειαζόμαστε προέρχεται από έναν μόνο προμηθευτή: την Κίνα. Αυτό δεν είναι βιώσιμο. Πρέπει λοιπόν να διαφοροποιήσουμε τις αλυσίδες εφοδιασμού μας.

Ταυτόχρονα, πρέπει να επενδύσουμε σε κυκλικές τεχνολογίες που επαναχρησιμοποιούν πόρους αντί να τους εξάγουν συνεχώς. Αυτός είναι ο στόχος του σχεδίου δράσης μας για κρίσιμες πρώτες ύλες. Γι 'αυτό έχουμε προτείνει τη δημιουργία μιας Ευρωπαϊκής Συμμαχίας Πρώτων Υλών.]

Η Σουηδία, η Φιλανδία και η Δανία στην Γροιλανδία έχουν ήδη προχωρήσει με εξαιρετικά γοργά βήματα. Στον χάρτη της εικόνας 8 φαίνονται οι κοιτασματολογικοί τύποι και έργα σπανίων γαιών στην ΕΕ και την Γροιλανδία. Οι μπλε «σταγόνες» δείχνουν την τοποθεσία κοιτασμάτων σπάνιων γαιών, όπου υπάρχουν προχωρημένα έργα εξερεύνησης, στην Γροιλανδία και Σουηδία. Η γκρι «σταγόνα» δείχνει την τοποθεσία εργοστασίου επεξεργασίας σπανίων μετάλλων και σπανίων γαιών της Εταιρείας NPM Silmet AS στην Εσθονία. Θεωρείται ότι τα αξιοποιήσιμα αποθέματα σπανίων γαιών στα κοιτάσματα Kvanefjeld, Kringleme στη Γροιλανδία και Nora Karr στην Σουηδία μπορούν από μόνα τους να καλύψουν τις ανάγκες της Ευρώπης στις επόμενες δεκαετίες.

Αναφορικά με την πιο πάνω περικοπή από την ομιλία της Ούρσουλα Φον Ντερ Λάιεν, ο βασικός μέτοχος στο συγκεκριμένο εξορυκτικό έργο της Γροιλανδίας είναι κινεζική εταιρεία. Το 2019, η συγκεκριμένη κινεζική εταιρεία είχε συνάψει κοινοπραξία με την China National Nuclear Corporation, ώστε οι σπάνιες γαίες από το συγκεκριμένο έργο της Γροιλανδίας να πηγαίνουν στην Κίνα προς τελική κατεργασία. Το συγκεκριμένο (ουσιαστικά κινεζικό) έργο είχε ενταχθεί από την ΕΕ στην προαναφερθείσα «Ευρωπαϊκή Συμμαχία Πρώτων Υλών».

Η Ευρωπαϊκή Ένωση επιδιώκει να απεξαρτηθεί από την Κίνα (36)

Το «πάθημα» στην περίπτωση της υψηλής εξάρτησης σε φυσικό αέριο από τη Ρωσία έγινε «μάθημα» για την Ευρώπη, η οποία επιχειρεί τη διαφοροποίηση της εξάρτησής της από κρίσιμες πρώτες ύλες για την ψηφιακή και την ενεργειακή μετάβαση, αναθεωρώντας κανονισμούς και περιβαλλοντικές νομοθεσίες προκειμένου να επιταχύνει την εξόρυξη και την ανάπτυξη κοιτασμάτων, που θα της διασφαλίσουν ένα σημαντικό βαθμό αυτονομίας.

Location of REE occurrences and deposits in Europe



Χάρτης 3 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Η αφύπνιση της Ευρώπης έρχεται με καθυστέρηση δεκαετιών, που είχε ως αποτέλεσμα να εξαρτάται σήμερα κατά 100% από ξένους προμηθευτές σε 14 από τις 27 κρίσιμες πρώτες ύλες και κατά 98% στις σπάνιες γαίες από έναν μόνο προμηθευτή, την Κίνα. Ο ασιατικός γίγαντας ξεκίνησε από τη δεκαετία του '80 να επενδύει στις εξορύξεις σπάνιων γαιών. Πολλές δεκαετίες μετά, οι εξελίξεις επιβεβαίωσαν πλήρως τον αρχιτέκτονα των μεταρρυθμίσεων στην Κίνα, Ντενγκ Ξιαοπίνγκ, που είχε αποκαλέσει ήδη από τη δεκαετία του 1970 τις σπάνιες γαίες «το πετρέλαιο της Κίνας». Σήμερα, το 98% της ζήτησης εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης καλύπτεται από την Κίνα, ενώ για τις ΗΠΑ το ποσοστό αυτό διαμορφώνεται στο 80%. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και για την κυβέρνηση Μπάιντεν η απεξάρτηση των ΗΠΑ από την Κίνα έχει χαρακτηριστεί υψίστης σημασίας για την εθνική ασφάλεια (4).

Η Κίνα διαθέτει το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων και κατάφερε, σε συνδυασμό με τα πολύ χαμηλά ημερομίσθια και τη διαχείριση αποβλήτων χωρίς τη λήψη μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος, να βγάλει εκτός αγοράς άλλους μεγάλους παραγωγούς, όπως η Βραζιλία, η Ινδία, οι ΗΠΑ και η Νότια Αφρική. Έτσι έφτασε το 2010 να ελέγχει το 97% των σπάνιων γαιών που διατίθενται στην παγκόσμια αγορά. Και τότε για πρώτη φορά έδειξε στον κόσμο την ισχύ του «υπερόπλου» που κρατάει στα χέρια της. Με αφορμή ένα διπλωματικό επεισόδιο με την Ιαπωνία, μπλόκαρε χωρίς καμία προειδοποίηση τη

φόρτωση των σπάνιων γαιών προς τα ιαπωνικά λιμάνια, εκτοξεύοντας στα ύψη τις τιμές και σπέρνοντας τον πανικό στις δύο πλευρές του Ατλαντικού.

Το γεγονός ταρακούνησε πολλές χώρες, που ξεκίνησαν έρευνες για ανακαλύψεις κοιτασμάτων σπάνιων γαιών, με αποτέλεσμα το 2020 το μερίδιο αγοράς της Κίνας να μειωθεί από το 97%, το 2010, στο 62%. Οι εξορύξεις και η παραγωγή σπάνιων γαιών στις ΗΠΑ αυξήθηκαν κατά 12%, στην Αυστραλία κατά 10% και στη Μιανμάρ κατά 10%.

Η Ευρώπη αντιλήφθηκε τι σημαίνει εξάρτηση βασικών προϊόντων από έναν παραγωγό με την εισβολή της Ρωσίας στην Ουκρανία και σπεύδει με μεγάλη καθυστέρηση να καταστρώσει σχέδιο απεξάρτησης από την Κίνα σε ό,τι αφορά τις κρίσιμες πρώτες ύλες. Πέραν της μεγάλης απόστασης που καλείται να διανύσει για να καλύψει το χαμένο έδαφος, βρίσκεται αντιμέτωπη και με μια αντιφατική πολιτική, την οποία περιέγραψε εύστοχα στην ομιλία της στο Ευρωκοινοβούλιο η ευρωβουλευτής Εμα Βίσνερ της ομάδας Renew Europe λέγοντας:

«Δεν μπορούμε από τη μία να λέμε ότι θέλουμε περισσότερες πρώτες ύλες και ορυκτά, και από την άλλη να λέμε ότι θέλουμε περισσότερη ρύθμιση, ώστε να είναι αδύνατο να ανοίξει ένα νέο ορυχείο στην Ευρώπη».

Φαίνεται ότι η ανάπτυξη μιας οικονομικά βιώσιμης τοπικής αλυσίδας εφοδιασμού είναι ένα όνειρο. Εάν η ΕΕ θέλει να λύσει αυτό το ζήτημα, θα χρειαστεί πολιτικό και όχι δίκαιο-οικονομική βούληση. Η λύση θα μπορούσε να βρίσκεται σε επενδύσεις και φορολογικά κίνητρα που υποστηρίζονται από την κυβέρνηση, καθώς και στη διασφάλιση της συμμετοχής της ΕΕ και των εθνικών παραγόντων από

Διαφορετικές βιομηχανίες κατά την κατάρτιση ενός μακροπρόθεσμου σχεδίου. Θα μπορούσε επίσης να υπάρχουν πλεονεκτήματα στην ιδέα της ίδρυσης ενός οργανισμού σε επίπεδο ΕΕ που θα συμμετείχε κάθε στάδιο της χρήσης REE, από την αρχική χρηματοδότηση έως την έρευνα, την επεξεργασία και τη συγκέντρωση αποθεμάτων.

Μία από τις ελπίδες της ΕΕ για τη βιομηχανία REE έγκειται στην ανακύκλωση. Ωστόσο, παρόλο που τέτοιες πρωτοβουλίες έχουν αυξηθεί σε αριθμό με τα χρόνια, μέχρι σήμερα

λιγότερο από ένα τοις εκατό των προϊόντων περιέχουν ανακτημένα συστατικά. Για να αυξηθεί αυτό το ποσοστό, η ΕΕ θα πρέπει να υποστηρίξει εθνικά ρυθμιστικά κίνητρα για ανάκτηση και ανακύκλωση ενώ επενδύει στην έρευνα και ανάπτυξη.

Βραχυπρόθεσμα, η μόνη βιώσιμη λύση για την ΕΕ είναι η διαφοροποίηση του εφοδιασμού της και η ενίσχυση της διπλωματίας των πρώτων υλών. Το σχέδιο της ΕΕ αναφέρει επιδίωξη συνεργασιών REE με τον Καναδά, διάφορες αφρικανικές χώρες και γείτονες της ΕΕ, αλλά θα πρέπει να σκεφτεί πιο στρατηγικά και πιο μακριά, συμπεριλαμβανομένων ανανέωση της πολιτικής εταιρικής σχέσης με άλλες πλούσιες σε πόρους χώρες όπως η Αυστραλία, το Καζακστάν ή η Μογγολία και η σύναψη νέων συμφωνιών ελεύθερου εμπορίου.

Οι πολιτικές συνομιλίες υψηλού επιπέδου με άλλες χώρες είναι επίσης απαραίτητες για την επίλυση αυτού του ζητήματος. Μια συμμαχία με τις Ηνωμένες Πολιτείες, την Ιαπωνία και την Αυστραλία θα ήταν συμβάλλουν στον μετριασμό του κινδύνου και στην εξασφάλιση αξιόπιστης προμήθειας CRM ανεξάρτητα από την Κίνα.

Η παρατεταμένη απουσία της ΕΕ στο παγκόσμιο στάδιο REE, δεν μπορεί να συνεχιστεί και ο κίνδυνος που αντιπροσωπεύει η Κίνα δεν πρέπει να υποτιμηθεί. Η ΕΕ πρέπει να καταβάλει περισσότερες προσπάθειες πολιτική βούληση να δημιουργήσει ασφαλείς εναλλακτικές λύσεις για τις βασικές της εξαρτήσεις και να μετατραπεί από παθητικός καταναλωτής σε ενεργό γεωπολιτικό παράγοντα,

Στις αρχές του 2023 η Νορβηγία ανακοίνωσε πως εντοπίστηκαν τεράστιες ποσότητες χαλκού και Σπάνιων Γαιών στην βόρεια πολική ζώνη αλλά και στον βυθό της δικής της θαλάσσιας οικονομικής ζώνης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των γεωλογικών μελετών, η Νορβηγία, που είναι ένας από τους σημαντικότερους εξαγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου, εξετάζει το ενδεχόμενο να επεκτείνει τις εξορύξεις της σε ακόμη πιο απομακρυσμένες θαλάσσιες περιοχές της.

«Από τα μέταλλα που βρέθηκαν στον βυθό το μαγνήσιο, το νιόβιο, το κοβάλτιο και τα ορυκτά σπάνιων γαιών συγκαταλέγονται στην λίστα των λεγόμενων «κρίσιμων ορυκτών» της Ευρωπαϊκής Επιτροπής» ως ορυκτά που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εθνική

ασφάλεια, την οικονομία, την ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και τις υποδομές, δήλωσε η Νορβηγική Διεύθυνση Πετρελαίου (NPD), η οποία διεξήγαγε τη μελέτη.

Η μελέτη έδειξε ότι στη Θάλασσα της Νορβηγίας και στη Θάλασσα της Γροιλανδίας, υπάρχουν 38 εκατομμύρια τόνοι χαλκού, σχεδόν διπλάσιος από τον όγκο που εξορύσσετε παγκοσμίως κάθε χρόνο, και 45 εκατομμύρια τόνοι ψευδάργυρου συσσωρευμένοι σε πολυμεταλλικά σουλφίδια.

Υπολογίζετε πως περίπου 24 εκατομμύρια τόνοι Μαγνησίου (Mg) και 3,1 εκατομμύρια τόνοι Κοβαλτίου (Co), βρίσκονται σε στρώσεις Μαγγανίου (Mn), καθώς και 1,7 εκατομμύρια τόνοι Ψευδάργυρου.

Οι στρώσεις του Μαγγανίου εκτιμάται ότι περιέχουν μέταλλα Σπάνιων Γαιών, όπως Νεοδύμιο, Ύτριο και Δυσπρόσιο.

«Τα ακριβά και σπάνια ορυκτά όπως το νεοδύμιο και το δυσπρόσιο είναι εξαιρετικά σημαντικά για τους μαγνήτες στις ανεμογεννήτριες και τους κινητήρες στα ηλεκτρικά οχήματα», αναφέρει το NPD.

Στη Νορβηγία έχει ανακαλυφθεί μεγάλη ποσότητα Σπάνιων Γαιών στα βάθη της θάλασσας της, όμως έντονες είναι οι αντιδράσεις από περιβαλλοντικές ομάδες που ζήτησαν από την κυβέρνηση να αναβάλει την εξερεύνηση ορυκτών στον βυθό της θάλασσας μέχρι να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες για την κατανόηση των οργανισμών που ζουν στον βυθό και των επιπτώσεων από τις εξορύξεις.

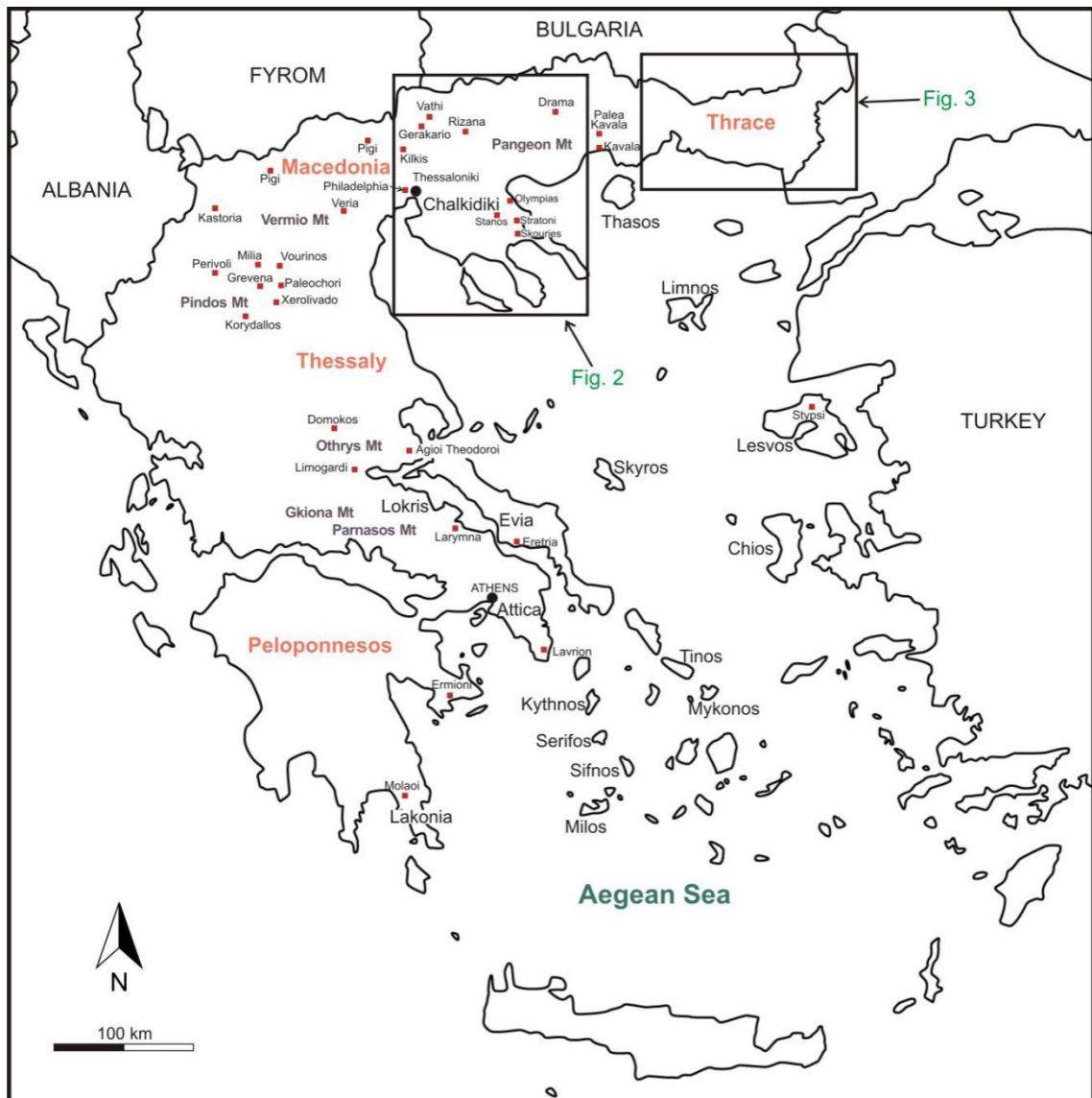


## 2.4 Οι προοπτικές για τις ελληνικές σπάνιες γαίες

Η Ελλάδα είναι μια χώρα με σημαντικό δυναμικό σε ορυκτό πλούτο, και το γεωλογικό και γεωτεκτονικό περιβάλλον είναι ιδιαίτερα πρόσφορο για την παρουσία σπανίων γαιών. Όμως οι επενδύσεις για έρευνες που θα δείξουν ποια ακριβώς μέταλλα υπάρχουν στο υπέδαφος μας και αν βρίσκονται σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες, είναι σχεδόν ανύπαρκτες (38).

Η Ελλάδα εικάζεται (κυρίως από συνδυασμό γεωλογικών και κοιτασματολογικών παρατηρήσεων) ότι διαθέτει αρκετά υποσχόμενα κοιτάσματα, παρότι δεν ανήκουν στους δυναμικότερους κοιτασματολογικούς τύπους (7).

**Οι δύο κυρίαρχοι τύποι των κοιτασμάτων σπανίων γαιών**, περιλαμβάνουν εκείνα που συνδέονται με **ανθρακικά ορυκτά** (Mountain Pass, Mt Weld, λίμνη Hoidas), και εκείνα που συνδέονται με **υπερβασικά πυριγενή πετρώματα** (Kvanefjeld, λίμνη Thor, Λίμνη Strange ) και που εμπλουτίζονται συνήθως σε βαρέα μέταλλα και τις λεγόμενες βαριές σπάνιες γαίες (2).



Χάρτης 4 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Για παράδειγμα, η Θράκη έχει μαγματικά πετρώματα τα οποία εκ της φύσεώς τους είναι πλούσια σε σπάνιες γαίες. Επιπλέον στην παράκτια ζώνη Αν. Μακεδονίας-Θράκης εκβάλλουν τα ποτάμια (Στρυμόνας, Νέστος, Έβρος), τα οποία αποθέτουν στις εκβολές τους υλικά από τα παραπάνω πετρώματα δημιουργώντας εμπλουτισμένα αποθέματα σπάνιων γαιών. Επειδή τα υλικά αυτά είναι μεγάλου ειδικού βάρους, δεν μεταφέρονται σε μεγάλη απόσταση από τις ακτές, με αποτέλεσμα να βρίσκονται εντός των χωρικών υδάτων. Με βάση όλα αυτά, δεν αποτελεί έκπληξη ότι υψηλές συγκεντρώσεις σπανίων γαιών στην

παράκτια ζώνη από την Καβάλα μέχρι τον Έβρο έχουν διαπιστωθεί ήδη από τη δεκαετία του '80 από έρευνες που διεξήγε τότε το ΙΓΜΕ (για την ανεύρεση Τιτανίου και Ζιρκονίου).



Χάρτης 5 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΣΤΟ ΒΟΡΕΙΟ ΑΙΓΑΙΟ

Το 1ο Ευρωπαϊκό συνέδριο για κοιτάσματα σπάνιων γαιών διεξήχθη 4 – 7 Σεπτεμβρίου 2014, στην Μήλο. Το διάστημα 6 - 9 Σεπτεμβρίου 2014, μία εξαμελής κινεζική αντιπροσωπεία, αποτελούμενη από γεωλόγους και μηχανικούς μεταλλείων από τη γεωλογική υπηρεσία της Κίνας και δύο εκπροσώπους της μεταλλουργικής εταιρείας China Minmetals, επισκέφθηκε στην Ελλάδα τις εγκαταστάσεις της Αλουμίνιον της Ελλάδος[10] και την Μήλο. Αμέσως μετά, ο Υπουργός Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ), Γιάννης Μανιάτης, είχε συνάντηση με τον Πρέσβη της Λαϊκής Δημοκρατίας της Κίνας στην Ελλάδα, Ζου Χιαολί, ο οποίος συνοδευόταν από την εν λόγω αντιπροσωπεία, στο πλαίσιο της στρατηγικής της Ε.Ε. για την έρευνα και ανάπτυξη των σπάνιων γαιών.

Σε εκείνη τη συνάντηση, ο τότε Υπουργός Ενέργειας **κ. Γιάννης Μανιάτης**, σε δηλώσεις του προς τους εκπροσώπους του Τύπου ανέφερε:

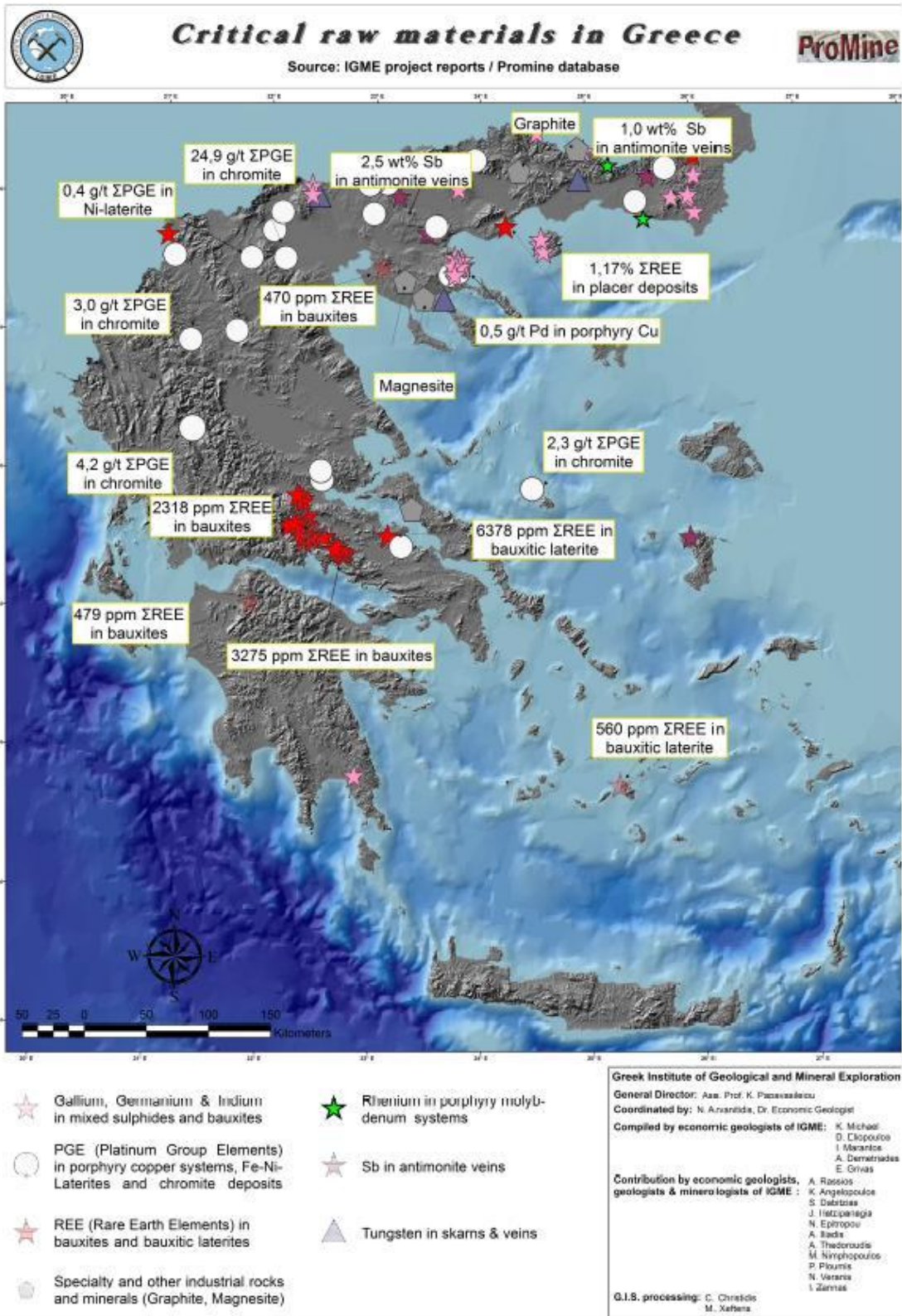
«Ο ορυκτός πλούτος αποτελεί ένα σημαντικό συγκριτικό πλεονέκτημα της χώρας. Ιδιαίτερα οι σπάνιες γαίες που αποτελούν ένα ανεκτίμητης αξίας τμήμα του ορυκτού πλούτου, έχουν αποκτήσει τα τελευταία χρόνια πολύ μεγάλη γεωπολιτική, αλλά και οικονομική αξία. Η Ελλάδα είναι και σε αυτόν τον τομέα προικισμένη με σπάνιες γαίες. Όλες οι ενδείξεις είναι ενθαρρυντικές.

Ανήκουμε στις μόλις πέντε ή έξι ευρωπαϊκές χώρες όπου οι ενδείξεις, πράγματι, δίνουν θετικά αποτελέσματα. Ελλάδα, Νορβηγία, Σουηδία, Φινλανδία και Γροιλανδία είναι οι χώρες που μπορεί να στηριχτεί η ευρωπαϊκή βιομηχανία για να παράξει σπάνιες γαίες.

Σήμερα, με την παρουσία του κ. Πρέσβη, ανοίξαμε έναν πολύ σημαντικό δρόμο συνεργασίας ανάμεσα στην Ελλάδα και την Κίνα και σε αυτόν τον τομέα. Χαίρομαι γιατί συμμετέχουν και Πανεπιστήμια και Ινστιτούτα αλλά και ο ιδιωτικός τομέας, γεγονός που θα μας βοηθήσει αναμφισβήτητα να ανταλλάξουμε επιστημονικές γνώσεις, τεχνογνωσία και ασφαλώς να δούμε πως μπορούμε να συνεργαστούμε, στο πλαίσιο πάντα της Ευρωπαϊκής πολιτικής που προτείνει συγκεκριμένες δράσεις για την αξιοποίηση των σπάνιων γαιών σε Ευρωπαϊκό επίπεδο.»

Τα τελευταία 10 χρόνια υπάρχει μια κινητικότητα για έρευνες σχετικά με την ύπαρξη ή όχι των μοναδικών αυτών μετάλλων σε διάφορα μέρη της Ελλάδας. Το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) σε συνεργασία με το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ), καθώς και τα Ελληνικά Πανεπιστήμια, διενεργούν αυτές τις έρευνες, μερικές από τις οποίες διεξάγονται στα πλαίσια Ευρωπαϊκών Προγραμμάτων, όπως το EURARE. Στην Βόρεια Ελλάδα, και κυρίως στην περιοχή από το Κιλκίς και την Χαλκιδική έως τον Έβρο, εντοπίζεται μεγάλος αριθμός γρανιτικών και ηφαιστειακών πετρωμάτων, τα οποία περιέχουν ορυκτά που είναι εμπλουτισμένα σε σπάνιες γαίες. Με την διάβρωση τα ορυκτά αυτά απομακρύνονται από τα πετρώματα και μεταφέρονται με τα ποτάμια και τους χείμαρρους στις προσχώσεις κατά μήκος των ακτών. Αν και είναι πολύ νωρίς ακόμη, τα αποτελέσματα των ερευνών του ΙΓΜΕ στα ιζήματα της υφαλοκρηπίδας του Βορείου Αιγαίου για σπάνιες γαίες είναι ενθαρρυντικά (7).

Έτσι το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί σε μια μεγάλη έκταση του Βορείου Αιγαίου και συγκεκριμένα στα ιζήματα της υφαλοκρηπίδας με πλάτος έως τρία ναυτικά μίλια από την ακτή. Η έρευνα αφορά κυρίως στην αναζήτηση τέτοιων ορυκτών με μεγάλο ειδικό βάρος.



Χάρτης 6 ΘΕΣΕΙΣ ΟΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΘΗΚΑΝ ΚΡΙΣΗΜΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΤΟ ΕΛΓΜΕ.

Οι γεωχημικές έρευνες αποκάλυψαν έως και 1 γραμμάριο ανά τόνο ιζημάτων σε σπάνιες γαίες, κυρίως σε ελαφριές (LREE). Η αναζήτηση δεν περιορίζεται μόνο στον βυθό, αλλά επεκτείνεται και σε βάθος 5-7 μέτρων με γεωτρήσεις. Τα πρώτα αποτελέσματα έδειξαν σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε σπάνιες γαίες στον Στρυμονικό κόλπο, στην υφαλοκρηπίδα από τον ποταμό Στρυμόνα έως την Καβάλα, περιμετρικά της Σαμοθράκης και στα Δέλτα των ποταμών Νέστου και Έβρου (2).

Αν και τα πρώτα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά, απαιτούνται περισσότερες έρευνες προκειμένου να διαπιστωθεί εάν αυτές οι συγκεντρώσεις είναι οικονομικά βιώσιμες σε πιθανή μελλοντική εξόρυξη (39).

Είναι πολύ πιθανό οι πρωτογενείς πηγές των σπανίων γαιών να σχετίζονται με τους γρανίτες της Καβάλας και του Παγγαίου. Πρόσφατα, σε μεταλλουργική σκωρία από παλιούς φούρνους τήξης, πιθανώς από την οθωμανική περίοδο, στο όρος Παγγαίο, βρέθηκε τεράστια ποσότητα σε σπάνιες γαίες με 2 γραμμάρια ανά τόνο σε λανθάνιο, δημήτριο (σέριο), πραιοδύμιο, νεοδύμιο, σαμάριο και ευρώπιο. Περαιτέρω γεωλογική και γεωχημική έρευνα θα μπορούσε να βοηθήσει στον εντοπισμό της πηγής των εξαιρετικά υψηλών ποσοτήτων στους γρανίτες αυτούς.

Μεγάλης σημασίας για την αναζήτηση στην Ελλάδα των μοναδικών αυτών πρώτων υλών με τις εξαιρετικές ιδιότητες, είναι και τα κοιτάσματα βωξίτη στον Παρνασσό με σπάνιες γαίες συνολικά έως 0,6 γραμμάρια ανά τόνο, οι αποφύσεις του γρανίτη της Πλάκας στο Λαύριο με περιεκτικότητες έως 1,5 γραμμάρια ανά τόνο, και το πορφυριτικό πέτρωμα χαλκού και χρυσού [24] στην Βάθη Κιλκίς του οποίου οι περιεκτικότητες φθάνουν έως 0,2 γραμμάρια ανά τόνο. Έρευνες γίνονται επίσης στα μεταλλευτικά απόβλητα που ονομάζονται «κόκκινη λάσπη» από την επεξεργασία του βωξίτη κατά την μεταλλουργία αλουμινίου, λόγω των θετικών αποτελεσμάτων μέχρι σήμερα. Στον χάρτη της εικόνας 11 φαίνονται οι περιοχές με τις κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες (ΚΟΠΥ) όπου μεταξύ άλλων έχουν μέταλλα της ομάδας πλατίνας (ΣΡΓΕ) και σπάνιες γαίες (ΣΡΕΕ).

Όλα τα παραπάνω απλά αποτελούν ενθαρρυντικές ενδείξεις. Θα πρέπει με βάση τις έρευνες που διεξάγονται να διαπιστωθεί αν οι ποσότητες που υπάρχουν σε σπάνιες γαίες είναι αξιοποιήσιμες. Παρά την αξία που μπορεί να έχουν οι σπάνιες γαίες που βρίσκονται στην ελληνική επικράτεια – κάποιες τις ανεβάζουν στα 40 δισ. Ευρώ – η εξόρυξη και η επεξεργασία τους είναι ιδιαίτερα δαπανηρή και ενέχει τεράστιους περιβαλλοντικούς κινδύνους. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει να ολοκληρωθούν οι ειδικές μελέτες και επιπλέον να εξακριβωθούν οι συγκεντρώσεις θορίου και άλλων ραδιενεργών στοιχείων που ενδέχεται να προκαλέσουν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, όταν περιέχονται σε ορυκτά σπανίων γαιών (2).

Τα στοιχεία σπανίων γαιών έχουν μοναδική ηλεκτρονική δομή, η οποία τα κάνει να έχουν εξαιρετικά μαγνητικά, οπτικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε μεταλλουργικά μηχανήματα, πετροχημική βιομηχανία, ηλεκτρονικές πληροφορίες, ενέργεια και μεταφορές, εθνική αμυντική και στρατιωτική βιομηχανία, υλικά υψηλής τεχνολογίας και άλλες βιομηχανίες. Ως σημαντικός βασικός πόρος υψηλής τεχνολογίας, οι σπάνιες γαίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εθνική ασφάλεια και στρατηγική (39).

Η Ελλάδα είναι μία από τις χώρες της ΕΕ με τις μεγαλύτερες δυνατότητες για την παροχή αυτών των στρατηγικών μεταλλικών πρώτων υλών στο μέλλον, δεδομένου ότι φιλοξενεί ένα μεγάλο αριθμό κοιτασμάτων, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο κοιτασματολογικής έρευνας και εν συνεχεία εκμετάλλευσης, με δεδομένη την προστιθέμενη αναπτυξιακή τους αξία (2).

**α) Τα πολυμεταλλικά κοιτάσματα** επιθερμικού και πορφυρι(τι)κού τύπου της Σερβομακεδονικής μεταλλογενετικής ζώνης καθώς και της ζώνης Ροδόπης στη Βορειοανατολική Ελλάδα είναι τα πλέον ελπιδοφόρα για μελλοντική παραγωγή σπανίων γαιών και μετάλλων. Συγκεκριμένα περιέχουν: Sb (Αντιμόνιο), Te (τελούριο), Mo (Μολυβδαίνιο), Re (Ρήνιο), Ga (Γάλλιο), Ge (Γερμάνιο), In (Ινδίο), REE (Σπάνιες Γαίες) και PGM (Πλατινοειδή Μέταλλα) όπως Pt (λευκόχρυσος), Pd (παλλάδιο), Os (όσμιο), Ir (ιρίδιο), Ru (ρουτίλιο) κλπ. Τα παραπάνω μέταλλα θα μπορούσαν να παραχθούν ως “παραπροϊόντα” μαζί με τα κύρια παραγόμενα μέταλλα Au (χρυσού) και Ag (αργύρου), εφόσον φυσικά ξεκινήσει η διαδικασία παραγωγής των μετάλλων αυτών. Για παράδειγμα, στο μέταλλευμα των Σκουριών έχουν εντοπισθεί συγκεντρώσεις Pd 0,5 g/tn.



**β) Τα κοιτάσματα βωξιτών και λατεριτών της Κεντρικής και Βορείου Ελλάδος**, τα οποία ήδη υφίστανται εκμετάλλευση για την παραγωγή Al και Ni, περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες Co (κοβαλτίου) καθώς και REE (Σπανίων Γαιών) και μπορούν να ενταχθούν στα μελλοντικά σχέδια των μεταλλευτικών βιομηχανιών. Αντιπροσωπευτικές περιεκτικότητες των βωξιτικών λατεριτών Στερεάς Ελλάδας κυμαίνονται από 3,3-6,4 Kg/tn REE ενώ το ερευνητικό ενδιαφέρον περιλαμβάνει ακόμη και την κόκκινη λάσπη από τη μεταλλουργία αλουμινίου.

Σπάνιες Γαίες (REE) ανιχνεύονται επίσης, και μάλιστα σε υψηλή περιεκτικότητα, σε προσχωσιγενείς αποθέσεις που απαντώνται στο παράκτιο και υποθαλάσσιο περιβάλλον μεταξύ Χαλκιδικής και Αλεξανδρούπολης, κυρίως στις εκβολές των ποταμών Στρυμόνα, Νέστου και Έβρου. Κοιτασματολογικές έρευνες αλλά και αναλύσεις δειγμάτων που πραγματοποίησε το ΙΓΜΕ στις περιοχές αυτές (το 2001) ήταν αρκετά ενθαρρυντικές, εκτιμώντας αποθέματα 485 εκατ. tn με μέση περιεκτικότητα σπανίων γαιών 1,17% (κυρίως Ce, La και Nd) και δυστυχώς αρκετή περιεκτικότητα σε θόριο (Th, ραδιενεργό στοιχείο). Ηδη έχει ενταχθεί στο ΕΣΠΑ, πρόγραμμα που αφορά υποθαλάσσια έρευνα στην υφαλοκρηπίδα του Βόρειου Αιγαίου, η οποία θα διεξαχθεί με ωκεανογραφικό σκάφος, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να εντοπίζεται στην ακτογραμμή από Καβάλα μέχρι την Αλεξανδρούπολη (ΙΓΜΕΜ και ΕΛΚΕΘΕ). Επίσης, από τις αρχές του 2013 ξεκίνησε και το πρόγραμμα της ΕΕ Eurare με σκοπό τον εντοπισμό (και εμπλουτισμό) κοιτασμάτων REE, όπου συμμετέχει ενεργά και η Ελλάδα (ΙΓΜΕΜ, ΕΜΠ και Αλουμίνιο Ελλάδος ΑΕ).

Σε αρκετές περιοχές της Ελλάδος απαντάται -ως συνοδό άλλων- το ορυκτό Αλανίτης (Allanite), το οποίο μάλιστα έχει επιβεβαιωθεί να περιέχει και πάνω από 18% σε σπάνιες γαίες (κοίτασμα skarn Σερίφου), ειδικότερα La (Λανθάνιο) και Ce (Δημήτριο). Τα μέταλλα αυτά είναι απολύτως απαραίτητα για την Ευρωπαϊκή βιομηχανία (κελιά καυσίμων, μπαταρίες, καταλύτες, υβριδικά ΙΧ κλπ) και η ΕΕ δεν διαθέτει ικανές εκμεταλλεύσιμες ποσότητες, με αποτέλεσμα οι τιμές τους να είναι υψηλές (το 2011 υπερέβησαν τα 100-150 €/kg). Κάθε μπαταρία ενός υβριδικού αυτοκινήτου χρησιμοποιεί 10-15 κιλά La σε στερεά μορφή (powder) ενώ η τάση είναι η ποσότητα αυτή να αυξηθεί. Και κάθε κιλό λανθανίου (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) τιμάται από 10 έως 35 € στην παγκόσμια αγορά. Παρότι ειδικά για τα La και Ce η αγορά είναι πτωτική και οι τιμές τους σήμερα απέχουν σημαντικά από τα

ιστορικά υψηλά του 2011, εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς ότι αν καταφέρναμε να εκμεταλλευτούμε εγκαίρως τα κοιτάσματα με ορυκτό αλλανίτη που διαθέτουμε θα λύναμε αρκετά προβλήματα της Ευρωπαϊκής βιομηχανίας. Και ίσως και κάποια δικά μας!

Μένει λοιπόν η αποτίμηση και η ορθολογική αλλά και έγκαιρη εκμετάλλευση των κοιτασμάτων αυτών, η οποία θα προσφέρει σημαντικά αναπτυξιακά οφέλη και θα επιτρέψει στην Ελλάδα να ενισχύσει τον παγκόσμιο ρόλο της στην εξορυκτική βιομηχανία (7).

Πάντα με την ίδια επωδό: **η εκμετάλλευση ορυκτών δεν αποτελεί αυτοσκοπό** και γι' αυτό -όταν γίνεται- πρέπει να γίνεται όχι απλώς με «κάποιες» περιβαλλοντικές αναστολές αλλά με ασφαλή διαχείριση των κινδύνων και του περιβάλλοντος καθώς και των αποβλήτων που παράγονται. Διαφορετικά η ανάπτυξη δεν είναι βιώσιμη, αξιοβίωτη αλλά ..αβίωτη (2)

## 2.5 Μια πιο «Γεωλογική» προσέγγιση των Σπάνιων Γαιών REE στην Ελλάδα.

### 2.5.1 Που υπάρχουν Σπάνιες Γαίες στην Ελλάδα

Οι σημαντικές πηγές REE στην Ελλάδα είναι τα υπερβασικά κοιτάσματα Αργιλίου Al(Βωξίτες) και Νικελίου Ni (Λατερίτες) και οι άμμοι με βαριά ορυκτά που έχουν εντοπιστεί κατά μήκος της παραλιακής περιοχής της ΒΑ Ελλάδας. Από τις μέχρι τώρα ενδείξεις τα ευρήματα που εντοπίζονται στις άμμους αυτές, αποτελούνται κυρίως από ορυκτούς κρυστάλλους μικρού μεγέθους που προέρχονται από τα γειτονικά πετρώματα γρανιτών, γρανοδιοριτών και γρανιτικών πηγματίτων. Χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν από το ICP-MS επιβεβαίωσαν αυξημένη συγκέντρωση REE.

Mineral Name	Chemical Formula	Specific Gravity g/cm <sup>3</sup>
Bastnaesite	(Ce,La)(CO <sub>3</sub> )F	4.98

Monazite	$(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$	5.04-5.15
Xenotime	$\text{YPO}_4$	3.14-4.27
Parisite	$\text{Ca}(\text{Ce,La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	4.34
Ancylite	$\text{CeSr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	3.95
Florencite	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	3.58
Euxenite	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$	5.3-5.9
Fergusonite	$(\text{Nd,Ce})(\text{Nb,Ti})\text{O}_4$	4.5-5.7
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})(\text{F,Cl})$	3.16-3.22
Allanite	$(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	3.5-4.2

*Πίνακας 9 ΟΡΥΚΤΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΜΕΣ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ*

Είναι γνωστό πως η Ελλάδα είναι η μόνη χώρα της ΕΕ με εκτεταμένους αλλά χαμηλής ποιότητας Λατερίτες Νικελίου. Είναι μοναδικοί στον κόσμο καθώς είναι ιζηματογενείς και προέρχονται από μεταφορά και καθίζηση υλικού που προέρχεται από Λατερίτη, που δημιουργείται από τη διάβρωση των υπερβασικών πετρώματα, που βρίσκονται σε Καρστικούς ασβεστόλιθους, του άνω Τριαδικού- Μέσω Ιουρασικού ή σε υπερβασικούς οφιολιθικούς σχηματισμούς (38).

Σημαντικό κοιτάσμα Λατερίτη στην Ελλάδα βρίσκεται επίσης στη Λοκρίδα (Μαρμείκο). Το κοιτάσμα αυτό είναι φιλοξενείται από τον Ασβεστόλιθο του Ανωτέρου Ιουρασικού-Κατώτερου Κρητιδικού και περιέχει Μπαστονσίτη και Μοναζίτη ως ορυκτά που φέρουν REE.

Η γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού-Γκιόνας, όπου υπάρχουν τα σημαντικά κοιτάσματα βωξίτη βουνά του Παρνασσού, του Ελικώνα, του Καλυδρόμου και της Οίτης, αποτελεί μέρος της Μεσογειακή καρστική ζώνη βωξίτη. Αυτά τα κοιτάσματα φιλοξενούνται μέσα σε ανθρακικά πετρώματα και έχουν διαφορετικές ηλικίες. Διακρίνονται τρεις οριζόντες βωξίτη, B1, B2 και B3

Για την ενότητα Παρνασσού Γκιόνας οι σχηματισμοί Βωξίτη βρίσκονται σε ασβεστόλιθους, Ανώτερου Ιουρασικού έως Μέσου Κρητιδικού.

Εμφανίσεις βωξίτη που φιλοξενούνται στον ασβεστόλιθο του Ανωτέρου Ηωκαινού είναι πολύ γνωστό στις περιοχές της Ναυπάκτου, και της Πύλου της Δυτικής Ελλάδας.

## Στρωματογραφία ζώνης Παρνασσού - Γκιώνας



Εικόνα 15 ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΣΤΗΛΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΠΑΡΝΑΣΣΟΥ-ΓΚΙΩΝΑΣ

Από θέση σε θέση τα δείγματα μεταλλεύματος Βωξίτη παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση στη σύνθεση ιχνοστοιχείων, ειδικά στην περιεκτικότητα σε ελαφριές Σπάνιες Γαίες (LREE). Το περιεχόμενο SLREE συσχετίζεται θετικά με το Τριοξείδιο του Σιδήρου  $Al_2O_3$  ( $r=0,61$ ), καθώς και με Πεντοξείδιο του Φωσφόρου  $P_2O_5$ . Η περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$  συσχετίζεται αρνητικά με το περιεχόμενο σε Σπάνιες Γαίες, ενώ υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ της τιμής  $Fe_2O_3$  και η αναλογία ελαφρού προς βαρύ REE (LREE/HRE). Η αναλογία SLREE/SHREE κυμαίνεται από 5,5 (Πύλος) έως 25,3 (Σμέρνα).

Μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον έχει δοθεί στα κοιτάσματα Βωξίτη του μέσου και άνω βωξιτικού ορίζοντα στον Παρνασσό με μέση τιμή SREE είναι 2.270 ppm

Η συγκέντρωση των REE στα κοιτάσματα βωξίτη ελέγχεται από την αρχική τους περιεκτικότητα σε μητρικά πετρώματα, με διαγενετικές ή επιγενετικές τροποποιήσεις, με την

επίδραση της κυκλοφορίας νερά και υποκείμενα φράγματα ασβεστόλιθου (Λάσκου και Ανδρέου 2003) (38) .

#### 2.5.2 Σπάνιες Γαίες σε Μαύρη Άμμο

Οι Σπάνιες Γαίες στη μαύρη άμμο απαντώνται στις περιοχές της Νέας Περάμου και του Στρυμονικού κόλπου στην Βόρεια Ελλάδα (Εικ. 3) προέρχεται από τα πλουτωνικά πετρώματα της περιοχής κυρίως της Καβάλας. Η περιοχή γεωλογικά ανήκει στην κατώτερη τεκτονική ενότητα του ορεινού όγκου της Ροδόπης, γνωστή ως «Ανθρακική Πλατφόρμα του Παγγαίου» και αποτελείται από μάρμαρα, γνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, ασβεστοπηριτικούς σχιστόλιθους και αμφιβολίτες. Πλουτωνικά πετρώματα, συνηθέστερα μονζονίτες και γρανοδιορίτες, είναι επίσης ευρέως διαδεδομένοι στο κεντρικό και ανατολικό μέρος του ορεινού όγκου της Ροδόπης.

Οι Σπάνιες Γαίες εντοπίζονται στα ορυκτά όπως ο Μοναζίτης, ο Αλλανίτης, ο Τιτανίτης, ο Ουρανινίτης, το Ζιρκόνιο και ο Απατίτης. Σε αυτά έχουν βρεθεί αυξημένες τιμές σε περιεκτικότητα Σπάνιων Γαιών:

ΛΑΝΘΑΝΙΟ La930 ppm

ΔΗΜΗΤΡΙΟ Ce992 ppm

ΝΕΟΔΥΜΙΟ Nd318 ppm

ΥΤΡΙΟ Y 55ppm

ΠΡΑΣΕΟΔΥΜΙΟ Pr98 ppm

### 2.5.3 Σπάνιες Γαίες σε Γρανίτες και Γρανιτικούς Πηγματίτες

Οι Γρανίτες και οι Γρανιτικοί Πηγματίτες, εμφανίζονται σε πολλά σημεία στην Ελλάδα με το πιο σημαντικό να είναι ο Γρανίτης της Σαμοθράκης. Η περιοχή ενδιαφέροντος καλύπτει το ΝΔτμήμα του νησιού αποτελείται από αλλοιωμένα ηφαιστειακά πετρώματα. Ορυκτά που περιέχουν Σπάνιες Γαίες είναι ο Αλλανίτης, ο Τιτανίτης και ο Ζιρκονίτης. Ανάλυση των κρυστάλλων Αλλανίτη έδειξε αυξημένη περιεκτικότητα σε Δημήτριο (Σέριο Ce) και άλαστοιχεία της ομάδας των Σπανίων Γαιών (La, Nd).

### 2.5.4 Σπάνιες Γαίες και Οφιόλιθοι

Σε ιδιαίτερα παραμορφωμένα και μεταμορφωμένα πετρώματα του διαμελισμένου οφιολιθικού συμπλέγματος της Ανατολικής Ροδόπης (όπως στην Άνω Βυρσίνη), φιλοξενεί ορυκτά, όπως ο Μοναζίτης, το Ζιργκόνιο ο Αλλανίτης, η Ξενοτίμη, ο Απατίτης και ο Τιτανίτης, που δυνητικά περιέχουν Σπάνιες Γαίες.

### 2.5.5 Οι Σπάνιες Γαίες σε Φωσφορίτες

Στην Ιόνια Ζώνη στη Δυτική Ελλάδα εμφανίζονται εκτεταμένες στρώσεις Φωσφορικών Ασβεστόλιθων που σχηματίστηκαν το Σενόνιο. Το περιεχόμενο σε Σπάνιες Γαίες είναι γενικά χαμηλό. Ωστόσο, ο πλούσιος σε οργανικά τύπος υλικού εμφανίζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε Σπάνιες Γαίες με το ΣREE να είναι 195,5 ppm, ενώ για τον πολυστρωματικό τύπο το ΣREE είναι 34,5 ppm περιεκτικότητα σε Σπάνιες Γαίες. Και εδώ το ορυκτό είναι ο Απατίτης

## Επίλογος

Όσο τα προϊόντα προηγμένης τεχνολογίας και η «πράσινη» ενέργεια εξαρτώνται από τις σπάνιες γαίες, τόσο οι τιμές τους θα αυξάνονται και ο δυτικός κόσμος θα αναζητεί διέξοδο από το μονοπώλιο της Κίνας. Η συστηματική έρευνα θα οδηγήσει στην ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων που αν είναι οικονομικά βιώσιμα, καθώς και μεθόδων ανακύκλωσης, θα αποτελέσουν το αντίβαρο στην παντοκρατορία της Κίνας.

Οι Σπάνιες Γαίες θα παραμείνουν σημαντικός παράγοντας της ποιότητας ζωής μας - από τους κβαντικούς υπολογιστές και τις επιστήμες των υλικών, μέχρι τις ιατρικές εφαρμογές και τις προόδους στην πράσινη τεχνολογία. Είναι απαραίτητες στις προσπάθειες μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και στην ανάπτυξη των ΑΠΕ. Η ανάπτυξη των αιολικών πάρκων θα συνεχίσει να οδηγεί τη ζήτηση για Νεοδύμιο και Δυσπρόσιο που χρησιμοποιούνται σε κινητήρες ανεμογεννητριών. Οι συνεχιζόμενες μετακινήσεις από τα αυτοκίνητα εσωτερικής καύσης στα ηλεκτρικά οχήματα θα αυξήσουν επίσης τη ζήτηση για μαγνήτες και μπαταρίες σπάνιων γαιών.

Είναι δεδομένη η ισχυρή γεωπολιτική θέση στην οποία θα βρεθεί όποια ευρωπαϊκή χώρα στο υπέδαφος της οποίας θα εντοπιστούν και αξιοποιηθούν κοιτάσματα σπανίων γαιών.

Πάντως είναι ξεκάθαρο πως η βιώσιμη και κοινωνικά δίκαιη παραγωγή μετάλλων Σπανίων Γαιών εξαρτάται τελικά από την προθυμία των καταναλωτών και των κατασκευαστών να πληρώσουν περισσότερο για υλικά που παράγονται με περιβαλλοντικά ορθό τρόπο. Επιπλέον, οι μηχανισμοί τόσο εντός όσο και εκτός των κυβερνήσεων πρέπει να διασφαλίζουν ότι εφαρμόζονται πράγματι βιώσιμες μέθοδοι παραγωγής.

Οι Βρυξέλλες δεν πέτυχαν απεξάρτηση από την Κίνα, στην έως τώρα προσπάθεια ανάπτυξης των ορυκτών πόρων σπανίων γαιών, εντός της ΕΕ, όπως για παράδειγμα με τη Γροιλανδία. Αναμένεται να φανούν τα αποτελέσματα και στο θέμα των ελληνικών σπανίων γαιών, με ίσως αναπόφευκτη ανάμειξη της Κίνας σε εξορυκτικές δραστηριότητες στη χώρα μας.



Η Ελλάδα θα μπορούσε να παίζει έναν στρατηγικό ρόλο, λόγω των θετικών ενδείξεων που υπάρχουν από τις μέχρι τώρα έρευνες. Όμως ακόμη και αν καλύπτονται οι συνθήκες αξιοποίησης των ελληνικών σπάνιων γαιών, το ζήτημα με την υφαλοκρηπίδα μπορεί να δημιουργήσει πρόσθετα προβλήματα είτε λόγω των ειδικών περιβαλλοντικών ζητημάτων είτε λόγω διεκδικήσεων από την γειτονική Τουρκία. Οι Σπάνιες Γαίες στην Ελλάδα συνδέονται με Πυριγενή, Ιζηματογενή και Μεταμορφωμένα πετρώματα σε ευρύ φάσμα γεωλογικών περιβαλλόντων. Αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων έχουν τεκμηριωθεί σε κοιτάσματα άμμου βαρέων ορυκτών (παραλία και υπεράκτια θάλασσα), σε κοιτάσματα Λατερίτη και Βωξίτη, αλκαλικά πυριγενή πετρώματα και σε γρανιτικούς πηγματίτες. Η κατανομή και η συγκέντρωση των Σπάνιων Γαιών σε αυτά τα κοιτάσματα επηρεάζονται από διάφορα πετρώματα και από διεργασίες σχηματισμού, συμπεριλαμβανομένου του εμπλουτισμού σε μαγματικά ή υδροθερμικά ρευστά. Ιδιαίτερα παραμορφωμένα και μεταμορφωμένα πετρώματα του διαμελισμένου «Οφιολιθικού Συμπλέγματος» της Ροδόπης έχουν ενθαρρυντικές μετρήσεις σε Σπάνιες Γαίες.

Θα μπορούσε η Ελλάδα να αποτελέσει την Ευρωπαϊκή λύση, ως την Αμάλθεια των Σπάνιων Γαιών; Η απάντηση είναι απλή: ΟΧΙ. Όμως μπορεί να συμβάλει στην λύση. Άλλωστε, πέραν από την αναγκαιότητα επιβεβαίωσης του μεγέθους των κοιτασμάτων, αυτά πρέπει να διαθέτουν την απαιτούμενη ικανή περιεκτικότητα έτσι ώστε να είναι αξιοποιήσιμα. Αυτό που χρειαζόμαστε άμεσα είναι η ενίσχυση της έρευνας στις ελπιδοφόρες περιοχές.

Ο ανταγωνισμός για σπάνιες γαίες μεταξύ των προηγμένων οικονομιών των βιομηχανικών χωρών είναι γεωστρατηγικός και η Ελλάδα θα κληθεί να παίζει σημαντικό ρόλο. Γι' αυτό, η χώρα μας δεν πρέπει να παραμείνει στο περιθώριο των εξελίξεων, αλλά να επιλύσει τυχόν γραφειοκρατικά ή και γεωπολιτικά προβλήματα για το εθνικό της συμφέρον.

## Βιβλιογραφία

1. **Hurst, Cindy A.** *China's Ace in the Hole: Rare Earth Elements*. s.l. : National Defense University Press, 2021. jtq-59\_121-126\_Hurst.pdf.
2. *The potential of rare earth elements in Greece*. **Eliopoulos, Demetrios**. Milos : Conference: European Rare Earth Resources-1st conferenceAt: Milos, GreeceVolume: [http://eres2014.conferences.gr/uploads/media/ERES\\_2014\\_Program\\_BOA.pdf](http://eres2014.conferences.gr/uploads/media/ERES_2014_Program_BOA.pdf), September 2014. p.308-316.
3. **King, Hobart M.** *REE and their Uses*. [Geology.com] 2020.
4. **Keith R. Long, Nora K. Foley and all.** *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States: A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*. s.l. : U.S. Geological SurveyISBN: 978-90-481-8678-5, January 2010.

5. **Schüler, Doris.** *Study on Rare Earths and Their Recycling Final Report for The Greens/EFA Group.* Darmstadt : The Greens/EFA Group, January 2011.
6. **Henderson, , Paul.** *Rare Earth Elements.* London : A briefing note by the Geological Society of London, December 2011.
7. **Τζεφέρης, Πέτρος.** Οι Σπάνιες Γαίες, η Ευρώπη και η Ελλάδα. *Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος.* 23 Σεπτεμβρίου 2014.
8. **Gordon B. Haxel, James Hedrick and Greta Orris.** Rare Earth Elements- Critical Resources for High Technology. *United States Geological Survey.* 2023, Fact Sheet 087-02.
9. **Πλακατούρας, Ιωάννης Χ.** Σημειώσεις για το μάθημα επιλογής: "Χημεία Λανθανιδίων και Ακτινιδίων". Ιωάννινα : Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2012.
10. **HUHEEY E. JAMES, KEITER A. ELLEN, KEITER L. RICHARD.** *ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ.* Αθήνα : Ελληνική μετάφραση εκδόσεις Πολιτεία, Νοέμβριος 2011. ISBN13 9789603193081.
11. **Αποστολόπουλος, Κωνσταντίνος.** Ψηφιακά Εκπαιδευτικά Βοηθήματα, Χημεία Θετικών Σπουδών. <http://www.study4exams.gr/chemistry/>. [Ηλεκτρονικό] Υπουργείο Παιδείας και Θρησκευμάτων, 2019.
12. **wikipedia.** <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Σκάνδιο&oldid=10238836>. *wikipedia.org.* [Ηλεκτρονικό] 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Σκάνδιο&oldid=10238836>.
13. **Voncken, J.H.L.** *The Rare Earth Elements: an Introduction.* Switzerland : Springer International Publishing A&G, 2016. ISBN 9783319268071.

14. **wikipedia.** <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Υτριο&oldid=8136598>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] 17. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Υτριο&oldid=8136598>.
15. **Purdue University, College of Engineering.** Rare Earth Elements. <https://engineering.purdue.edu/REE>. [Ηλεκτρονικό] Purdue University , College of Engineering , 2024.
16. **wikipedia.** <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Λανθάνιο&oldid=10116855>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Λανθάνιο&oldid=10116855>.
17. **Keith R. Long, Bradleys Van Gosen, Nora K. Foley and Daniel Cordier.** *The Geology of Rare Earth Elements*. s.l. : Geology.com, 2010. USGS Scientific Investigations Report 2010-5220.
18. **Binnemans, K.** *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, . s.l. : Karl A. Gschneidner Jr. - Ames Laboratory–US DOE, and Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA, 2005. Volume 35.
19. **wikipedia.** <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Δημήτριο&oldid=10264396>. *wikipedia.org* . [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Δημήτριο&oldid=10264396>.
20. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Πρασεοδύμιο&oldid=10048103>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Πρασεοδύμιο&oldid=10048103>.
21. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Νεοδύμιο&oldid=7856892>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Νεοδύμιο&oldid=7856892>.

22. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Προμήθειο&oldid=8153336>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Προμήθειο&oldid=8153336>.
23. **Βικιπαίδεια**. Βικιπαίδεια. *Βικιπαίδεια*. [Ηλεκτρονικό] 2 4 2020. [Παραπομπή: 15 1 2024.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%93%CE%B1%CE%B4%CE%BF%CE%BB%CE%AF%CE%BD%CE%B9%CE%BF&oldid=8153322>.
24. **wikipedia**. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Σαμάριο&oldid=9012966>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Σαμάριο&oldid=9012966>.
25. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Ευρώπιο&oldid=9105852>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Ευρώπιο&oldid=9105852>.
26. **Cordier, Daniel J.** *Rare Earths Mineral Commodity Summaries*. s.l. : US Geological Survey, January 2023.
27. **wikipedia**. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Γαδολίνιο&oldid=8153322>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Γαδολίνιο&oldid=8153322>.
28. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Τέρβιο&oldid=9105836>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Τέρβιο&oldid=9105836>.
29. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Δυσπρόσιο&oldid=9387341>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Δυσπρόσιο&oldid=9387341>.

30. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Όλμιο&oldid=9105848>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Όλμιο&oldid=9105848>.
31. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Έρβιο&oldid=9105173>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Έρβιο&oldid=9105173>.
32. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Θούλιο&oldid=9157360>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Θούλιο&oldid=9157360>.
33. **A Peteinaris, P Kallidonis, E Liatsikos**. Laser for stone treatment. *Achaiki Iatriki*. 2020.
34. **wikipedia**. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Υττέρβιο&oldid=9207383>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Υττέρβιο&oldid=9207383>.
35. —. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Λουτήτιο&oldid=8184894>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Λουτήτιο&oldid=8184894>.
36. **Αρβανιτίδης, Νίκος**. (EU)rare: Κρίσιμα Ορυκτά και Σπάνιες Γαίες στο αναπτυξιακό προσκήνιο της ΕΕ. *Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος*. 19 Σεπτεμβρίου 2012.
37. **Τζεφέρης, Πέτρος**. Γεωπολιτική και Σπάνιες Γαίες. *Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος*. 10 Ιουλίου 2017.
38. **Παπανικολάου, Δημήτριος Ι**. *Γεωλογία της Ελλάδας*. Αθήνα : Πατάκης, 2015. ISBN 978-960-16-6343-2.

39. Παπαβασιλείου Κωσταντίνος, Μανούτσογλου Εμανουήλ. Σπάνιες Γαίες. <http://www.epikaira.gr>. [Ηλεκτρονικό] 13 03 2013.
40. (ΑΠΕ), Έλετιό Τύπου ΥΠΕΚΑ. Συνάντηση Μανιάτη με τον πρέσβη της Κίνας. *Euro2day*. 09.09.2014.
41. **Critical Raw Materials for the EU, European Commission, 2010:.** *Critical Raw Materials for the EU, European Commission, 2010:.* [Ηλεκτρονικό]
42. Μέλφος, Β. Οι Σπάνιες Γαίες και η γεωπολιτική θέση της Ελλάδας. *Ελληνικό Πανόραμα*. 2020, 124, σ.4-13.
43. wikipedia. <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Σκάνδιο&oldid=10238836>. *wikipedia.org*. [Ηλεκτρονικό] wikipedia, 2020. [Παραπομπή: 1 12 2023.] <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Σκάνδιο&oldid=10238836>.