



Przegląd głównych minerałów pierwiastków ziem rzadkich – złoto XXI wieku

Paweł Ryder¹, Monika Nowak¹



P. Ryder



M. Nowak

Review of the major minerals of rare earth elements – gold of the 21st century. Prz. Geol., 63: 348–362.

Abstract. The constant evolution of civilisation and ever more advanced technologies have forced the global economy to search for new and renewable resources. Since the 1950s, rare earth elements (REE) have played an increasingly significant role in the production of new materials. The REE form a group of 17 elements (15 lanthanides, yttrium and scandium) with special properties that distinguish them from the other elements. These unique and essential raw materials have numerous applications nowadays. Without the rare earths, many branches of industry would not be able to function. The main resources of the REE come from the rocks with mineralization enriched in minerals with a higher REO (rare earth oxides) contents. Although there are around 270 different REE-bearing mineral species, the exploitation

of the REE refers to less than 10 minerals. Five major REE minerals (the major minerals from group of bastnäsite (bastnaesite), monazite, xenotime, apatite and perovskite (loparite)) are characterized and described. The REO percentage content varies from max. 16% in apatite to max. 79% in bastnäsite. The examples shown were chosen due to their importance and level of extraction. This review-paper has been based on the compilation of data from mineralogical publications, mineralogical data websites and metallurgical articles about the alloys and their compounds.

Keywords: REE, rare earth elements, apatite, bastnäsite, xenotime, loparite, monazite

W drugiej dekadzie XXI wieku znajdujemy się na etapie, w którym istotną rolę w rozwoju cywilizacji ludzkiej odgrywają tzw. pierwiastki ziem rzadkich. Ze względu na ogromne zainteresowanie tym tematem, autorzy zdecydowali się na przygotowanie poniższego artykułu przeglądowego. Celem artykułu jest przybliżenie najważniejszych zagadnień związanych z głównymi minerałami zawierającymi ziemie rzadkie, jest to pierwsza tego rodzaju kompilacja w języku polskim.

PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH

Pierwiastki ziem rzadkich (REE – *rare earth elements*), w języku polskim określane również jako metale ziem rzadkich (ryc. 1), to metale z grupy lantanowców od lantanu (La) do lutetu (Lu), a także itr (Y) i skand (Sc) – łącznie 17 pierwiastków (Chakmouradian & Wall, 2012). Dzielą się one na lekkie pierwiastki ziem rzadkich (LREE – *light rare earth elements*): lantan (La)–europ (Eu) i na ciężkie pierwiastki ziem rzadkich (HREE – *heavy rare earth elements*): gadolin (Gd)–lutet (Lu) (Castor & Hedrick, 2006). Podstawą takiego podziału jest znaczna różnica masy atomowej między Eu (151,964) i Gd (157,250). Magmy powstałe w wyniku częściowego (w niskim stopniu) stopienia są bardziej wzbogacone w pierwiastki niedopasowane, takie jak Rb, Ba i LREE w odróżnieniu od K, Sr i HREE. W magmach powstałych w wyniku większego stopienia, relacje te są odwrotne (Shaw, 2006). Dwa pierwiastki, które nie należą do grupy lantanowców – Y, Sc – są zaliczane również do pierwiastków ziem rzadkich, ale nie

zawsze (Connelly i in., 2005). Oba te pierwiastki wykazują zbliżone właściwości chemiczne i bardzo często wspólnie występują z REE (szczególnie itr, który jest zaliczany do HREE). Skand, chociaż włączany do REE, cechuje się znacznie mniejszym promieniem jonowym i nie jest utożsamiany z lekkimi czy ciężkimi pierwiastkami ziem rzadkich (Gupta & Krishnamurthy, 1992). Ponadto, występuje w innych środowiskach geochemicznych i jest charakterystyczny dla minerałów ferromagnezowych (Bowen, 1979). Dodatkowo, zwłaszcza w rozważaniach geochemicznych, wyróżnia się tzw. średnie pierwiastki ziem rzadkich (MREE – *medium rare earth elements*). W pracach naukowych istnieje kilka możliwych podziałów MREE, np. Eu–Dy (Gupta & Krishnamurthy, 2005), Sm–Ho (Rollinson, 1993) czy Pm–Sm (Henderson, 1984). Podział na MREE (Sm–Gd) stosują również portale komercyjne, zajmujące się cenami metali (np. agmetalmine.com). Klasyfikacja w tym przypadku opiera się na wartości rynkowej metali i jej stosowanie ma swoich zagorzałych przeciwników (Bruno, 2012). W literaturze często pojawia się dodatkowe pojęcie – tlenki ziem rzadkich (REO – *rare earth oxides*; Long i in., 2010, bądź rzadziej REE₂O₃; Rønso, 2008), które uwzględnia zawartość procentową wszystkich tlenków ziem rzadkich, podkreślając typową wartość.

Grupa pierwiastków ziem rzadkich charakteryzuje się: – wyjątkową tendencją do zmniejszania promienia jonowego wraz ze wzrostem liczby atomowej, w przeciwieństwie do większości pierwiastków (Jordens i in., 2013),

¹ Instytut Geologii, Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; pawelryder@gmail.com.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
1	WODÓR 1,007 1 H	PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH RARE EARTH ELEMENTS																HEL 4,002 2 He						
2	LIT 6,941 3 Li	BERYL 9,012 4 Be	masa atomowa mass number → LANTAN 138,905 nazwa pierwiastka the name of the element																BOR 10,811 5 B	WĘGIEL 12,010 6 C	AZOT 14,006 7 N	TLEN 15,999 8 O	FLUOR 18,998 9 F	NEON 20,179 10 Ne
3	SÓD 22,989 11 Na	MAGNEZ 24,305 12 Mg	liczba atomowa atomic number → 57																GLIN 26,981 13 Al	KRZEM 28,085 14 Si	FOSFOR 30,973 15 P	SIARKA 32,006 16 S	CHLOR 35,453 17 Cl	ARGON 39,948 18 Ar
4	POTAS 39,098 19 K	WAPŃ 40,789 20 Ca	SKAND 44,955 21 Sc	TYTAN 47,067 22 Ti	WANAD 50,941 23 V	CHROM 51,996 24 Cr	MANGAN 54,938 25 Mn	ŻELAZO 55,845 26 Fe	KOBALT 58,933 27 Co	NIKIEL 58,693 28 Ni	MIEDŹ 63,546 29 Cu	CYNK 65,409 30 Zn	GAL 69,723 31 Ga	GERMAN 72,64 32 Ge	ARSEN 74,921 33 As	SELEN 78,96 34 Se	BROM 79,904 35 Br	KRYPTON 83,798 36 Kr						
5	RUBID 85,467 37 Rb	STRONT 87,62 38 Sr	ITR 88,905 39 Y	CYRKON 91,224 40 Zr	NIÓB 92,906 41 Nb	MOLIBDEN 95,94 42 Mo	TECHNET 98 43 Tc	RUTEN 101,07 44 Ru	ROD 102,905 45 Rh	PALLAD 106,42 46 Pd	SREBRO 107,868 47 Ag	KADM 112,411 48 Cd	IND 141,181 49 In	CYNA 118,710 50 Sn	ANTYMON 121,760 51 Sb	TELLUR 127,60 52 Te	JOD 126,904 53 I	KSENOB 131,293 54 Xe						
6	CEZ 132,905 55 Cs	BAR 22,989 56 Ba	LANTAN 138,905 57 La	HAFN 178,49 72 Hf	TANTAL 180,947 73 Ta	WOLFRAM 183,84 74 W	REN 186,207 75 Re	OSM 190,23 76 Os	IRYD 192,217 77 Ir	PLATYNA 195,078 78 Pt	ZŁOTO 196,966 79 Au	RTEĆ 200,59 80 Hg	TAL 204,383 81 Tl	ÓLÓW 207,2 82 Pb	BIZMUT 208,980 83 Bi	POLON 209 84 Po	ASTAT 210 85 At	RADON 222 86 Rn						
7	FRANS (223) 87 Fr	RAD (226) 88 Ra	AKTYN (227) 89 Ac	RUTERFORD (261) 104 Rf	DUBON (262) 105 Db	SEABORG (271) 106 Sg	BOHR (270) 107 Bh	HAS (269) 108 Hs	MEITNER (276) 109 Mt	DARMSZTAD (281) 110 Ds	ROENTGEN (285) 111 Rg	KOPERNIK (285) 112 Cn	UNUTRIUM (284) 113 Uut	FLEROW (289) 114 Fl	UNUNPENTIUM (289) 115 Uup	LIVERMOR (293) 116 Lv	UNUSEPTIUM (294) 117 Uus	UNUNOCTIUM (294) 118 Uuo						
LANTANOWCE LANTHANIDES			CER 140,116 58 Ce	PRAZEODYM 140,907 59 Pr	NEODYM 144,24 60 Nd	PROMET 145 61 Pm	SAMAR 150,36 62 Sm	EUROP 151,964 63 Eu	GADOLIN 157,25 64 Gd	TERB 158,925 65 Tb	DYSPROZ 162,50 66 Dy	HOLM 164,930 67 Ho	ERB 167,259 68 Er	TUL 168,934 69 Tm	ITERB 173,04 70 Yb	LUTET 174,967 71 Lu								
AKTYNOWCE ACTINIDES			TOR 232,038 90 Th	PROAKTYN 231,035 91 Pa	URAN 238,028 92 U	NEPTUN 237 93 Np	PLUTON 239,052 94 Pu	AMERYK 243 95 Am	KIUR 247 96 Cm	BERKEL 247 97 Bk	KALIFORN 251 98 Cf	EINSTEIN 252 99 Es	FERM 257 100 Fm	MENDELEW 258 101 Md	NOBEL 259 102 No	LORENS 262 103 Lr								

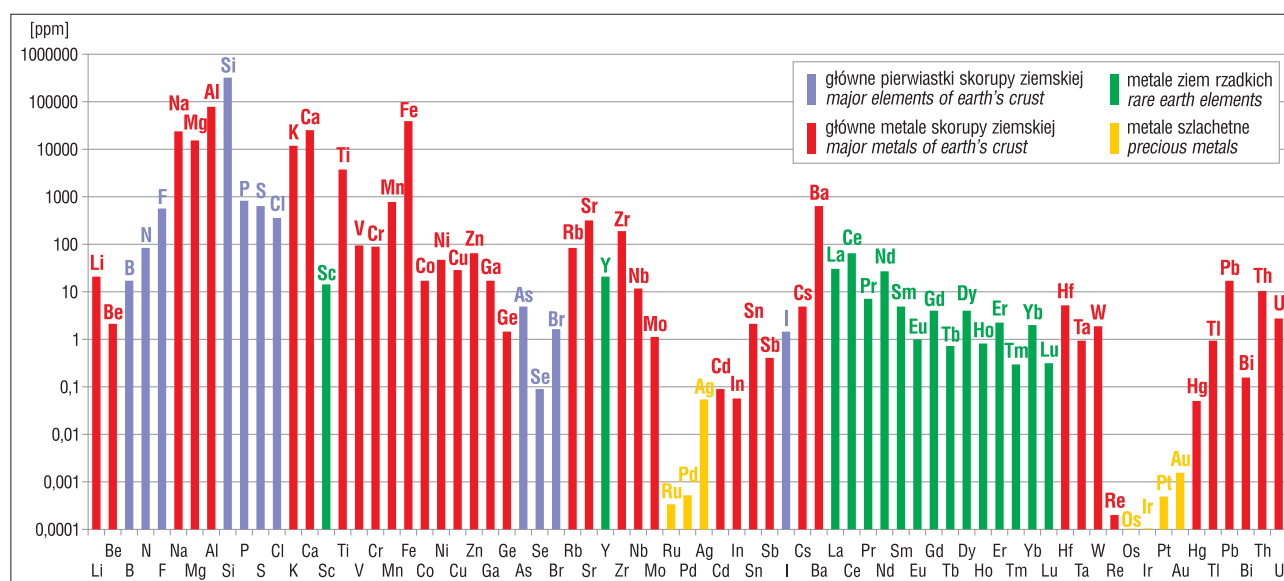
Ryc. 1. Układ okresowy pierwiastków z wyróżnionymi pierwiastkami ziem rzadkich
Fig. 1. Periodic Table with rare earth elements

- brakiem występowania w przyrodzie w stanie rodzimym (pierwiastki te nie są również sulfofilne),
- trudnościami w poszukiwaniu ich złóż, ze względu na brak analogii występowania REE w podobnych lub przewidywalnych miejscach (Gupta & Krishnamurthy, 2005),
- dużym rozproszeniem w małych koncentracjach, co powoduje komplikacje związane z eksploatacją złóż tych metali (Gupta & Krishnamurthy, 2005),
- podobieństwem właściwości chemicznych w obrębie grupy,
- zdolnością wytwarzania bardzo silnych pól elektromagnetycznych w połączeniu z innymi metalami magne-

tycznymi, przez co ich stopy są silnymi magnesami (Hatch, 2012),

- występowaniem wspólnie w minerałach, w różnych ilościach i proporcjach (Hatch, 2012),
- „rzadkością” występowania (ryc. 2). W przypadku ceru (Ce) pojęcie „rzadkie” jest jednak względne, ponieważ jest to dwudziesty piąty najczęściej występujący pierwiastek na ziemi, a lantan (La), neodym (Nd) oraz itr (Y) – trzydzieste pod względem mas atomowych (Chakhmouradian & Wall, 2012 za Rudnick & Gao, 2003).

W ostatnich latach zapotrzebowanie na pierwiastki ziem rzadkich ciągle wzrasta, co jest związane z szerokim



Ryc. 2. Częstość występowania pierwiastków chemicznych w górnej skorupie kontynentalnej (Rudnick & Gao, 2003)
Fig. 2. Abundance of chemical elements in the upper continental crust (Rudnick & Gao, 2003)

	★	★				★							ALLANIT ALLANITE	
★	★	★	★	★	★	★		★	★	★	★		APATYT APATITE	
	★	★	★			★						★	BASTNĄSYT BASTNÄSITE	
							★						BRANNERYT BRANNERITE	
	★					★							EUDIALIT EUDIALYTE	
			★										FERGUSONIT FERGUSONITE	
			★										GADOLINIT GADOLINITE	
		★											HUANGHOIT HUANGHOITE	
★	★	★	★			★	★	★					KSENOTYM XENOTIME	
		★	★			★							ŁOPARYT LOPARITE	
	★	★	★			★	★		★				MONACYT MONAZITE	
		★											PARISIT PARISITE	
		★											SYNCHYSIT SYNCHYSITE	
bazalty basalts	granity granites	karbonaty carbonates	pegmatyty pegmatites	pirokseny pyroxenite	sjenity syenites	piaskowce sandstones	morskie skaly okruczone marine clastic deposits	amfibolity amphibolites	granulity granulites	łupki schists	serpentynty serpentinites	skarny skarns		

Ryc. 3. Zestawienie ukazujące występowanie minerałów ziem rzadkich w różnych typach skał (dane zebrane z: Bolewski & Manecki, 1993; <http://www.mindat.org>; <http://webmineral.com>)

Fig. 3. Occurrences of REE minerals in rocks of different origin (data collected from: Bolewski & Manecki, 1993; <http://www.mindat.org>; <http://webmineral.com>)

zakresem ich wykorzystania. Przede wszystkim ziemie rzadkie znajdują zastosowanie jako magnesy w szeroko rozumianej elektronice (Humphries, 2010). Ponadto są stosowane jako dodatki przy tworzeniu stopów innych metali oraz używane do wytwarzania związków fosforu (Alonso i in., 2012). Stanowią one istotny komponent przy produkcji samochodów o napędzie hybrydowym (Gupta & Krishnamurthy, 2005), np. baterie w Toyocie Prius zawierają 10–15 kg samego lantanu, nie wspominając o pozostałych metalach ziem rzadkich. W katalizatorach LREE (głównie tlenek ceru) są wykorzystywane w specjalnych konwerterach, gdzie razem z cyrkonem (Zr) oraz platynowcami, w wyniku reakcji redoks, przemieniają tlenki azotu, tlenek węgla oraz niespalone cząstki węglowodorów w mniej szkodliwe związki (Hatch, 2012). W urządzeniach medycznych ziemie rzadkie są używane w aparaturze rentgenowskiej oraz sprzęcie chirurgicznym. Niektóre związki aktywowane europem jako luminofory generują kolory czerwony (np. tlenosiarczek itru), niebieski i zielony (iterb) w nowoczesnych telewizorach i wyświetlaczach, a w połączeniu generują jaskrawy, biały kolor (<http://mining.com>). REE znajdują również istotne zastosowanie w przemyśle ceramicznym, energetycznym (np. turbiny wiatrowe), jądrowym, rafineryjnym oraz wojskowym (Walters i in., 2011).

Największe zasoby pierwiastków ziem rzadkich skupiają się wśród nagromadzeń określonych minerałów (ryc. 3). Przeważnie występują w fosforanach, krzemianach, tlenkach i węglanach. Oprócz ogólnie znanych minerałów, takich jak apatyt czy monacyt, istnieje grupa minerałów rzadko spotykanych o nazwach dość złożonych, pochodzących na ogół od miejsca występowania oraz zawartego lantanowca, np. västmanlandyt-(Ce) lub huanghoit-(Ce). Podobieństwo promieni jonowych pierwiastków omawianej grupy powoduje, że wymieniają się one nawzajem w większości minerałów, w których występują i w konsekwencji bardzo trudno je separować (Jordens i in., 2013).

Charakteryzuje je także to, że nieczęsto spotyka się okazy minerałów o koncentracji tylko wyłącznie jednego pierwiastka ziem rzadkich.

Ze względu na przynależność do różnych związków chemicznych, w mineralogii nie wyodrębnia się grupy minerałów ziem rzadkich. Jednak w literaturze anglojęzycznej można spotkać sformułowanie *REE minerals (rare earth elements minerals)* (np. Chakhmouradian & Wall, 2012).

Ze względu na wzrost cen wywołanych rosnącą konsumpcją oraz ograniczonymi zasobami, ziemie rzadkie mają duże znaczenie na dzisiejszym światowym rynku, a tym samym duży wpływ na politykę państw rozwiniętych. Przewódca Chińskiej Republiki Ludowej Deng Xiaoping przewidział już w latach 90. XX w. wzrost rangi tego surowca, porównując złoża ziem rzadkich w Chinach do złóż ropy naftowej na Bliskim Wschodzie.

W polskiej literaturze obecnie trudno doszukać się pozycji opisujących same minerały ziem rzadkich wraz z danymi dotyczącymi ilości koncentrowanych lantanowców. Stosunkowo niedawno została opublikowana praca Całus-Moszek i Białeckiej (2012), w której jest poruszana problematyka potencjału i zasobów złóż metali ziem rzadkich na świecie i w Polsce, jednak autorki nie skupiły się na minerałach REE.

MINERAŁY ZIEM RZADKICH

Minerały ziem rzadkich są znane od momentu odkrycia pierwszego pierwiastka zaliczanego do ziem rzadkich (ale nienależącego do lantanowców) – itru – przez Johana Gadolina w 1789 r. Pierwszy minerał REE został wykryty przez Carla Axela Arrheniusa w 1787 r. (Chakhmouradian & Wall, 2012), później nazwany gadolinitem na cześć fińskiego chemika.

Definiując grupę minerałów koncentrujących ziemie rzadkie, należy wyznaczyć dolną granicę zawartości pierwiastków REE, od której można kwalifikować poszczegól-

ne minerały do tej grupy. Bardzo często, gdy w paragenezach z minerałami REE występują powszechnie spotykane minerały, takie jak np. kalcyt czy fluoryt, zdarza się, że zawierają one anormalnie duże ilości tych pierwiastków. Przykładowo, dolomit pochodzenia magmowego, który nie jest zaliczany do minerałów potencjalnie koncentrujących ziemie rzadkie, zawierający 0,02–0,03% wag. REO byłby zaklasyfikowany jako koncentrujący, a nawet wysoko koncentrujący REE. Z kolei apatyt o zawartości 0,03% wag. REO nie byłby już zaliczany do tej grupy. Jeśli chodzi o same minerały koncentrujące ziemie rzadkie, to zawartości wagowe REO w każdym mineralu zdecydowanie różnią się od siebie, np. w ankylicie-(Ce) występuje max. do 53% wag. REO, a w eudalicie do 10% wag. REO (Long i in., 2010).

Minerały REE, występujące zazwyczaj jako krzemiany (około 43% minerałów REE), węglany (23%), tlenki (14%) oraz fosforany (14%), wykazują przynajmniej śladowe ilości wszystkich pierwiastków z grupy ziem rzadkich (Chakhmouradian & Wall, 2012). Najmniej liczne są siarczany reprezentowane jedynie przez sejkorait-(Y) (Chakhmouradian & Wall, 2012). Wyjątkiem od reguły jest skand, który choć wykazuje pewne podobieństwa do reszty REE, jest spotykany bardzo rzadko w tych samych minerałach co pozostałe REE (Hatch, 2012). Skand tworzy własne minerały, np. pretulit – ScPO_4 , thortveit – $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, kolbecit – $\text{ScPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (<http://webmineral.com>).

W minerałach zawierających ziemie rzadkie przeważnie dominują pierwiastki o niższej liczbie atomowej, tj. w większości przypadków zawartość tlenków LREE wynosi >90% (na 100% wag. REO), gdzie np. samego tlenku ceru jest 50%, tlenku lantanu 35%, a tlenku neodymu 15%. Oczywiście rozróżnia się również minerały koncentrujące zarówno lekkie, jak i ciężkie ziemie rzadkie, jednak w obu przypadkach lekkie ziemie rzadkie występują w przewadze. Dużą liczbę wśród minerałów HREE stanowią minerały itrowe, np. ksenotym YPO_4 . Na dominację któregoś z pierwiastków w mineralu wskazuje przeważnie już jego nazwa, jak np. bastnäsynt-(La), bastnäsynt-(Ce), bastnäsynt-(Nd), bastnäsynt-(Y). Ze względu na ograniczenia w sieci krystalicznej minerałów, zależne np. od liczby koordynacyjnej, odległości między kationami i ligandami oraz położenia określonych atomów metali ziem rzadkich w strukturze minerału, kryształy tego samego minerału z różnych typów skał mogą różnić się od siebie znacząco koncentracją REE (tab. 1) (Chakhmouradian & Wall, 2012).

Do roku 2013 rozpoznano około 270 minerałów zawierających itr, skand oraz lantanowce, jako istotny komponent w strukturze kryształu i wzorze chemicznym. Każdego roku zostaje odkrytych 5–6 nowych minerałów REE (Chakhmouradian & Wall, 2012).

Mimo dużej liczby minerałów zawierających ziemie rzadkie, przeważającą część REE pozyskuje się z mniej niż 10 minerałów. Szczególnie wyróżniają się bastnäsynt, monacyt i ksenotym (Thompson i in., 2011). Pomniejszą rolę można przypisać łoparytowi oraz apatytowi. Ośrodki wydobywcze nie bazują na eksploatacji wyłącznie jednego minerału. Przeważnie jej przedmiotem jest jednocześnie kilka do kilkunastu minerałów, z jednym bądź dwoma dominującymi. Wynika to ze sposobu występowania minerałów REE jako inkluzji lub w paragenezach z innymi minerałami koncentrującymi pierwiastki ziem rzadkich.

Tab. 1. Porównanie składu procentowego REE (procent wszystkich tlenków pierwiastków ziem rzadkich) w bastnäsytach z dwóch największych miejsc eksploatacyjnych (http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2010-raree.pdf)

Table 1. Comparison of REE percentages (percentage of total rare earth oxide) in bastnäsites from world's biggest mining sites (http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2010-raree.pdf)

Pierwiastek <i>Element</i>	Mountain Pass, USA <i>USA</i>	Bayan Obo, Chiny <i>China</i>
La	33,2	23
Ce	49,1	50
Pr	4,32	6,2
Nd	12	18,5
Sm	0,8	0,8
Eu	0,1	0,2
Gd	0,2	0,7
Tb	śladowe ilości <i>trace amount</i>	0,1
Dy	śladowe ilości <i>trace amount</i>	0,1
Ho	śladowe ilości <i>trace amount</i>	śladowe ilości <i>trace amount</i>
Er	śladowe ilości <i>trace amount</i>	śladowe ilości <i>trace amount</i>
Tm	śladowe ilości <i>trace amount</i>	śladowe ilości <i>trace amount</i>
Yb	śladowe ilości <i>trace amount</i>	śladowe ilości <i>trace amount</i>
Lu	śladowe ilości <i>trace amount</i>	śladowe ilości <i>trace amount</i>
Y	0,1	śladowe ilości <i>trace amount</i>

MINERAŁY O WYSOKICH KONCENTRACJACH REE WAŻNE DLA PRZEMYSŁU

Bastnäsynt

Bastnäsynt (ryc. 4A) został odkryty w 1838 roku, nieopodal szwedzkiej miejscowości Riddarhyttan. Nazwa pochodzi od znajdującej się tam kopalni rud żelaza i miedzi – Bastnäs. Znaleźisko zostało opisane przez Wilhelma Hisingera. Trzydzieści pięć lat wcześniej, ten sam szwedzki mineralog wraz z Jönsem Jacobem Berzeliussem, w tym samym miejscu, dokonał odkrycia ceru, należącego do rodziny metali ziem rzadkich. W pracach naukowych piśmiennictwa nazwa minerału ujmowana jest w kilku wersjach: bastnaesynt, bastnasynt, bastnäsynt, bastnazyt, bastnäzynt, bastnezyt. Janeczek i Szełęg (1998) używają formy bastnasynt, a Całus-Moszek i Białeckiej (2012) – bastnazyt, w podręczniku Bolewskiego i Maneckiego (1993) jest stosowana nazwa bastnäsynt.

Minerał ten, zakwalifikowany do gromady węglanów (fluorkowych), wg klasyfikacji Dany oraz Nickela-Strunza, cechuje rzadkość występowania i promieniotwórczość (<http://webmineral.com>). Na światowym rynku jest strategiczną i najważniejszą rudą ziem rzadkich (tab. 2). Ogólny wzór chemiczny dla bastnäsyntu to $\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F}$. Bardzo często w literaturze można napotkać wzór $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$,

ponieważ bastnäsyty kojarzy się z minerałem związanym z dużą zawartością ceru. Wyróżnia się kilka odrębnych minerałów z grupy bastnäsyty, ze względu na jon REE, głównie to: bastnäsyty-(Ce), bastnäsyty-(La), bastnäsyty-(Nd) i bastnäsyty-(Y).

W pełni wykształcone kryształy bastnäsyty najczęściej występują w postaci płytek o heksagonalnym zarysie, rzadziej jako słupy (tab. 3). Bastnäsyty nie tworzy dużych kryształów – przeważnie rzędu milimetrów, maksymalnie do paru centymetrów wzdłuż najdłuższej osi. W rudach ceru osiąga wielkości $\leq 0,2$ mm (Holtstam & Andersson, 2007). W płytkach cienkich wykazuje wysoki relief i słaby pleochroizm (tab. 4).

W skałach magmowych bastnäsyty jest obecny głównie w granitach, sjenitach nefelinowych, pegmatytach oraz karbonatytach, w których występuje najobficiej. Często obserwuje się go w utworach hydrotermalnych. W skałach metamorficznych pojawia się np. w skarnach.

Dzisiejszy rynek ziem rzadkich opiera się na eksploatacji źródeł bogatych w mineralizację bastnäsytowe (około 70% złóż). Dwa największe miejsca wydobycia REE bazują na tym mineralu. Są to Bayan Obo w Chinach i Mountain Pass w USA. W karbonatytowych złożach Mountain Pass typowa ruda zawiera od 10 do 15% bastnäsyty (Long i in., 2010). Na podstawie badań próbek z Bastnäs (Szwecja) stwierdzono, że lantan, cer i neodym są dominującymi pierwiastkami metali ziem rzadkich we wszystkich badanych próbkach tego minerału (tab. 5), razem licząc wagowo nawet do ok. 94–98% (na 100% wag. REO) (Holtstam & Andersson, 2007). Średnia procentowa zawartość REO w bastnäsycie podana przez British Geological Survey (<http://www.mineralsuk.com>) oscyluje wokół

75% wag. Chakmouradian & Wall (2012) donoszą, że zawartości procentowe REO mieszczą się w granicach od 53 do maksymalnie 79% wag. Bastnäsyty jest źródłem głównie lekkich metali ziem rzadkich. Rzadko są spotykane okazy z wyższymi koncentracjami HREE. W takim przypadku ciężkie pierwiastki ziem rzadkich są reprezentowane zazwyczaj przez itr (tab. 6).

Monacyt

Monacyt (ryc. 4B) stanowi grupę minerałów akcesorycznych z grupy fosforanów. Pierwszy raz został zidentyfikowany w latach 80. XIX w. przez Carla Auera von Welsbacha. Nazwa monacytu wywodzi się od greckiego słowa *monazeis*, co znaczy samotny – dlatego że (pozornie) rzadko występuje i był znajdowany najczęściej jako pojedyncze kryształy. Ogólny wzór chemiczny minerału – $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$ – uwzględnia główne pierwiastki ziem rzadkich. Wśród grupy tego minerału, wyróżnia się odmiany monacyt-(Ce), monacyt-(La), itd. – w zależności od przewagi danego komponentu nad pozostałymi. Wysoka promieniotwórczość minerału (znaczna zawartość toru, a niekiedy uranu), stwarza duży problem dla jego ekonomicznego wydobycia, ze względu na kosztowne regulacje dotyczące bezpieczeństwa pracy i metod utylizacji materiałów radioaktywnych (Long i in., 2010). Obok bastnäsyty, monacyt jest jednym z najbardziej pożądanym minerałów pod względem koncentracji REE (tab. 2).

Mimo średniej twardości (5–5,5) i znacznej kruchości, jego szczególną cechą jest wysoka odporność na wietrzenie (tab. 3). Powyższa cecha powoduje, że monacyt często występuje z innymi minerałami ciężkimi w skałach osado-

Tab. 2. Zestawienie podstawowych informacji na temat głównych minerałów REE (na podstawie: mindat.org; webmineral.com; King, 1988; Hedrick i in., 1997; Chang i in., 1998)

Table 2. Summary of basic information on major REE minerals (based on: mindat.org; webmineral.com; King, 1988; Hedrick et al., 1997; Chang et al., 1998)

	BASTNÄSYT <i>Bastnäsite</i>	MONACYT <i>Monazite</i>	KSENOTYM <i>Xenotime</i>	ŁOPARYT <i>Loparite</i>	APATYT <i>Apatite</i>
	Informacje ogólne <i>General information</i>				
Wzór chemiczny <i>Chemical formula</i>	$REE(CO_3)F$ gdzie REE – (Y, La, Ce, Nd)	$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$	(YPO_4)	$(Ce, Na, Ca)_2(Ti, Nb)_2O_6$	$Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$
Odmiany <i>Varieties</i>	bastnäsyty-(Ce) <i>bastnäsite-(Ce)</i> bastnäsyty-(La) <i>bastnäsite-(La)</i> bastnäsyty-(Nd) <i>bastnäsite-(Nd)</i> bastnäsyty-(Y) <i>bastnäsite-(Y)</i>	monacyty-(Ce) <i>monazite-(Ce)</i> monacyty-(La) <i>monazite-(La)</i> monacyty-(Nd) <i>monazite-(Nd)</i> monacyty-(Th) <i>monazite-(Th)</i>	ksenotym-(Yb) <i>xenotime-(Yb)</i>	nioboloparyt <i>nioboloparite</i>	chloroapatyt, fluoroapatyt <i>chlorapatite, fluorapatite</i> hydroksyapatyt <i>hydroxyapatite</i> davisonit <i>davisonite</i> dennisonit <i>dennisonite</i> frankolit <i>frankolite</i> saamit <i>saamite</i>
Cechy szczególne <i>Specific features</i>	główna ruda lekkich pierwiastków ziem rzadkich; najwyższe koncentracje REE <i>the main ore of LREE; the highest concentrations of REE</i>	zawiera koncentracje przeważnie lekkich pierwiastków ziem rzadkich <i>contains concentrates predominantly LREE</i>	zawiera głównie ciężkie pierwiastki ziem rzadkich <i>contains mostly heavy rare earth elements</i>	zawiera koncentracje przeważnie lekkich pierwiastków ziem rzadkich; eksploatowany głównie w Rosji <i>contains concentrates predominantly LREE; exploited mainly in Russia</i>	najbardziej powszechnie występujący minerał ziem rzadkich; niekiedy zawiera koncentracje podwyższonych zawartości ciężkich pierwiastków ziem rzadkich <i>the most commonly occurring REE mineral; in some cases, it can concentrate higher levels of HREE</i>

Tab. 3. Zestawienie właściwości fizycznych głównych minerałów REE (na podstawie: mindat.org; webmineral.com; King, 1988; Hedrick i in., 1997; Chang i in., 1998)**Table 3.** Summary of the physical properties of major REE minerals (based on: mindat.org; webmineral.com; King, 1988; Hedrick et al., 1997; Chang et al., 1998)

	BASTNÄSYT <i>Bastnäsite</i>	MONACYT <i>Monazite</i>	KSENOTYM <i>Xenotime</i>	ŁOPARYT <i>Loparite</i>	APATYT <i>Apatite</i>
Właściwości fizyczne i krystalograficzne <i>Physical and crystallographic features</i>					
Połysk <i>Lustre</i>	szklisty, tłusty <i>vitreous, greasy</i>	szklisty, żywiczny, woskowy <i>vitreous, resinous, waxy</i>	szklisty, żywiczny <i>vitreous, resinous</i>	metaliczny <i>metallic</i>	szklisty, tłusty <i>vitreous, greasy</i>
Przezroczystość <i>Diaphaneity</i>	przezroczysty, półprzezroczysty <i>transparent, translucent</i>	przezroczysty, półprzezroczysty <i>transparent, translucent</i>	nieprzezroczysty, półprzezroczysty <i>opaque, translucent</i>	nieprzezroczysty <i>opaque</i>	przezroczysty, matowy <i>transparent, mat</i>
Kolor <i>Colour</i>	żółty, czerwobrazowy, bezbarwny do jasnożółtego, ceglasty <i>yellow, red-brown, colorless to pale yellow, brick red</i>	żółtawy, czerwobrazowy do brązowego, odcienie zielonkawe, prawie biały, brązowy, żółty, bezbarwny <i>yellowish, reddish-brown to brown, shades of greenish, almost white, brown, yellow, colorless</i>	żółtobrazowy, czerwobrazowy, szarobiały, jasnożółty, żółtozielony lub zielonkawy <i>yellow-brown, red-brown, gray-white, pale yellow, yellow-green or greenish</i>	czarny <i>black</i>	bezbarwny do białego, różnie zabarwiony (zielony, niebieski, różowy, żółty, brązowy, fioletowy, purpurowy) <i>colorless to white, variously colored (green, blue, pink, yellow, brown, violet, purple)</i>
Rysa <i>Streak</i>	biała <i>white</i>	szarobiała <i>grey-white</i>	jasnobrazowa, żółta do czerwonej, biała <i>light brown, yellow to red, white</i>	czerwobrazowa <i>red-brown</i>	biała <i>white</i>
Gęstość <i>Density [g/cm³]</i>	4,95–5,00	4,8–5,5	4,4–5,1	4,77	3,16–3,22
Twardość w skali Mohsa <i>Hardness in Mohs scale</i>	4–4,5	5–5,5	4–5	5,5	5 (wzorcowa) 5 (benchmark)
Spójność <i>Tenacity</i>	kruchy <i>brittle</i>	kruchy <i>brittle</i>	kruchy <i>brittle</i>	kruchy <i>brittle</i>	kruchy <i>brittle</i>
Łupliwość <i>Cleavage</i>	{1011} niedoskonała, {0001} niewyraźna <i>{1011} imperfect, {0001} indistinct</i>	na {100} wyraźna, {010} niewyraźna, również {110} {101} i {011} czasami niewyraźna <i>on {100} distinct, on {010} indistinct, also on {110} {101} and {011} sometimes indistinct</i>	{100} doskonała <i>{100} perfect</i>	{100} niedoskonała <i>{100} imperfect</i>	{0001} niewyraźna, {1010} niewyraźna <i>{0001} indistinct, {1010} indistinct</i>
Przełam <i>Fracture</i>	niewyraźny <i>uneven</i>	nieregularny, niewyraźny, muszłowy <i>irregular, uneven, conchoidal</i>	niewyraźny <i>uneven</i>	niewyraźny <i>uneven</i>	muszłowy <i>conchoidal</i>
Układ krystalograficzny <i>Crystal system</i>	heksagonalny <i>hexagonal</i>	jednoskośny <i>monoclinic</i>	tetragonalny <i>tetragonal</i>	izometryczny <i>isometric</i>	heksagonalny <i>hexagonal</i>
Pokrój <i>Habit</i>	heksagonalne płytki, słupki <i>hexagonal plates, prisms</i>	tabliczki <i>tabular</i>	podłużne słupki <i>slender prisms</i>	kryształy w kształcie sześciątów <i>cube-shaped crystals</i>	kryształy krótkie do długich heksagonalnych słupów, grube tabliczki <i>short to long hexagonal columns, thick plates</i>
Skupienia <i>Morphology</i>	ziarniste <i>granular</i>	ziarniste, luźne ziarna <i>granular, loose grains</i>	ziarniste, rzadziej promieniste <i>granular, rarely radiating</i>	masywne, ziarniste <i>massive, granular</i>	ziarniste, nieforemne <i>granular, irregular</i>

wych, np. z ilmenitem, rutytem, ksenotymem czy cyrkonem, z którym jest zazwyczaj mylony przez podobną barwę. Na odróżnienie cyrkonu od monacytu, pozwalają metody luminescencyjne: cyrkon jest minerałem termoluminescencyjnym oraz fluorescencyjnym (w przeciwieństwie do monacytu), wykazującym barwy żółte, zielone lub pomarańczowe w wyniku promieniowania UV. Oba mine-

rały wykazują katodoluminescencję, przy czym monacyt odznacza się matowobrazowymi, a cyrkon niebieskawymi i żółtawymi barwami. Od ksenotymu różni się ilością osi optycznych (tab. 4).

Monacyt najczęściej występuje jako minerał akcesoryczny w granitach biotytowych, sjenitowych i granitowych pegmatytach, żyłach kwarcowych, karbonatytach

Tab. 4. Zestawienie właściwości optycznych głównych minerałów REE (na podstawie: mindat.org; webmineral.com; King, 1988; Hedrick i in., 1997; Chang i in., 1998)**Table 4.** Summary of the optical properties of major REE minerals (based on: mindat.org; webmineral.com; King, 1988; Hedrick et al., 1997; Chang et al., 1998)

	BASTNÄSYT <i>Bastnäsite</i>	MONACYT <i>Monazite</i>	KSENOTYM <i>Xenotime</i>	ŁOPARYT <i>Loparite</i>	APATYT <i>Apatite</i>
	Właściwości optyczne <i>Optical properties</i>				
Charakter optyczny <i>Optical character</i>	jednoosiowy (+) <i>uniaxial</i>	dwuosiowy (+) <i>biaxial</i>	jednoosiowy (+) <i>uniaxial</i>	izotropowy <i>isotropic</i>	jednoosiowy (+) <i>uniaxial</i>
Relief <i>Relief</i>	wysoki (1,717–1,722) <i>high</i>	wysoki (1,722–1,793) <i>high</i>	b. wysoki (1,816–1,827) <i>very high</i>	b. wysoki (2,26–2,38) <i>very high</i>	średni (1,624–1,665) <i>medium</i>
Dwójłomność <i>Birefringence</i>	0,101	0,047–0,067	0,096	–	0,001–0,007
Pleochroizm <i>Pleochroism</i>	słaby <i>weak</i>	bardzo słaby <i>very weak</i>	słaby <i>weak</i>	–	słaby do średniego, różnokolorowy <i>weak to moderate,</i> <i>multicolour</i>

oraz czarnokitach. W skałach metamorficznych często pojawia się w migmatytach i gnejsach (Rapp & Watson, 1986). Jednak najbardziej powszechnym źródłem monacytu pod względem wydobycia REE są okruchowe skały osadowe. Przeważnie są to piaski rzek i plaż, rzadziej osady drobniejszych frakcji, pochodzące z wietrzenia skał magmowych bądź metamorficznych.

Monacyt jest jednym z najbardziej powszechnych i strategicznych surowców zawierających REE (głównie LREE). Jest on również atrakcyjny na rynku ze względu na

wysokie zawartości toru, przeważnie między 1 a 27% ThO₂ (Mariano & Mariano, 2012). W przypadku pierwiastków ziem rzadkich, monacyt cechuje się szczególnie dużą zawartością lantanu i ceru, których zawartość na 100% REE wynosi niekiedy nawet do 80%. Przykładowo monacyt z Green Cove Springs (USA) koncentruje ponad 60% tlenków ceru i lantanu (tab. 5). Minerale z grupy monacytu znajdują się w złożach rozsypanych, zawierają znaczne ilości HREE w stosunku do złóż typu Bayan Obo czy Mountain Pass (zdominowanych przez LREE) (Castor &

Tab. 5. Procentowy udział danych pierwiastków ziem rzadkich w stosunku do sumy wszystkich pierwiastków ziem rzadkich w danym mineralu; w rzeczywistości całościowe koncentracje REE są różne w zależności od odsłonięcia (na podstawie: Holtstam & Andersson, 2007; http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/myb1-2010-raree.pdf; <http://ga.gov.au>)**Table 5.** Percentage of rare earth elements with respect to the sum of all rare earth elements in a given minerals; the overall REE concentrations differ depending on exposure (based on: Holtstam & Andersson, 2007; http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/myb1-2010-raree.pdf; <http://ga.gov.au>)

	BASTNÄSYT <i>Bastnäsite</i>	MONACYT <i>Monazite</i>	KSENOTYM <i>Xenotime</i>	ŁOPARYT <i>Loparite</i>	APATYT <i>Apatite</i>
Pierwiastek <i>Element</i>	Bastnäs (Szwecja) <i>(Sweden)</i>	Green Cove Springs (USA) <i>(USA)</i>	Lahat. Perak (Malezja) <i>(Malaysia)</i>	Revda (Rosja) <i>(Russia)</i>	Nolan's Bore (Australia) <i>(Australia)</i>
La	46,87	17,5	1,24	25	19,51
Ce	42,37	43,7	3,13	50,5	47,77
Pr	2,42	5	0,5	5	5,98
Nd	7,52	17,5	1,6	15	20,55
Sm	0,38	4,9	1,1	0,7	2,45
Eu	–	0,16	–	0,09	0,45
Gd	0,17	6,6	3,5	0,6	1,15
Tb	0,01	0,26	0,9	0	0,11
Dy	0,07	0,9	8,3	0,6	0,34
Ho	–	0,11	2	0,7	0,05
Er	0,10	–	6,4	0,8	0,11
Tm	–	–	1,1	0,1	0,01
Yb	–	0,21	6,8	0,2	0,06
Lu	–	–	1	0,15	0,01
Y	0,10	3,2	61	1,3	1,45

Tab. 6. Składy chemiczne w % wag. opisywanych minerałów. Na podstawie danych zawartych: ¹⁾Guastoni i in., 2009, ^{2 i 3)}Wall i in., 2008, ⁴⁾Chakhmouradian i in., 1999, ⁵⁾Rønsbo, 2008)**Table 6.** Summary of chemical compositions (in weight %) of the described minerals. Based on information presented by: ¹⁾Guastoni et al., 2009, ^{2 and 3)}Wall et al., 2008, ⁴⁾Chakhmouradian et al., 1999, ⁵⁾Rønsbo, 2008

	BASTNÄSYT¹⁾ <i>Bastnäsite</i> Mount Malosa (Malawi) (Malawi)	MONACYT²⁾ <i>Monazite</i> Lofdal (Namibia) (Namibia)	KSENOTYM³⁾ <i>Xenotime</i> Lofdal (Namibia) (Namibia)	LOPARYT⁴⁾ <i>Loparite</i> Burpala (Rosja) (Russia)	APATYT⁵⁾ <i>Apatite</i> Ilímaussaq (Grenlandia) (Greenland)
P ₂ O ₅	–	30,71	35,19	–	29,62
SiO ₂	–	0,4	–	–	6,67
Na ₂ O	–	–	–	7,95	0,15
SrO	–	–	–	2,28	–
TiO ₂	–	–	–	42,9	–
FeO	–	0,06	–	–	–
Fe ₂ O ₃	–	–	–	0,21	–
CaO	0,12	–	–	1,42	43,64
PbO	–	–	0,26	–	–
CO ₂	21,09	–	–	–	–
F	6,96	–	–	0,09	4,3
H ₂ O	0,8	–	–	–	–
La ₂ O ₃	19,41	14,54	–	12,61	3,17
Ce ₂ O ₃	36,19	29,74	0,04	20,77	7,27
Pr ₂ O ₃	3,47	3,32	–	1,44	0,82
Nd ₂ O ₃	9,17	14,27	–	3,67	3,48
Pm ₂ O ₃	–	–	–	–	–
Sm ₂ O ₃	1,92	4,05	0,73	0,18	0,61
Eu ₂ O ₃	–	0,75	0,31	–	–
Gd ₂ O ₃	–	1,69	4,07	–	–
Tb ₂ O ₃	–	0,06	0,79	–	–
Dy ₂ O ₃	–	0,06	5,77	–	0,27
Ho ₂ O ₃	–	–	1,31	–	–
Er ₂ O ₃	–	–	2,71	–	–
Tm ₂ O ₃	–	–	–	–	–
Yb ₂ O ₃	–	–	1,36	–	–
Lu ₂ O ₃	–	–	0,19	–	–
Y ₂ O ₃	0,57	0,14	47,51	–	1,03
Nb ₂ O ₅	–	–	–	3,49	–
ThO ₂	–	0,84	0,07	3,82	–
UO ₂	–	–	–	0,34	–
Suma (Total)	99,7	100,63	100,31	101,17	101,03

Hedrick, 2006). Z ciężkich pierwiastków REE, monacyt jest wzbogacony zwłaszcza w gadolin i itr, przy czym wykazuje ujemną anomalię w stosunku do erbu (Draganits & Nagy, 1999). Według raportów USGS (*U.S. Geological Survey*) zapotrzebowanie na monacyt ma stopniowo wzrastać, ze względu na duże zasoby i możliwość odzyskiwania go jako taniego „produktu ubocznego”, przy eksploatacji innych rud metali, a także z powodu wysokiej koncentracji metali ziem rzadkich. Przybliżona zawartość tlenków pierwiastków ziem rzadkich w monacycie oscyluje wokół 65% wag. REO (Walters i in., 2011). USGS podaje, że monacyty zawierają zazwyczaj 60–62% wag. REO. Natomiast Moldoveanu i Papangelakis (2012) informują

o koncentracjach 55–65% wag. REO. Według Chakhmouradiana i Wall (2012) monacyt oprócz REO (38–71%), koncentruje do 27% wag. ThO₂ i do 0,8% wag. UO₂.

Ksenotym

Ksenotym (ryc. 5A) został odkryty w 1832 roku w Vest-Agder (Norwegia) i opisany przez François Sulpice Beudanta. Nazwa minerału składa się z dwóch wyrazów pochodzących z greki: *xenos* – obcy (ponieważ początkowo itr potraktowano jako inny, nowy pierwiastek) oraz *timē* – cześć, honor. Bardzo często jest mylony z cyrkonem ze względu na kształt kryształów (Long i in., 2010). Podob-



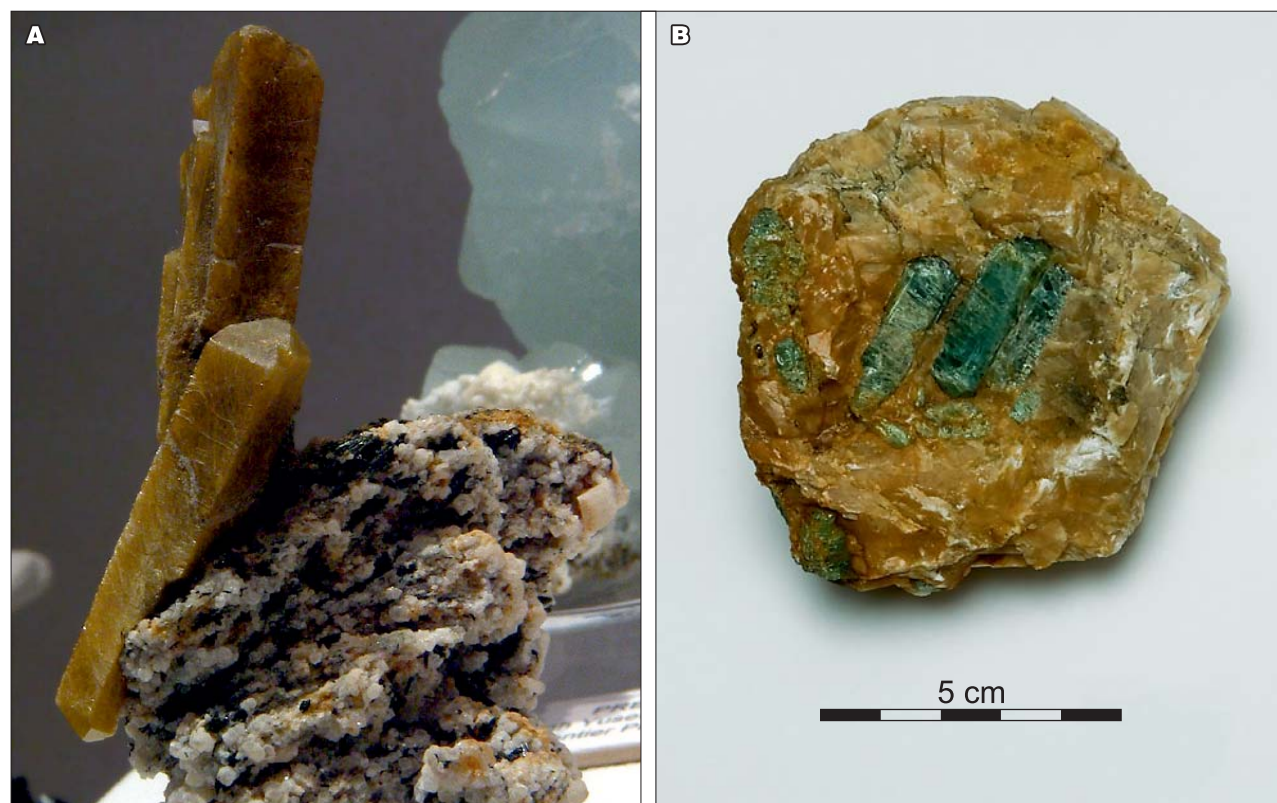
Ryc. 4. Przykłady minerałów zawierających ziemie rzadkie: **A.** Bastnäsyty wraz z allanitem i dolomitom; Trimouns, Ariège, Francja (zdjęcie udostępnione dzięki uprzejmości Frédéric Hède, <http://www.alpinismeetmineraux.com>), **B.** Monacyt – Plan du Lac, Isère, Francja (zdjęcie udostępnione dzięki uprzejmości Frédéric Hède, <http://www.alpinismeetmineraux.com>)

Fig. 4. Examples of REE minerals: **A.** Bastnäsite with allanite and dolomite; Trimouns, Ariège, France (photo courtesy of Frédéric Hède, <http://www.alpinismeetmineraux.com>), **B.** Monazite – Plan du Lac, Isère, France (photo courtesy of Frédéric Hède, <http://www.alpinismeetmineraux.com>)

nie jak monacyt, ksenotym należy do grupy fosforanów i jest minerałem akcesorycznym skał magmowych.

Minerał ten jest kojarzony głównie z dużą zawartością itru, stąd bardzo często funkcjonuje nazwa z dopełnieniem – (Y). Powszechna formuła chemiczna (YPO_4) uwzględnia jedynie itr. Inne pierwiastki niekiedy zawarte we wzorze to: Th, U, REE oraz Zr, stąd np. Chakhmouradian i Wall (2012)

podkreślają we wzorze $(REE, Zr)(P, Si)O_4$ udział pozostałych pierwiastków ziem rzadkich, w kontraście do itru. Podobnie jak w przypadku monacytu, z którym bardzo często występuje, zawartości wcześniej wymienionych pierwiastków (szczególnie toru i uranu) stwarzają problemy związane z bezpieczną eksploatacją, przerabianiem i ekonomicznym użyciem tego minerału.



Ryc. 5. Przykłady minerałów zawierających ziemie rzadkie: **A.** Ksenotym; Zagi, Pakistan (zdjęcie udostępnione dzięki uprzejmości Frédéric Hède, <http://www.alpinismeetmineraux.com>), **B.** Apatyt (zielone kryształy) pochodzący z Bajkału (własność P. Rój, fot. M. Nowak)

Fig. 5. Examples of REE minerals: **A.** Xenotime; Zagi, Pakistan (photo courtesy of Frédéric Hède, <http://www.alpinismeetmineraux.com>), **B.** Apatites (green crystals) from Lake Baikal (from the collection of P. Rój, photo by M. Nowak)

Ksenotym występuje w postaci podłużnych słupków, w ziarnistych bądź rzadziej w promienistych skupieniach (np. jak antymonit). Podobnie jak monacyt wykazuje podobieństwo wizualne z cyrkonem, głównie ze względu na pokrój kryształów, który wynika przede wszystkim z tetragonalnego układu krystalograficznego obu minerałów (tab. 3). Również barwa utrudnia odróżnianie ksenotymu od cyrkonu, ponieważ bywa on żółtobrazowy, czerwonobrazowy, szarobiaławy, jasnożółty, a także żółtozielony lub zielonkawy. W katodoluminescencji może wykazywać żółtą barwę. Charakteryzuje się również wysokim reliefem (tab. 4).

Występuje zarówno w kwaśnych, jak i zasadowych skałach magmowych oraz bardzo często w skałach, które są wynikiem procesów pomagmowych – w pegmatytach. W skałach metamorficznych jest obecny w gnejsach. Bardzo charakterystyczny jest dla klastycznych skał osadowych, gdzie często tworzy ciemne warstewki wraz z innymi minerałami odpornymi na procesy wietrzeniowe.

Wśród minerałów REE, ksenotym jest uznawany za zawierający największe koncentracje HREE. Oprócz Y, z ciężkich pierwiastków ziem rzadkich koncentruje głównie Dy, Er i Ho (Thompson i in., 2011), a także Gd (tab. 5). Ksenotym zawiera zazwyczaj od 43 do max. 65% wag. REO, oraz do 8,4% wag. ThO₂ i 5,8% wag. UO₂ (Chakhmouradian & Wall, 2012). British Geological Survey uściśla liczby i podaje w przybliżeniu 61% wag. REO. Uwzględniając wszystkie ziemie rzadkie, Y₂O₃ stanowi przeważnie >60% REO, resztę stanowią pozostałe HREE i w mniejszej ilości tlenki samaru i europu. Np. ksenotym z żył karbonatytowych Lofdal w Namibii zawiera (na 100% wag. REO; tab. 6) ok. 6% Gd₂O₃, 1,2% Tb₂O₃, 9% Dy₂O₃, 2% Ho₂O₃, 4% Er₂O₃, 2% Yb₂O₃ i ok. 73 % Y₂O₃ (Wall i in., 2008). Oprócz wystąpień ksenotymu o magmowej genezie, minerał ten jest bardzo często spotykany w skałach osadowych wraz z innymi minerałami ciężkimi, takimi jak cyrkon, rutyl, ilmenit czy wcześniej wspomniany monacyt (głównie w złożach osadowych *mineral sands*, np. wzdłuż wybrzeży Australii). Tym co czyni ksenotym bardziej atrakcyjnym w porównaniu z resztą minerałów ziem rzadkich, jednocześnie podnosząc jego rangę i cenę, jest przeważający udział MREE i HREE. Na wzrost zainteresowania eksploatacją ksenotymu miała szczególnie wpływ skokowa zmiana ceny tlenku itru z 4 USD/kg w 2005 roku do 180 USD/kg w 2011 roku (Ecclestone, 2012).

Loparyt

Łoparyt po raz pierwszy został rozpoznany przez Wilhelma Ramsaya w 1890 roku w sjenitach kompleksu alkalicznego Łowoziero (Półwysep Kolski). „Z początku został pokrótce opisany jako nowy minerał nr 1 – wykazujący podobieństwo do perowskitu” (Burns i in., 2000). Nazwę łoparyt (ros. *Loparit* – łoparyt) zawdzięcza mieszkańcom Półwyspu Kolskiego – Lapończykom.

W mineralogii często stosuje się nazwę łoparyt-(Ce). Zakwalifikowany do grupy tlenków, minerał ten pełni funkcję akcesoryczną w przypadku większości skał, w których występuje. Należy do grupy perowskitu. Ogólna formuła chemiczna dla łoparytu jest następująca: (Ce,Na,Ca)₂(Ti,Nb)₂O₆, we wzorze empirycznym (Na_{0,6}Ce_{0,2}La_{0,1}Ca_{0,1}Ti_{0,8}Nb_{0,2}O₃) może jednak zostać uwzględniony również udział lantanu (<http://webmineral.com>). W dużych koncentracjach

łoparyt obserwuje się tylko w kilku rejonach na świecie. Mimo że jego obecność stwierdzono w licznych lokalizacjach i w różnych typach genetycznych skał, to nagromadzenia minerału są zazwyczaj znacznie mniejsze w porównaniu z innymi minerałami ziem rzadkich. Tak jak bastnäsyty, uchodzi on za minerał emitujący silne promieniowanie – głównie ze względu na zawartość toru i uranu.

Jedną z jego najbardziej rozpoznawalnych cech (tab. 3) jest kostkowy pokrój kryształów, przerastających się wzajemnie wzdłuż płaszczyzny {111}. Rozmiary kryształów łoparytu osiągają przeważnie wielkości rzędu kilku milimetrów, ale zdarzają się od tego odstępstwa (niekiedy nawet do kilku cm). Łoparyty z Chibin w Rosji (Płw. Kolski) nie przekraczają wielkości 3–4 mm (Chakhmouradian & Mitchell, 1998). Minerał ten jest optycznie izotropowy (tab. 4).

Łoparyt jest związany przede wszystkim z żyłami pegmatytowymi, występującymi w obrębie peralkalicznych skał magmowych (głównie sjenitów nefelinowych). Łoparyt z Chibin występuje w sjenitach nefelinowych facji pegmatytowej (Chakhmouradian & Mitchell, 1998). W rejonie Półwyspu Kolskiego minerał ten występuje również w ijolitach, chibinitach (typ sjenitu nefelinowego), risczorrytach i fojaitach – skałach sjenitowych zawierających skaleniowce (Chakhmouradian & Mitchell, 1998). Portal webmineral.com informuje, że występuje on również w karbonatytach, gdzie zastępuje perowskit.

Jest on uznawany za jeden z najważniejszych minerałów zawierających REE i kojarzony głównie z cerem, m.in. dlatego w niektórych publikacjach figuruje jako łoparyt-(Ce). Niekiedy w badanych próbkach cer przekracza 50% wszystkich REE. Głównymi metalami rzadkimi dostarczonymi przez łoparyt są LREE (gdzie LREE: Ce>La>Nd>Pr>Sm) ze wskazaniem na lantan i cer (tab. 5). Ponadto zawiera znacznie większe ilości HREE niż np. bastnäsyty, jednak nie na tyle duże, by był w poważnym stopniu brany pod uwagę jako ich ruda. Według Waltersa i in. (2011) przybliżona zawartość tlenków REE w łoparycie wynosi 30%. Główne rudy zawierają od 2 do 3% łoparytu (Hedrick i in., 1997). Chakhmouradian i Wall (2012) podają, że maksymalna zawartość oscyluje wokół 38% wag. REO. W Burpala (Rosja) łoparyty zawierają nawet do 40,97% wag. REO (Chakhmouradian i in., 1999). Przykładowy skład chemiczny łoparytu z Burpala został przedstawiony w tabeli 6.

Apatyt

Apatyt (ryc. 5B) stanowi grupę minerałów akcesorycznych z grupy fosforanów, występujący dość powszechnie w skałach górnej części litosfery i na jej powierzchni. Mimo że był znany dużo wcześniej, pierwszy raz został opisany dopiero w 1786 roku przez słynnego geologa Abrahama Gottloba Wernera. Nazwę zawdzięcza greckiemu słowu apatē – oszukiwać, zwodzić, ludzić, ze względu na podobieństwo i częste pomyłki z ametystem, berylem i turmalinem.

Apatyty krystalizują w układzie heksagonalnym, w postaci heksagonalnych słupów różnej wielkości, bądź rzadziej jako grube tabliczki (tab. 3), a ich najbardziej znanym przedstawicielem jest fluoroapatyt. Apatyt jako minerał wskaźnikowy, dzięki swej pospolitości umieszczony w skali Mohsa, wyznacza twardość 5 i zostawia białą rysę. Ze

względem na swoją różnorodność, bywa niekiedy mylony z innymi minerałami, np. elbaitem. Najczęściej można go spotkać jako kryształ bezbarwny do białego, zielony, niebieski, różowy, żółty, brązowy, fioletowy lub purpurowy. Przy czym jego barwa zależy od składu chemicznego i domieszek, np. Sr, F, Cl, Mn oraz REE. W świetle przechodzącym spolaryzowanym wykazuje szare barwy interferencyjne (niska dwójłomność, barwy pierwszego rzędu) (tab. 4).

Fluoroapatyt i ogólnie apatyty występują akcesorycznie w większości skał magmowych, szczególnie w pegmatytach granitoidowych, a także sjenitach, bazaltach, lamproitach, piroksenitach, dacytach i karbonatytach (Chang i in., 1998). W skałach metamorficznych są one charakterystyczne dla skał metamorfizmu kontaktowego i regionalnego (np. granulity, łupki, serpentynity, amfibolity) (Chang i in., 1998). W skałach osadowych są obecne w dolomitach, skałach okruchowych oraz biogenicznych. Występują również jako minerały akcesoryczne w achondrytach i chondrytach.

Apatyty są jednymi z minerałów akcesorycznych zarówno zasadowych, jak i kwaśnych skał magmowych. Dostatecznie wapń podstawiany jest przez m.in. Sr, Mn, Na i właśnie REE (tab. 5). Przedstawiciele grupy apatytów zawierają przeważnie Ce oraz La, Nd, Th i Y. Zawartość REE w apatytach skał magmowych szacuje się zwykle na 0,1–1%, niekiedy nawet 5%. Według badań nad fluoroapatytami, pochodzącymi z potencjalnego złoża pierwiastków ziem rzadkich – Ilímaussaq (Grenlandia), większość z nich zawiera znaczące ilości REE, zazwyczaj kilkanaście procent (tab. 6). Zawartość REO w apatytach z kompleksu alkalicznego Ilímaussaq (skały typu sjenitu nefelinowego) może przekraczać 20%, a nawet dochodzić do około 29,69% wag. (Rønso, 2008).

Inne ważne minerały ziem rzadkich

Oprócz przedstawionych wyżej przykładów istnieje szereg innych minerałów równie ważnych pod względem koncentracji REE, często występujących w asocjacji z wyżej wspomnianymi. Są to m.in. [% wag. REO]:

– parisyt $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ – 61%, zawiera również tor i uran, często występuje jako wrostki w innych minerałach REE;

– gadolinit $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ – 60%, szczególnie zasobny w itr;

– fergusonit $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})\text{NbO}_4$ – 53%, bogaty w HREE, zawiera również znaczne ilości toru i uranu;

– synchisyt $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)_2\text{F}$ – 51%, ponadto koncentruje tor;

– allanit $(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$ – 38%, minerał z grupy epidotu, koncentruje zarówno lekkie, jak i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich. Ciekawostką jest, że bardzo często, występując z minerałami wzbogaconymi w LREE, koncentruje podwyższone ilości HREE.

Podane wyżej dane odnoszą się do średnich zawartości według British Geological Survey (<http://www.mineralsuk.com>). Minerały te są również istotne ze względu na koncentracje REE i występowanie, nie pełnią jednak tak ważnej roli na rynku. Nie są uznawane za rudy REE, ponieważ nie występują tak często jak bastnäsynt, monacyt, ksenotym, apatyt czy łoparyt. Niemniej jednak, jako minerały towarzyszące w niektórych złożach, są istotnym komponentem w eksploatacji pierwiastków ziem rzadkich.

WYSTĘPOWANIE MINERAŁÓW REE

Minerałów ziem rzadkich nie charakteryzuje wyjątkowa, ściśle określona geneza. Występują one w wielu różnorodnych skałach pochodzenia magmowego, metamorficznego i osadowego. Złoża minerałów REE dzieli się na główne oraz wtórne (ryc. 6). Pierwszy typ złóż jest związany z procesami magmowymi i hydrotermalnymi, drugi z procesami sedymentacyjnymi i wietrzeniem skał bogatych w REE (Walters i in., 2011).

Zdecydowana większość ośrodków wydobywczych (w tym główne kopalnie) jest skupiona w obrębie kompleksów karbonatytowych: Bayan Obo (Chiny), Mountain Pass (USA); alkalicznych, m.in. Chibiny i Łowoziero (Rosja), Nechalacho (Kanada), oraz kompleksach hydrotermalnych, takich jak Nolan's Bore (Australia) (ryc. 7). Rzadziej są spotykane strefy związane ze złożami metali, np. Fe, Au, Cu. Bardzo często są to miejsca o dość skomplikowanej budowie geologicznej, do ukształtowania której przyczyniło się kilka procesów, na ogół kilka epizodów intruzywnych. Skałami najczęściej gromadzącymi minerały ziem rzadkich są karbonatyty, sjenity (głównie nefelinowe) oraz granity prawie wyłącznie alkaliczne (ryc. 8), którym towarzyszą pegmatyty, żyły kwarcowe, fluorytowe, strefy zbrekcyjne i skarny, również wzbogacone w REE (Walters i in., 2011).

Skały osadowe zawierające minerały ziem rzadkich są przeważnie związane z akumulacją minerałów ciężkich, odpornych na wietrzenie, takich jak np. monacyt czy ksenotym. Miejscami nagromadzenia minerałów REE są złoża rozsypiskowe (ang. *placer deposits*) występujące w osadach aluwialnych lub osadach wybrzeży morskich, akumulujące minerały ciężkie i cechujące się ciemną barwą. Przykładem takich osadów mogą być piaski monacytowe, znane choćby z wybrzeży Brazylii czy Indii. Osady te występują przeważnie w obrębie Oceanu Spokojnego (głównie u wybrzeży Malezji, Wietnamu i Australii). Wydobywaniem złóż okruchowych szczególnie zajmują się Australia i Malezja.

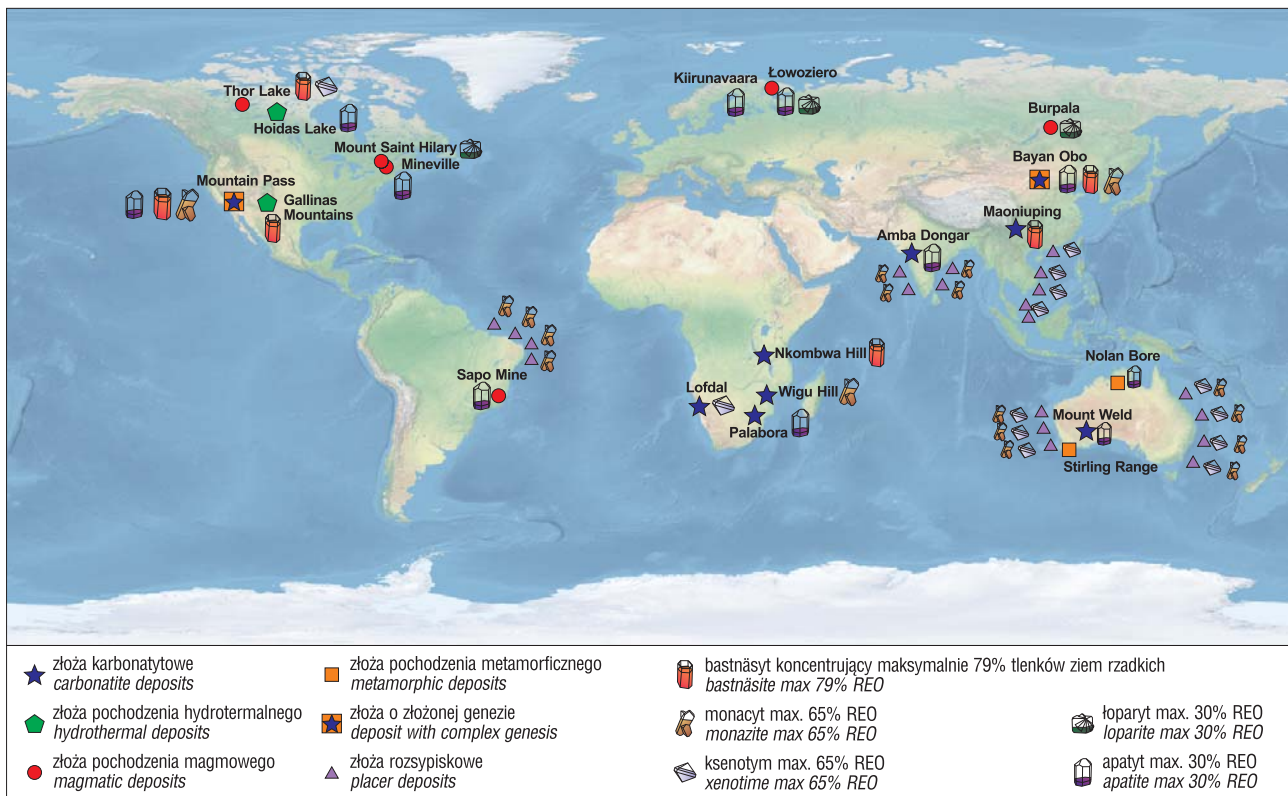
PRZYSZŁE I OBECNE WYDOBYCIE MINERAŁÓW PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH

Wzmożone zapotrzebowanie na ziemie rzadkie w ostatnich kilku latach wzbudziło niezwykłą aktywność w poszukiwaniu nowych złóż, szczególnie w Ameryce Północnej i Australii. Bazując na informacjach z sierpnia 2012 r., trwa 441 różnych projektów poszukiwawczych, prowadzonych przez 269 różnych kompanii w 37 krajach (poza Chinami) (Hatch, 2012). Nieto i Iannuzzi (2012) przygotowali nawet pięć scenariuszy możliwego zapotrzebowania REE na przyszłe lata dla Stanów Zjednoczonych. W 1989 r. światowa roczna produkcja REO wynosiła 50 000 t. Według prognoz światowa roczna produkcja bez Chin w 2015 r. ma wynosić około 170 000 t (Jordens i in., 2013). Należy jednocześnie podkreślić, że Chiny kontrolują ponad 90% zasobów światowych.

Przodującym i największym miejscem eksploatacji ziem rzadkich na świecie jest chińskie Bayan Obo (bastnäsynt, apatyt). Za drugą co do wielkości kopalnię można uznać Mountain Pass w Kalifornii (bastnäsynt, monacyt, apatyt). Innymi pomniejszymi miejscami wydobycia są



Ryc. 6. Podział złóż pierwiastków ziem rzadkich pod względem genezy (na podstawie Chakhmouradian & Walla, 2012; zmienione)
 Fig. 6. Genetic distribution of REE minerals (based on Chakhmouradian & Wall, 2012; modified)

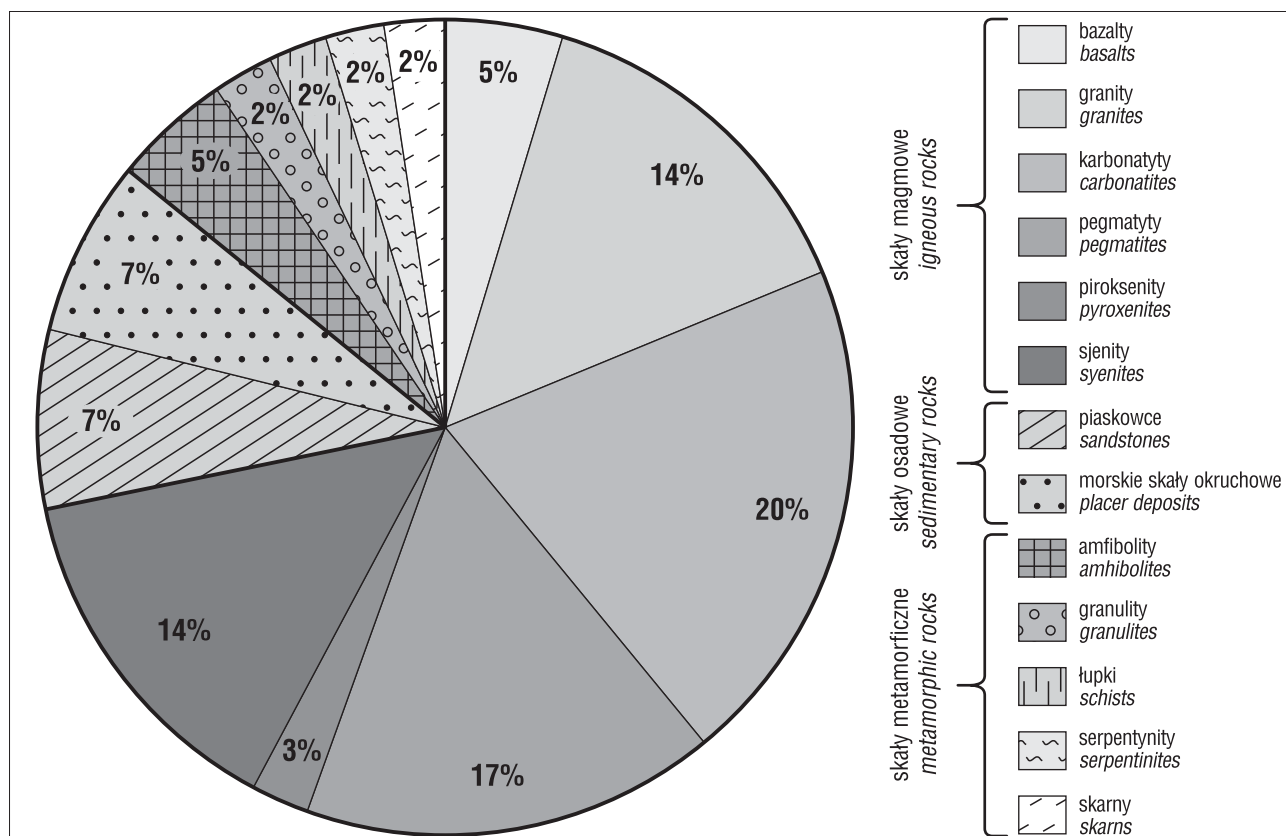


Ryc. 7. Rozmieszczenie złóż i wystąpień minerałów ziem rzadkich na świecie (mapka wykonana na podstawie danych zebranych z <http://www.usgs.gov>, <http://www.mindat.org>)

Fig. 7. Distribution of REE minerals in world deposits (map based on data from <http://www.usgs.gov> and <http://www.mindat.org>)

Półwysep Kola – Rosja (apatyt, łoparyt), Maoniuping – Chiny (bastnäsyty), Nolans’ Bore – Australia (apatyt). Przewaga chińskiego giganta tworzy jednak zbyt duży kontrast na tle reszty ośrodków (ryc. 9).

Dzisiejszy rynek światowy jest szczególnie nastawiony na poszukiwanie efektywnych substytutów. Każda gospodarka stara się unikać sytuacji uzależnienia od złóż innego kraju. Dlatego główni potentaci wydobycia pierwiastków



Ryc. 8. Procentowy udział różnych rodzajów skał w stosunku do wszystkich skał zawierających minerały ziem rzadkich (dane zebrane z pracy Bolewskiego & Maneckiego, 1993 oraz <http://www.mindat.org>, <http://webmineral.com>)

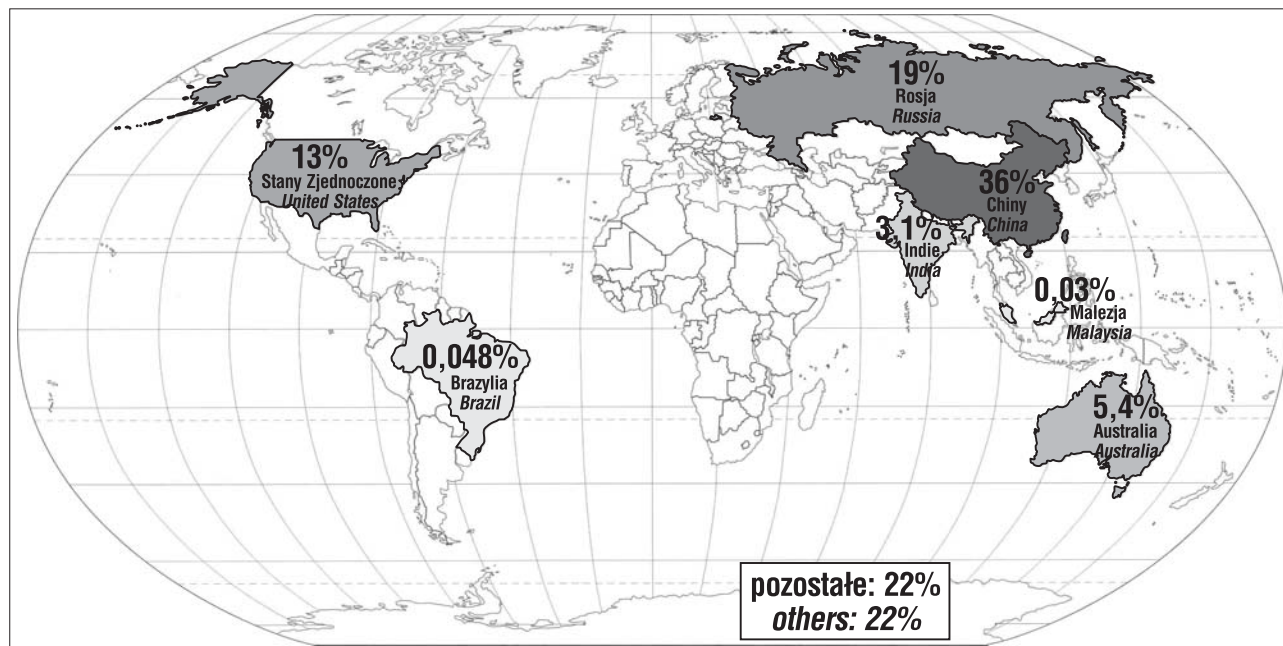
Fig. 8. Percentage of various rock types in relation to all rocks containing rare earth minerals (data collected from: Bolewski & Manecki 1993, <http://www.mindat.org>, <http://webmineral.com>)

ziem rzadkich dążą do zniwelowania przewagi Chin na rynku.

Odrębnym źródłem metali ziem rzadkich mogą być:

1. Osady drobnoziarniste, które nagromadziły się wskutek intensywnego wietrzenia skał granitowych i żył-

wych, posiadające zdolności adsorpcyjne jonów (ang. *ion adsorption clays*). Jest to spowodowane dużym udziałem glinokrzemianowych minerałów ilastych (kaolinit, illit, smektyt), które adsorbują na swojej powierzchni tlenki pierwiastków ziem rzadkich. Oszacowano, że osady te



Ryc. 9. Procentowy udział zasobów wybranych państw w stosunku do światowych zasobów REE (na podstawie danych pochodzących z <http://www.usgs.gov>)

Fig. 9. Percentage of the resources of some countries in the world's REE resources (data from <http://www.usgs.gov>)

koncentrują około 0,05–0,2% wag. REO (Moldoveanu & Papangelakis, 2012). Szczególnie przywiązuje się uwagę do tego typu złóż ze względu na duży udział HREE. Osady te występują w postaci zwietrzelin laterytowych i są najbardziej znane z obszaru południowych Chin (Moldoveanu & Papangelakis, 2012);

2. Recykling odpadów przemysłu elektronicznego zawierających REE, których utylizacja na dzień dzisiejszy wynosi mniej niż 1% (Remeur, 2012). Recyklingiem REE jest wyjątkowo zainteresowany rząd japoński, który w wyniku innowacyjności i uzależnienia od dostaw z Chin, inwestuje w projekty mające na celu zwiększenie dostaw ziem rzadkich właśnie z tego sektora (Walters i in., 2011). Parlament Europejski w 2011 r. w dokumencie na temat strategii materiałów rzadkich dla Europy (*An effective raw materials strategy for Europe*) podkreślił znaczenie recyklingu REE oraz wspierania wszelakich projektów i badań za tym idących (Remeur, 2012). Również Stany Zjednoczone wskazują rangę tego źródła jako alternatywy wobec importu z Chin. Ponowne użycie REE z urządzeń (zawierających w głównej mierze trwałe magnesy i kompresory) jest tematem ciągłych dyskusji.

W Polsce ziemie rzadkie na razie nie odgrywają istotnej roli, jednak ze względu na coraz większą uwagę poświęcaną im przez Parlament Europejski, ciągle podkreśla się ich przyszłościową rangę, głównie przy postępie technologicznym oraz konieczności zredukowania emisji związków węgla.

Głównymi korporacjami zajmującymi się eksploatacją i odzyskiwaniem ziem rzadkich są LYNAS (Australia, Malezja), MOLYCORP (Chiny, Estonia, USA), AVALON RARE METALS (Kanada, USA). W Polsce złoża ziem rzadkich występują w kopalni Dolnośląskich Surowców Skalnych (DSS) S.A w Piławie Górnej oraz w rdzeniach pochodzących z karbonatowego masywu Tajna (głównie burbankit, a także parisyt, synchisyt, bastnäsyty, ankylyt, mniej liczne minerały grupy apatyty oraz najrzadszy łoparyt) zlokalizowanego w NE części Polski (Osika, 1980; Ryka, 1992).

W Piławie Górnej (blok przedsudecki) minerały REE zostały rozpoznane w systemie żył pegmatytowych występujących w amfibolitach, gnejsach i migmatytach. W kopalni DSS występują rzadko spotykane minerały zawierające koncentracje głównie itru: cheralit, euxenit-(Y), fergusonit-(Y), fersmit, gadolinit-(Y), hingganit-(Y), polikraz-(Y), keiviit-(Y), ksenotym-(Y), samarskit-(Y) oraz inne: allanit, fluoroapatyt, hingganit-(Ce) i monacyt (Szuszkiewicz i in., 2013). Złoża w kamieniołomie w Piławie Górnej są jednak zbyt małe i obecnie nieopłacalne do wykorzystywania przemysłowego.

W przypadku masywu Tajna ziemie rzadkie zostały stwierdzone w niektórych spośród 11 wykonanych otworów i występują głęboko pod powierzchnią ziemi (Ryka, 1992). Dokonano nawet próby obliczenia kubatury złoża oraz estymacji zawartości tlenków ziem rzadkich (Ryka, *op. cit.*).

Ponadto, monacyt występuje w pegmatytach, które były eksploatowane w celu pozyskiwania skalenia potasowego w Szklarskiej Porębie (towarzyszą mu ksenotym, cyrkon, fergusonit i gadolinit) (Bolewski & Manecki, 1993). Bastnäsyty-(Ce) oraz synchisyty-(Ce) zostały rozpo-

znane w pegmatycie i hydrotermalnie przeobrażonym granicie masywu Strzegom-Sobótka (Janeczek & Szełęg, 1998). Rozważa się odzyskiwanie ziem rzadkich z odpadów fosfogipsów, popiołów elektrowniowych oraz z pyłów pozostałych po spalaniu węgla kamiennego (Catus-Moszek & Białecka, 2012).

Warto wspomnieć, że prowadzi się poszukiwania również poza granicami Polski – spółka DSS do połowy 2013 r. poszukiwała ziem rzadkich w Mongolii w rejonie Darnogobi (<http://www.rynekinfrastruktury.pl/artukul/index/art/24090/id/91>). Współpracując z mongolską firmą BOSO-OZUUZAI LLC, zajmowała się badaniami geologicznymi z wizją na przekształcenie koncesji z poszukiwawczej na wydobywczą.

W ciągu najbliższych lat, ze względu na dużą ilość projektów poszukiwawczych zarówno na terenie Polski, jak i poza nią, zainteresowanie tym tematem z pewnością wzrośnie.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Bezpośrednim źródłem pierwiastków ziem rzadkich są minerały, które koncentrują ich podwyższone ilości. Nie tworzą one osobnej grupy mineralogicznej, nie należą również do konkretnej jednej grupy związków chemicznych – różnią się między sobą właściwościami fizycznymi. Ponadto wykazują różne stopnie koncentracji ziem rzadkich oraz odmienne tendencje do koncentrowania poszczególnych grup w grupie lantanowców i itru (np. bastnäsyty – LREE, ksenotym – HREE). Przy czym cecha ta może być uzależniona od genezy i miejsca występowania danego minerału.

Bastnäsyty jest minerałem najbardziej znanym i zawierającym najobfitsze koncentracje pierwiastki ziem rzadkich (zazwyczaj około 75% LREE). Bayan Obo w Chinach, będąca największą kopalnią REE na świecie, opiera swoje wydobycie głównie na tym mineralu. Równie istotnym na rynku jest monacyt, który zawiera koncentracje około 65% REE (w większości przykładów – LREE). Źródłem HREE jest ksenotym (około 61% REE), którego częstym miejscem występowania (podobnie jak monacytu) są skały okruczowe akumulujące minerały ciężkie. Pomniejszą rolę w wydobyciu pierwiastków ziem rzadkich przypisuje się łoparytowi (około 30% REE – głównie LREE), wydobywanemu w Rosji, oraz apatytopi, który jest minerałem najpowszechniejszym z wymienionych wyżej, lecz zawierającym koncentracje znacznie mniejszych ilości REE (zazwyczaj kilka %).

W dużych ilościach, minerały REE współwystępują tylko w nielicznych złożach o skomplikowanej genezie. Najczęściej złożami minerałów ziem rzadkich są kompleksy karbonatytowe (największe złoża), pegmatyty oraz nefelinowe sjenity i alkaliczne granity.

Obecnie gospodarka światowa skupia się na wydobyciu i poszukiwaniu najpowszechniej występujących minerałów o podwyższonych koncentracjach ziem rzadkich. Niewykluczone jednak, że wraz z potrzebami rynku przemysł wydobycy zacznie sięgać po złoża, w których przeważają inne minerały ziem rzadkich, takie jak: allanit, synchisyt czy fergusonit. Co więcej, niektóre kraje zwracają coraz większą uwagę na podrzędny, osadowy typ złóż

REE, tzw. *ion adsorption clays* lub *placer deposits* oraz na odzysk pierwiastków ziem rzadkich poprzez recykling.

Temat minerałów REE będzie wciąż aktualny i nadal poruszany z powodu uszczuplania się zasobów ziem rzadkich oraz ich coraz większego zapotrzebowania w nowoczesnych technologiach.

Wyrazy podziękowania należą się za cenne uwagi prof. dr. hab. A. Muszyńskiego oraz dr. W. Stawikowskiemu z Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Panu F. Hède za udostępnienie zdjęć minerałów, Pani P. Rój za wypożyczenie okazów do zdjęć oraz Panu M. Nowakowi za wykonanie zdjęć. Autorzy pragną złożyć szczególnie podziękowania dr. L. Krzemińskiemu za trud włożony w przygotowanie recenzji artykułu oraz redaktorowi naczelnemu za cenne uwagi.

LITERATURA

- ALONSO E., EVERSON M.P., FIELD F.R., KIRCHAIN R.E., ROTH R., SHERMAN A.M. & WALLINGTON T.J. 2012 – Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies. *Env. Sci. and Tech.*, 46: 3406–3414.
- BOLEWSKI A. & MANECKI A. 1993 – Mineralogia szczegółowa. Pol. Agen. Ekol., Wyd. PAE, Warszawa.
- BOWEN H. 1979 – Environmental chemistry of the elements. Acad. Press London, New York, Toronto. Tom 2: 114–119.
- BRUNO A. 2012 – The middle rare earth weight debate: investorintel.com.
- BURNS P.C., CHAKHMOURADIAN A.R. & MITCHELL R.H. 2000 – The crystal structures of loparite-(Ce). *Can. Mineral.*, 38: 145–152.
- CALUS-MOSZKO J. & BIAŁECKA B. 2012 – Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce. *Pr. Nauk. GIG Gór. i Środ.*, 4: 61–70.
- CASTOR S.B. & HEDRICK J.B. 2006 – Rare earth elements. [W:] Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M. & Krukowski S.T. (red.), *Industrial minerals and rocks-Commodities, markets, and uses*. Littleton: 769–792.
- CHAKHMOURADIAN A.R. & WALL F. 2012 – Rare earth elements. *Elements*, 5: 333–340.
- CHAKHMOURADIAN A.R. & MITCHELL R.H. 1998 – Compositional variation of perovskite group minerals from Khibina Complex, Kola Peninsula, Russia. *Can. Mineral.*, 36: 953–969.
- CHAKHMOURADIAN A.R., MITCHELL R.H., PANKOV A.V. & CHUKANOV N.V. 1999 – Loparite and ‘metaloparite’ from the Burpala alkaline complex, Baikal Alkaline Province (Russia). *Mineral. Mag.*, 63 (4): 519–534.
- CHANG L.L.Y., HOWIE R.A. & ZUSSMAN J. 1998 – Rock-forming minerals. *The Geo. Soc.*, London, wyd.2, 5b: 297–352.
- CONNELLY N.G., DAMHUS T., HARTSHORN R.M. & HUTTON A.T. 2005 – Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. RSC Publishing, Cambridge.
- DRAGANITS E. & NAGY G. 1999 – Occurrence and mineral-chemistry of monazite and rhabdophane in the Lower and Middle Austroalpine tectonic units of the southern Sopron Hills (Austria). *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud.*, 42: 21–36.
- ECCLESTONE C. 2012 – Xenotime – A better class of REE mineralisation. Northern Minerals, Hallgarten & Company.
- GUASTONI A., NESTOLA F. & GIARETTA A. 2009 – Mineral chemistry and alteration of rare earth element (REE) carbonates from alkaline pegmatites of Mount Malosa, Malawi. *Am. Mineral.*, 94: 1216–1222.
- GUPTA C.K. & KRISHNAMURTHY N. 1992 – Extractive metallurgy of rare earths. *Internat. Materials Rev.*, 37 (5): 197–248.
- GUPTA C.K. & KRISHNAMURTHY N. 2005 – Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- HATCH G.P. 2012 – Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*, 8: 341–346.
- HEDRICK J.B., KOSYNNKIN V.D. & SINHAB S.P. 1997 – Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nb, Ta, Fe³⁺)O₃. *J. Alloys and Compounds*, 250: 467–470.
- HENDERSON P. 1984 – General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. [W:] Henderson P. (red.) *Rare Earth Element Geochemistry*, 2. Elsevier, Amsterdam: 1–32.
- HOLTSTAM D. & ANDERSSON U.B. 2007 – The REE minerals of the Bastnäs-type deposits, south-central Sweden. *Can. Mineral.*, 45 (5): 1073–1114.
- HUMPHRIES M. 2010 – Rare Earth Elements: The global supply chain. *Cong. Res. Ser.*
- JANECZEK J. & SZEŁĘG E. 1998 – Bastnasyt-(Ce) i Synchysyt-(Ce) z pegmatytu i hydrotermalnie przeobrażonego granitu z Masywu Strzegom-Sobótka. *Min. Pol.*, 29 (2): 3–11.
- JORDENS A., CHENG Y.P. & WATERS K.E. 2013 – A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Miner. Eng.*, 41: 97–114.
- KING R.J. 1988 – Minerals explained 9: apatite. *Geology Today*, 4: 209–210.
- LONG K.R., VAN GOSEN B.S., FOLEY N.K. & CORDIER D. 2010 – The principal rare earth elements deposits of the United States – A summary of domestic deposits and a global perspective. *U.S. Geol. Surv. Mariano A.N. & Mariano A.* 2012 – Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, 8: 369–376.
- MOLDOVEANU G.A. & PAPANGELAKIS V.G. 2012 – Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy*, 117/118: 71–78.
- NIETO A. & IANNUZZI M. 2012 – Supply-and-demand geoeconomic analysis of mineral resources of rare earth elements in the United States. *Min. Eng.*, 64 (4): 74–82.
- OSIKA R. 1980 – Badania geologiczno-poszukiwawcze Instytutu Geologicznego w latach 1919–1979 dla rozwoju bazy surowców mineralnych kraju. *Kwart. Geol.*, 24: 15–50.
- RAPP R.P. & WATSON E.B. 1986 – Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 94: 304–316.
- REMEUR C. 2012 – Rare earth elements and recycling possibilities. *Library of the European Parliament*. 2 May, 2013.
- ROLLINSON, H.R. 1993 – Using Geochemical Data; Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman, Harlow: 1–352.
- RØNSBO J.G. 2008 – Apatite in the Ilímaussaq alkaline complex: Occurrence, zonation and compositional variation. *Lithos*, 106: 71–82.
- RUDNICK R.L. & GAO S. 2003 – Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*, 3: 1–64.
- RYKA W. (red.) 1992 – Geology of the Tajno massif (northeastern Poland). *Pr. Panstw. Inst. Geol.*, 139: 33–77.
- SHAW D.M. 2006 – Trace Elements in Magmas. A Theoretical Treatment. Cambridge University Press.
- SZUSZKIEWICZ A., SZEŁĘG E., PIECZKA A., ILNICKI S., NEJBERT K., TURNIAK K., BANACH M., ŁODZIŃSKI M., RÓŻNIAK R. & MICHAŁOWSKI P. 2013 – The Julianna pegmatite vein system at the Piława Górna Mine, Góry Sowie Block, SW Poland – preliminary data on geology and descriptive mineralogy. *Geol. Quart.*, 57 (3): 467–484.
- THOMPSON W., LOMBARD A., SANTIAGO E. & SINGH A. 2011 – Mineralogical studies in assisting beneficiation of rare earth element minerals from carbonatite deposits. 10th Inter. Congress App. Min. Conf. (ICAM). 1–5 August 2011. Trondheim, Norway. *Conf. proceedings*: 665–672.
- WALL F., NIKU-PAAVOLA V.N., STOREY C., MÜLLER A. & JEFFRIES T. 2008 – Xenotime-(Y) from carbonatite dykes at Lofdal, Namibia: unusually low LREE:HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon. *Can. Mineral.* 46: 861–877.
- WALTERS A., LUSTY P., CHETWYN C. & HILL A. 2011 – Rare Earth Elements. *Brit. Geol. Surv. – Natural Env. Res. Council Rep.*: 1–54.

Praca wpłynęła do redakcji 14.07.2014 r.

Akceptowano do druku 9.02.2015 r.