



UNIVERSITY OF TARTU



Teadlase pilk Ida-Virumaa haruldaste muldmetallide ning fosforiidivarude kasutatavusele

Enn Lust

Füüsikalise keemia professor, Keemia Instituut, Tartu Ülikool

Eesti Teaduste Akadeemia liige

EASAC Energia järelvaatlus komitee liige

enn.lust@ut.ee

20. november 2025, Kohtla-Järve Kultuurikeskus



Tulevikumaavarad ja nende kasutamise võimalused

Tulevikumaavaradeks loeme hetkel mitte kasutusel olevat väetise- ja metallitooret. Nendeks on fosforiit(karbifosforiit), glaukoniitliivakivi, graptoliitargilliit, rauamaak ja ka võimalikud polümetallid (vask, tsink, plii) kristalses aluskorras. Energeetika- ja keskkonnaminister kinnitas 25. juulil 2025 käskkirja nr 1-2/25/330 ehk Eesti riikliku kriitiliste toormete üldgeoloogiliste uurimistööde programmi, mis loob edasiseks olulised väljakutsed.

Fosforiit ehk oobolusliivakivi kujutab endast **käsijalgsete karbipoolmete ja nende kuhujumit kvartslivas**. Mineraalses koostises esineb kaks komponenti – kvarts ja biogeense päritoluga fosfaat (viimasest koosnevaosakeste kuhjumitd käsijalgsete ehk brahhiopoodide koad). Näiteks **Eesti fosforiit** on tekkinud lingulaatide kodadest. Lingulaadid olid lukuta käsijalgset, kes ehitavad oma koja apatiidist. Need olid karbisarnased loomad, kes elasid madalas šelfimeres. Haruldased muldmetallid on sadenenud mereloomade kodade peale või ka kodadesse (karbifosforiiti). Eelnevate uuringute andmetel teame, et,

Haruldaste muldmetallide sisaldused olid **Rakvere maardlas 200–300 g/t ja Toolse maardlas 300–400 g/t**. Toolse maardla puhul on oodata **rikastamise käigus haruldaste muldmetallide sisalduse suurenemist umbes 1200–1300 g/t**-ni, Rakvere maardlas sellist sisalduste suurenemist oodata ei ole. Eestis leiduvate haruldaste muldmetallide kogukontsentratsioon on maailma mastaabis keskmine, samas teatud elementide, näiteks ütriumi, sisaldus on tunduvalt kõrgem. Uuringu aruanne on leitav geoloogiafondist: <https://fond.egt.ee/fond/egf/9594>.

Eesti maapõues asetseb Toolse ja Aseri maardlate aladel **vahetult fosforiidi peal graptoliitargilliit, mis sisaldab keskmiselt vanaadiumi 950 mg/kg**, (kontsentratsioon on väga varieeruv 74 kuni 2130 mg/kg). Kuid senini pole leitud sobivat tööstusliku tehnoloogiat graptoliitargilliidist kasulike elementide (V, Mo, Pb) eraldamiseks.

Apatiidist mineraliseeritud kestad

$Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$



Fosforiidi töötlemiseks kasutatakse senini nn väävelhape meetodit, mille käigus tekivad superfosfaat (milles lahustub osaliselt ka fosforhape) ja fosfokips. H_2SO_4 -ga töötlemisel osa fosforiidiga kaasas olevatest haruldastest muldmetallidest lahustub moodustunud fosforhapes, kust neid saab eraldada, kuid kahjuks 55-65 % haruldastest muldmetallidest sadeneb koos fosfokipsiga ja satub tavaliselt jäätmemäkke.

Haruldased muldmetallid (REEd) on sadenenud mereloomade kodade peale või ka kodadesse (eriti just kergemad REEd... teaduskirjanduse andmetel).

Apatiidist mineraliseerunud mere(koorik)loomade kesti vaadeldakse sageli lihtsustamise mõttes kaltsiumfosfaadina:



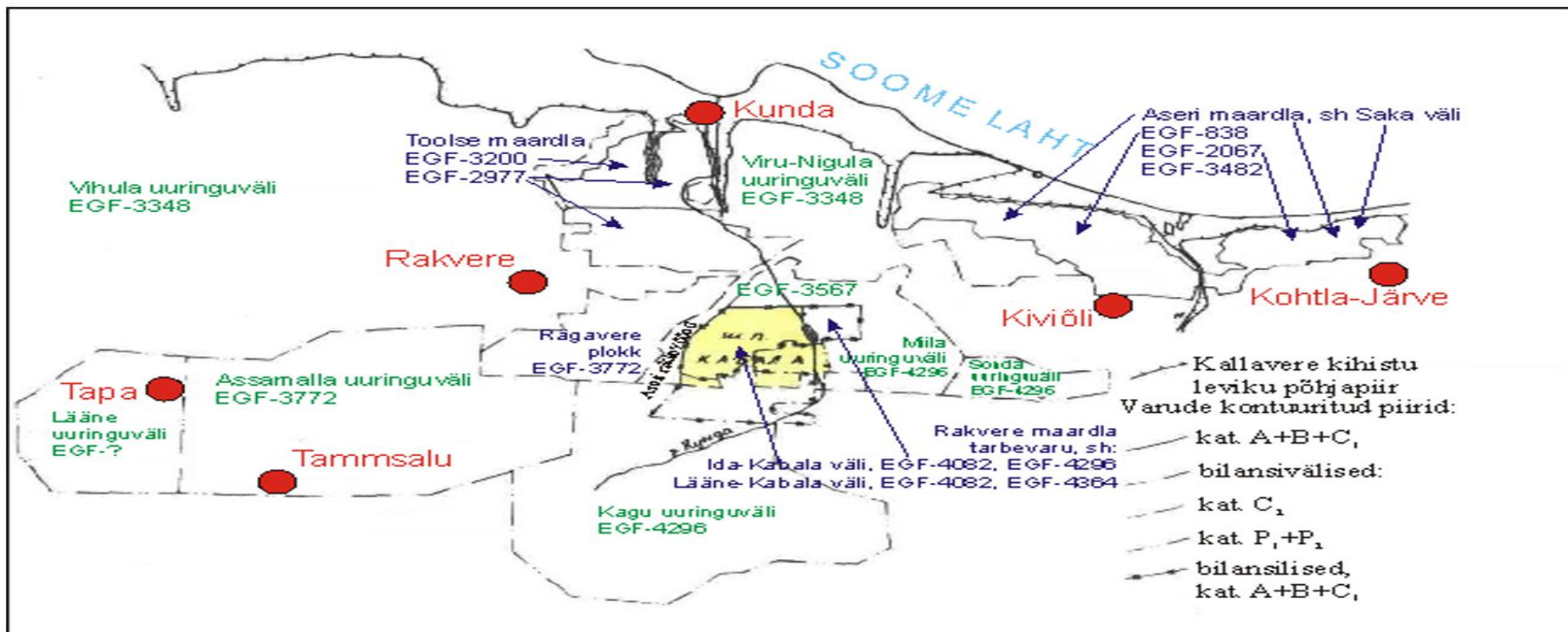
Kaltsiumfosfaat + väävelhape = superfosfat + kips (tahke sade), kuid pole korrektne.

Väljaarendamisel on ka lämmastikhappe ja soolhappega töötamise tööstuslikud meetodid, kus REEd jäävad lahustunud sooladena (kas nitraatide või kloriididena) veefaasi. Veest on neid võimalik ekstraheerida erinevate spetsiaalsete ekstrahentidega (pindaktiivsete orgaaniliste ainetena, mis kogunevad veefaasi peale).

Enki tegelikult on asi veidikene keerulisem $\rightleftharpoons Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 20 HNO_3 = 2HF + 10Ca(NO_3)_2 + 6 H_3PO_4$ moodustub saastav HF, mis tuleb kindlasti kinnipüüda, ja puhastada ning realiseerida kemikalina.

Momendil Eestis tuntakse mitut maardlat (alamosa): **Toolse, Aseri-Saka, Tistre, Rägavere, Kabala, Rakvere.**
Geoloogilised tingimused on kahjuks küllalt keerulised, mis teeb potentsiaalse karjäärkaevandamise kulukaks.

Virumaa fosforiidiuuringud 1938-1988 R. Raudsepa järgi



Rakvere maardla on Euroopas suurim fosforiidi maardla, mille varu on umbes 1.9 miljardit tonni keskmise P₂O₅ sisaldusega 11 %. Kihi paksus on vahemikus 2-12 meetrit ning lasub umbes 40-210 meetri sügavusel (Raudsep, 1997; Rakvere maardla registrikaart, 2023). Rakvere maardla lasub Pandivere veekaitsealal ning kuna seda katab glaukoniitliivakivi, oleks keskkonna- ja mäenduslike probleemide tõttu kaevandamine keerukas (Raudsep et al., 1993; Raudsep, 1997).

Toolse maardla, mille varu on umbes 600 miljonit tonni keskmise P₂O₅ sisaldusega 9 %, lasub 5-55 meetri sügavusel. Kihi paksus on vahemikus 1,5-8 meetrit (Raudsep, 1997; Rakvere maardla registrikaart, 2023). Lisaks on Toolse maardla fosforiit, koos sellega kaasnevate maavaradega (lubjakivi, graptoliitargilliit, glaukoniitliivakivi ja aleuriitne savi), kaevandamiseks kõige potentsiaalsem (Raudsep et al., 1993; Raudsep, 1997).

Aseri maardla varu suurus on umbes 300 miljonit tonni keskmise P₂O₅ sisaldusega 8 %. Kihi keskmine paksus on 1,2 meetrit (Rakvere maardla registrikaart, 2023). Fosforiit on rauarikas, halvasti rikastatav ja asub tiheda asustusega piirkonnas (Raudsep et al., 1993; Raudsep, 1997). Eesti fosforiidis esinevaid haruldasi muldmetalle on viimastel aastatel uurinud Lumiste et al. (2021) ja Kuusma (2021).

Lumiste et al. (2021) uuringus kasutatud proovid on pärit Iru, Ülgase, Maardu ja Saka piirkonnast ning Toolsest ja Kabalast. Uuriti üksikuid brahhiopoodi kodusid. Uuringu käigus leiti, et erinevate asukohtade apatiidi REE kontsentratsioonid varieeruvad kuni 14 korda. Mõõdetud REE + Y kontsentratsioonide vahemikuks saadi 162,7–2415,3 mg/kg, sealhulgas suuremad REE + Y kontsentratsioonid on fosfaatsete kodade servades ja kompaktkihtides (Lumiste et al., 2021). Kuusma (2021) magistritöö proovid on pärit Rakvere maardla põhjaosast ja Toolse maardla lõunaosast ning mõõdeti fosforiiti ehk kogukivimit. Tulemustest leiti, et REE sisaldus Eesti fosforiidimaagis on 196,3–735 ppm, keskmiselt 307,8 ppm, millest LREE moodustab 246,8 ppm, MREE 46,3 ppm ja HREE 14,7 ppm. Lisaks leiti, et Toolse maardlas olid kõrgemad REE väärtused võrreldes Rakvere maardlaga (Kuusma, 2021).

REE-d (15 lantanoidi/lantaniidi, mis on nn f-elemendid) ja Y ning Sc - nn REE-dele ülisarnased kuid aatommassilt oluliselt kergemad elemendid)

Haruldased muldmetallid
(Y, Ce, La, Nd, Gd, Pr, jt), ja nende ühendid, mida oleks võimalik ekstraheerida/toota Eesti fosforiidimaagist, on kuulutatud üle maailma väga **strateegilisteks metallideks** /reagentideks... kõrgtehnoloogilisele tööstusele hädavajalikeks materjalideks!

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

Figure 4. The rare earth element component (blue) and other metal components (red) of the rare earth alloy with catalytic activity in energy conversion, as shown in the periodic table.

Momendil toimub intensiivne muu maailma ja Hiina RV vaheline kemplemine REEde kaevandamise, tootmise ja tarnimise tingimuste üle

Järjest rohkem riike (Jaapan, Korea Vabariik, India, Vietnam, Austraalia, Brasiilia, Myanmar, Malaisia jt) liitub USA algatatud haruldaste muldmetallide kaevandamise ja tootmise erinevate konsortsiumidega, et vabaneda Hiina Rahvavabariigi ainukontrollist REEde kaevandamisel, tootmisel ja turustamisel. Esialgne USA leping Hiinaga kehtib kuni 2026. a lõpuni.

The so-called Quad group was hosted by US Secretary of State Marco Rubio and announced a critical minerals initiative. The group wants to counter China's dominance in the field of minerals essential for new technology.



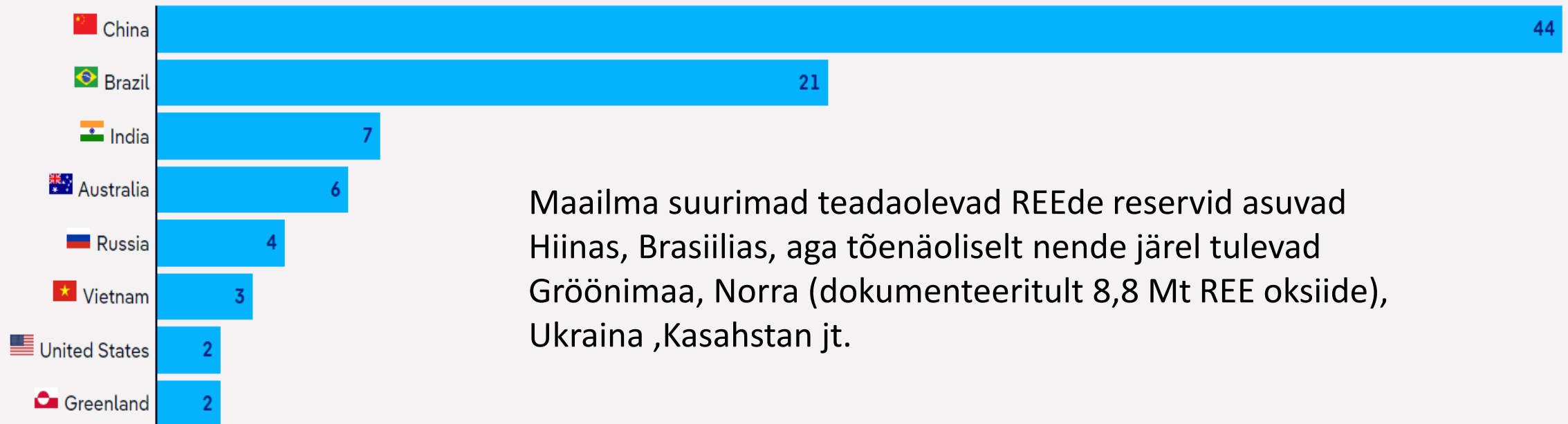
The Quad group was first conceived by late Japanese PM Shinzo Abe
© Jose Luis Magana/AP/dpa/picture alliance

The United States along with Japan, India and Australia announced a critical minerals initiative on Tuesday amid concerns over China's dominance in the field.

The group of four, also known as the "Quad," pledged to work towards a stable supply of [minerals that are necessary for new technologies](#).

World's largest rare earth reserves

in millions of metric tons



Mailma suurimad teadaolevad REEde reservid asuvad Hiinas, Brasiilias, aga tõenäoliselt nende järel tulevad Gröönimaa, Norra (dokumenteeritult 8,8 Mt REE okside), Ukraina ,Kasahstan jt.

 Source: United States Geological Survey (USGS)

Another future source could be [Greenland](#), despite its harsh weather conditions. The US and EU have already signed cooperation agreements, and in 2023, the Tanbreez Project, in southern Greenland, was ranked as the top rare earth project by mining industry data provider Mining Intelligence, with an estimated 28.2 million tons of minerals.

REEd on Kriitilised metallid

REEd kasutus: 65 % katalüsaatorid, 19% metallurgia, 9 % magnetid, jt.

- REEd on tööstuses üha tähtsamad metallid ... koos grafiidi, Li, V, Mo, Ni, Co, Ta, Nb, Te, Se-ga jne. Maailma ja ka Eesti kiiresti arenev **kütuseelementide ja elektrolüüserite tööstus (Elcogen, Stragate Hydrogen Solutions, H2Electro, jt)** vajab üha suurenevas koguses REEsid: La, Pr, Gd, Ce, Nd, Sm, Sc, Y, Yb, jt.
- NPM Narva magnetitehas vajab ülipuhast **nanopulbrilist Nd**, ja tulevikus ilmselt ka Sm, Ho, Er, Tb, Yb, (uute supermagnetite koostises kuni 5-7 REEd (teaduskirjandus...nn kõrge entroopiaga sulamid) jt REEsid.
- REEd on vajalikud ka mäluseadmete, **hübriidsuperkondensaatorite** (Skeleton, Up Catalyst jt) ja **kompleks-metallhüdriidsete vesiniku salvestite** (Estanc OÜ) valmistamiseks.
- Puhtad (99.999 %) Sc ja üliirasked REEd on väga kallid ja ülimalt defitsiitsed!
- REEd on keemiatööstuse ja kütuste (looduslik gaas, biogaas) puhastamise ning toornafta lagundamise/fraktsioneerimise katalüsaatorid, autode heitgaaside katalüütilised utilisaatorid, kõrgefektiivsed valgusallikad, uuetüübiliste patareide materjalid, värviliste klaaside koostisosad jne.

Figure 1. Short-Term (present-2015) Criticality Matrix

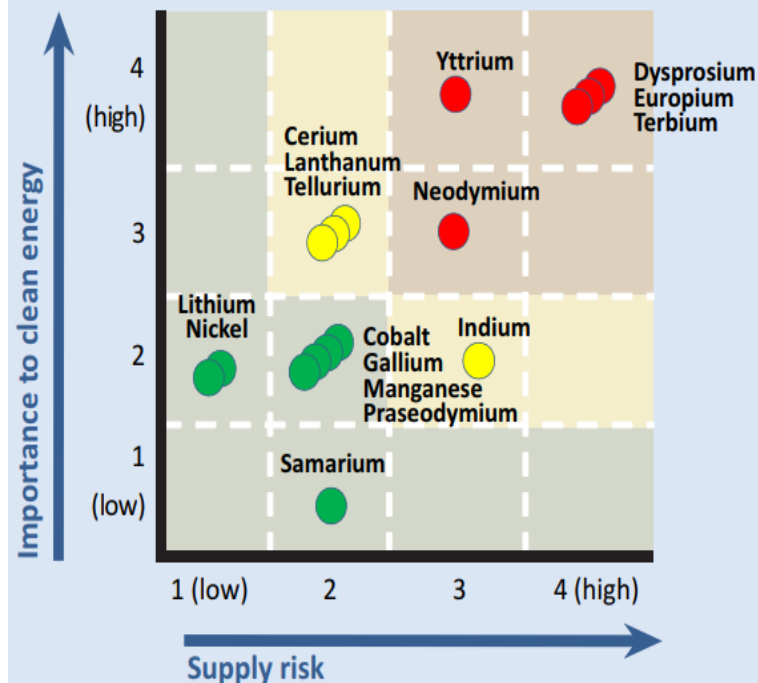
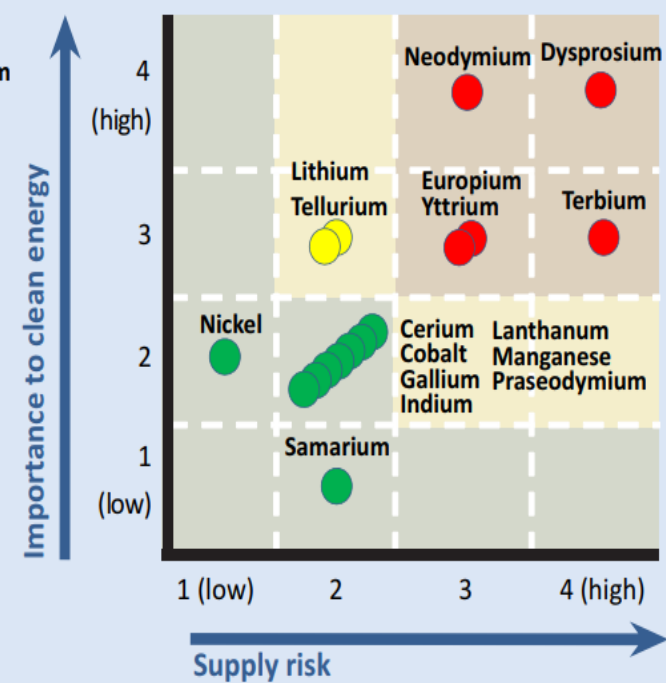


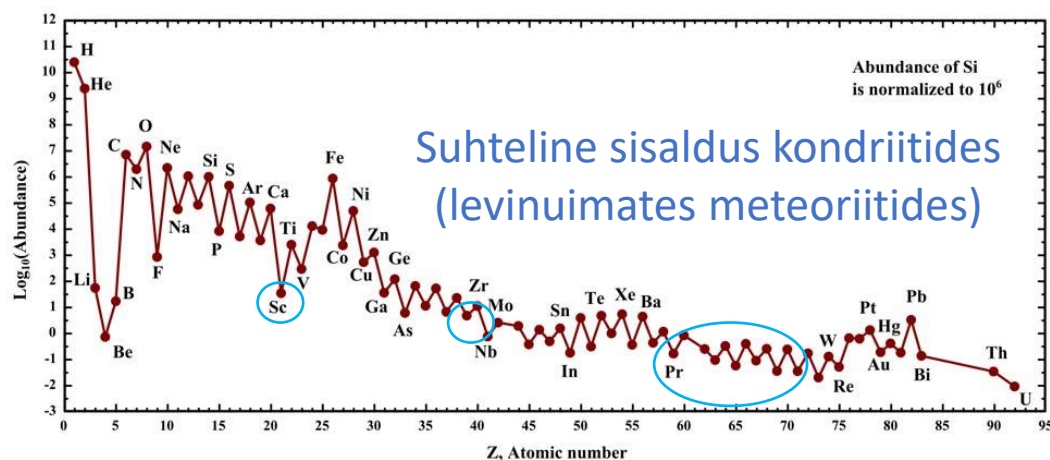
Figure 2. Medium-Term (2015-2025) Criticality Matrix



■ Critical ■ Near-Critical ■ Not Critical

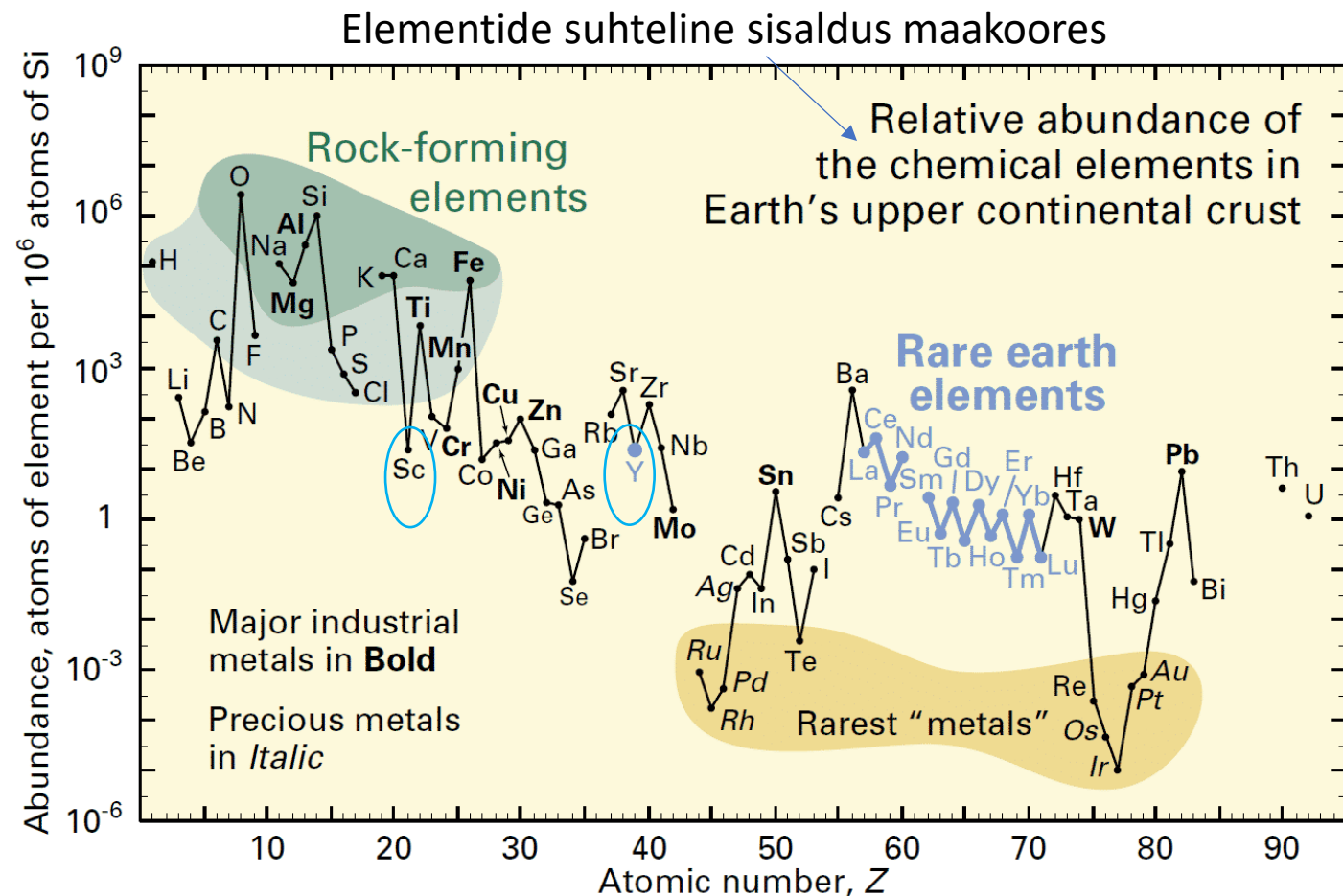
https://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS_2011_Summary.pdf

REE-sid leidub maakoores väga paljudes (200-400) maakides ja tuhandetes leiukohtades



<https://www.daviddarling.info/encyclopedia/H/heavyel.html>

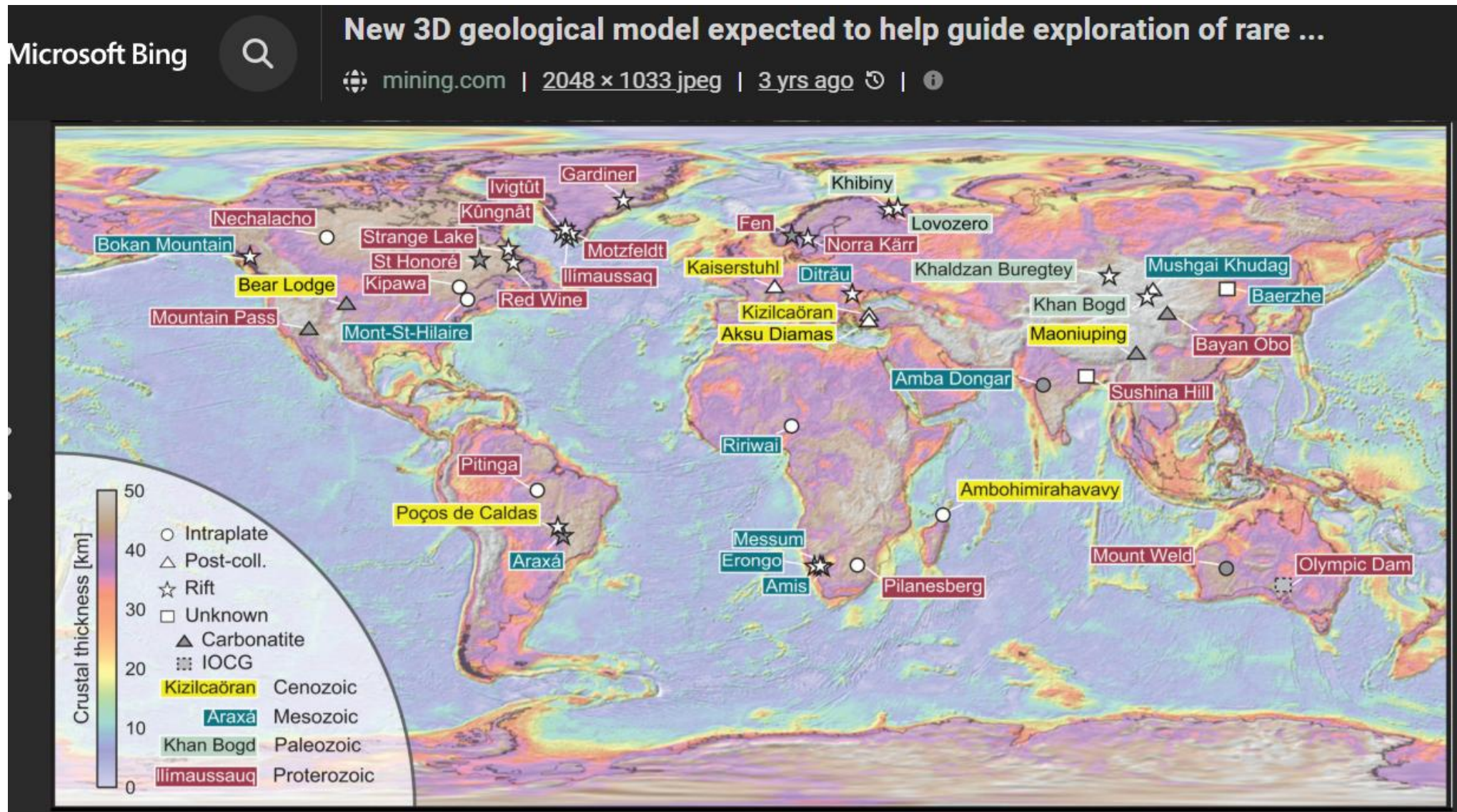
- Kondriidid ja maakoor on elementide suhtelise sisalduse poolest üsna sarnased.
- Masked REE-d (Gd kuni Lu)** on Päikesesüsteemis ühed kõige vähem levinud elemendid.
- Maakoores** aga on nende suhteline sisaldus **võrreldav** paljude tavaliste metallidega, nagu tina, nikkel, vask ja plii. Ce on 25ndal kohal. Osasid REE-sid leidub vanades **vulkaanikraatrites**, kõrgmäestikes ja mäestikest veega alla voolanud setetes - nn **raskeid REE-sid sisaldavates merelistes setetes**savidest.
- Osad REE-de leiukohad võivad olla isegi hiidmeteoriitide jäänused maismaal või meres.



<https://etech-resources.com/what-are-rare-earth-elements-where-are-they-found-and-how-are-they-mined/>

Kahjuks on **REEde kontsentratsioonid** paljudes maakides väga **mõõdukad või madalad** ja nende kättesaamiseks tuleb läbi **töötada väga palju kaevandatavat maaki**, mida on vaja eelnevalt põhjulikult rikastada.

Momendi on maailma rigid ärganud ja REEde kaevandamise ja eraldamise ettevalmistustega tegeletakse väga paljudes riikides üle kogu maailma (USA, Austraalia, Kanada, Brasiilia, India, Vietnam, Myanmar, Malaysia, Gröönimaa, Rootsi, Norra, Kasahstan, Ukraina, Vene Föderatsioon, Lõuna-Aafrika Vabariik jt), kuid momendil on neist ülisuur puudus.





Uued maardlad Põhja-Euroopas, mis avastati 2021. ja 2023. a, ja võivad mõjutada REEde potentsiaalset tootmist Eestis

- Kaevandusettevõtte Rare Earths andmetel **asub Norra kustunud vulkaani (Feni, Norsjö)** südames Euroopa suurim haruldaste muldmetallide maardla (2021). Ettevõtte avaldas maardla kohta **aruande**, millest selgub, et see sisaldab ligikaudu **8,8 Mt haruldaste muldmetallide okside**. Sellest umbes **1,5 Mt peaks moodustama haruldased muldmetallid**. **Momendil toodetakse kogu maailmas 139 000tonni REEde okside**. Maardla, mida tuntakse Feni karbonaatiidikompleksina, asub Oslost edelas Norsjö järve lähedal. Umbes 580 miljonit aastat tagasi oli see aktiivse vulkaani lõõr. Nüüdseks ammu kustunud vulkaani tipp on erodeerunud, paljastades magmaga täidetud lõõri, mille läbimõõt on umbes 2 kilomeetrit.
- Magma tahkus karbonaatiidiks - mineraalseks kivimiks, mis sisaldab olulisi haruldasi muldmetalle, nagu **neodüüm** – magnetite valmistamiseks kasutatav metall – ja **praseodüüm**, mida kasutatakse näiteks lennukimootorites, katalüsaatorites, kütuseelementides/elektrolüüserites. Ettevõtte kavatseb jätkata uuringuid ja rajada paljandi lähedale ka tehase, et puhastada maak haruldaste muldmetallide elementideks.
- **Põhja-Rootsist Kiruna** piirkonnast nimega Per Geijer leiti **Euroopa suurim haruldaste muldmetallide maardla** (2023. aasta seisuga), **mis sisaldab ka fosfori tooret ja rauamaaki**. Kaevadamine võimalik aga alles 10-15 aasta pärast - pärast detailseid uuringuid ja ettevalmistusi.



<https://forte.delfi.ee/artikkel/120300439/iidse-vulkaani-sudamest-avastati-uliharuldaste-muldmetallide-elementide-maardla>

[REE | Rare Earths Norway REE |](#)

Table 1: Mineral Resource for Fen Deposit as of May 2024 – US\$100/t NSR economic cut-off

Classification	Tonnes (Mt)	TREO (wt. %)	Contained TREO (Mt)	NdPr (wt. %)	Contained NdPr (Mt)	LREO (wt. %)	Contained LREO (Mt)	HREO (wt. %)	Contained HREO (Mt)
Measured	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indicated	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Measured + Indicated	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inferred	559	1.57	8.8	0.26	1.5	1.54	8.6	0.02	0.1
Total	559	1.57	8.8	0.26	1.5	1.54	8.6	0.02	0.1

REO (wt. %)	LREO (wt. %)					HREO (wt. %)										Deleterious Elements (ppm)		
Sc ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ *	Pb	Th	U
0.003	0.488	0.775	0.067	0.197	0.017	0.003	0.006	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.007	29	207	10

Notes:

- NSR = Net Smelter Return; TREO = Total of Rare Earth Oxides; NdPr = Sum Nd₂O₃+Pr₆O₁₁; LREO = Total of Light Rare Earth Oxides; HREO = Total of Heavy Rare Earth Oxides; REO = Similar behaviour to Rare Earth Oxides; *Similar behaviour to HREO, included in that group.
- TREO = LREO + HREO; LREO = La₂O₃ + Ce₂O + Pr₆O₁₁ + Nd₂O₃ + Sm₂O₃; HREO = Eu₂O₃ + Gd₂O₃ + Tb₄O₁₁ + Dy₂O₃ + Ho₂O₃ + Er₂O₃ + Tm₂O₃ + Yb₂O₃ + Lu₂O₃ + Y₂O₃
- Mt = Million tonnes; wt. % = weight percentage



Fosforiidimaaki leidub ka Ida- ja Põhja-Eestis.

1861. a juhtis sellele tähelepanu Tartu Ülikooli keemia professor Carl Schmith. Ta oli esimene, kes soovitas fosforiiti kasutada taimede kasvu ergutamiseks kuid jahvatatud fosforiidijahu lahustub neutraalsetes muldased väga halvasti.

- 31.märtsil 2021. a andis Kaubandus- Tööstusministeerium osaühisusele “Eesti Vosvoriit” loa hakata kaevandama fosforiiti Ülgasel, kuhu rajati allmaakaevandus.
- Uuringud kestsid kaks aastat ja määratleti Iru lähedal Ülgase maardla, kus alustati fosforiidi kaevandamist 1924. a. Toodeti jahvatatud fosforiidijahu, mille omastamine taimede poolt oli/on väga aeglane ja vaevaline. Ülgase kaevandus ja rikastusvabrik töötasid kuni põlemiseni 1938. a . Uus kaevandus asutati Maardu mõisas, mis alustas tööd 1940. a. ENSV ajal toodeti seal fosforiidijahu ja fosforhapet. 1991. a tootmine lõpetati osaliselt ka liigse keskkonnareostamise tõttu.

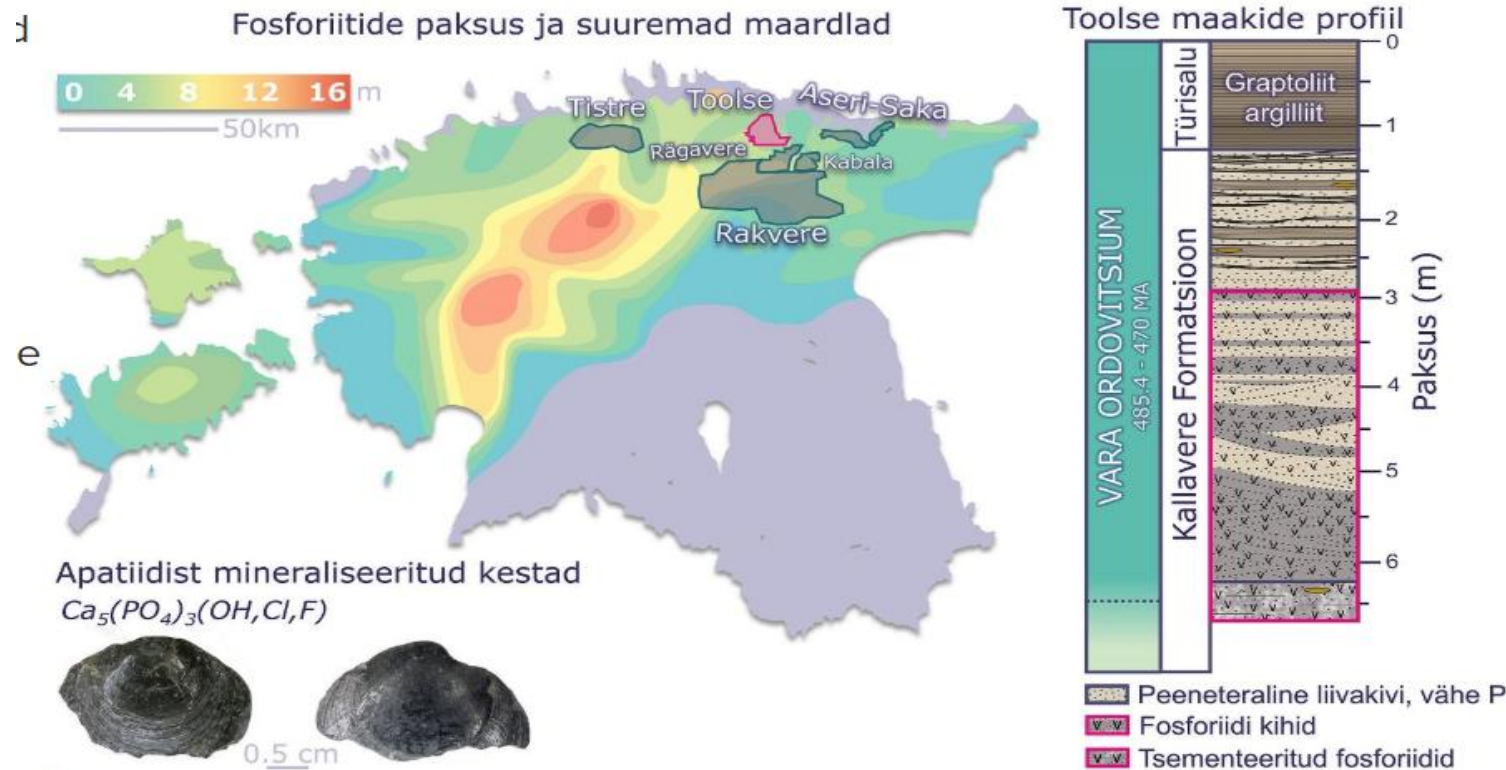
Tabel 1. FOSFORIIDI- JA APATIIDIKONTSENTRAADI KEEMILISEST KOOSTISEST

Bassein, maardla	P ₂ O ₅ , %	F, %	U, g/t	Cd, g/t	Sr, g/t	ΣTR, %
Floriida	29,1	3,6	90	10	780	0,04
Maroko	33	3,85	100-200	10-20	1000	0,067
Koola apatitõ	33,6	3,4	<10	<3	125 00	0,760
Toolse	28,7	2,7	50	<3	3000	0,145
Kabala	30,0	2,9	40	<3	3100	0,140
Ohutu PK		0,045		1	~600	

Tabelis on toodud erinevate fosforit sisaldavate maakide andmed üle maailma. Lisaks tabelis toodud metallidele sisaldab Eesti fosforiit 1000 kuni 1800 ppm (mg/kg)... ehk 1.0-1.8 g/kg haruldasi muldmetalle. Kahjuks on eri maardlates REEde sisaldused erinevad! Toolse maardlas on REEde sisaldus 600 ± 200 ppm. Maksimaalne määr on 1200 ppm. Peamised haruldased muldmetallid on Ce (30%), Y (23%), Nd (15%) ja La (13%). Keskmiste REE-de (11%) sisaldus on proportsionaalselt suurem kui teistes settemaardlates. Raskete REEde kontsentratsioonid on väikesed

EESTI FOSFORIIDID: POTENTSIAALNE VASTUS JA ALLIKAS EUROOPA LIIDU ROHE- JA KÕRGTEHNOLOOGIALE? NAGU ALATI, KIPUME HILJAKS JÄÄMA?

15.05.2024 Sophie Graul | sophie.graul@taltech.ee



Fosforiidide paksus ja suuremad maardlad. Allikas: Sophie Graul

Fosforiidimaagi peal on:

- Muld (pinnas)
- Lubja(pae)kivi,
- Glaukoniitliivakivi
- Savi
- Põlevkivi (osades leiukohtades puudub)
- Graptoliit-argilliit

Eestis tuntakse mitut maardlat (alamosa):

Toolse, Aseri-Saka, Tistre, Rägavere, Kabala, Rakvere.

Kahjuks on eri maardlates fosforiidi ja haruldaste muldmetallide sisaldused väga oluliselt varieeruvad.

Varude täpsem hindamine uute puuraukude abil on väga vajalik!

REEdede jaotus on suuresti homogeenne väheste variatsioonidega sõltuvalt apatiidi sisaldusest. Keskmise terviku kivi hinnang Toolse maardlas on 600 ± 200 ppm. Maksimaalne määr on 1200 ppmi. Peamised haruldased muldmetallid on Ce (30%), Y (23%), Nd (15%) ja La (13%). Keskmiste REEde (11%) sisaldus on proportsionaalselt suurem kui teistes settemaardlates.

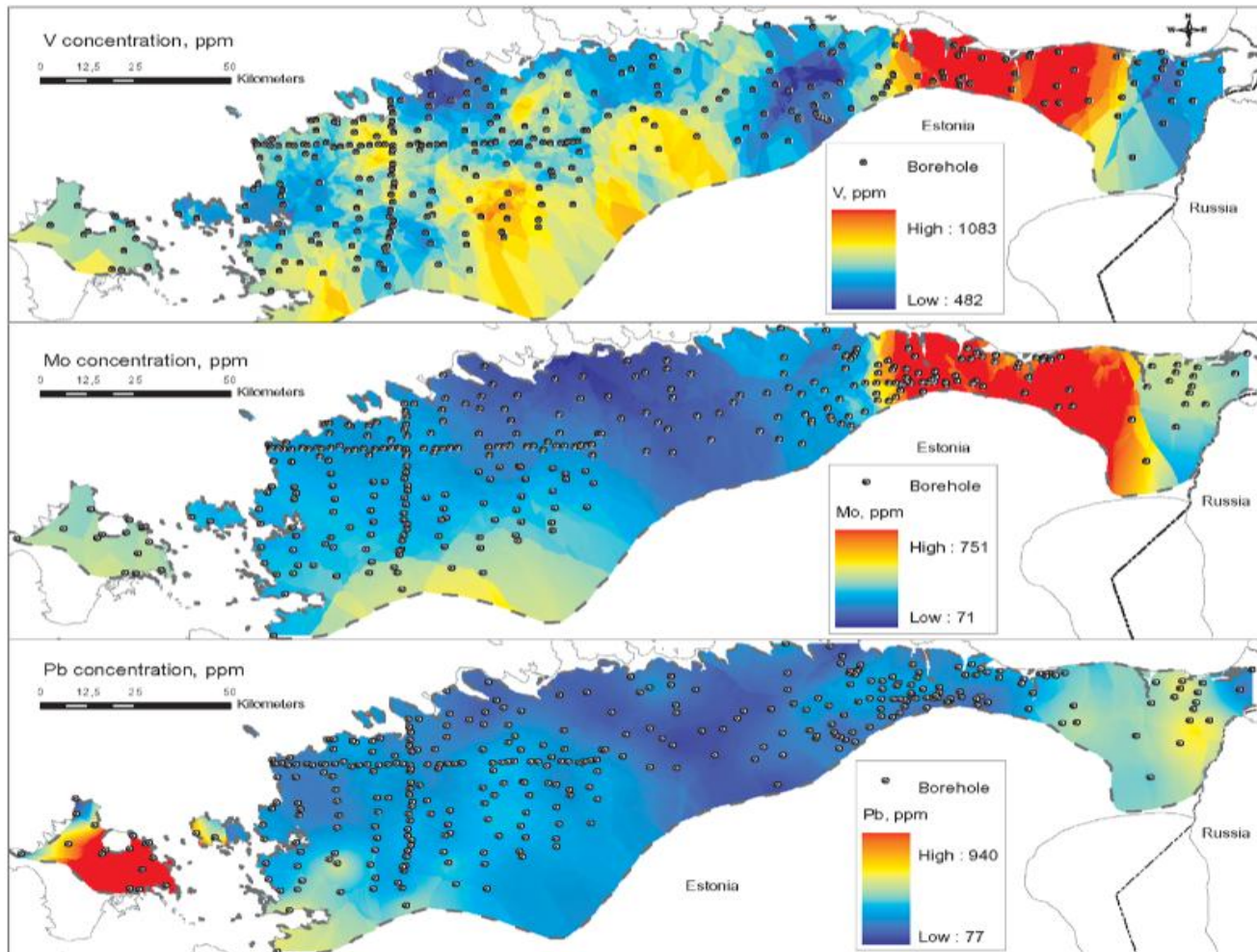


Fig. 2. V, Mo and Pb concentrations in Estonian GA as modeled using calculated average drill core analyses (data: Geological Survey of Estonia, 2008). Element concentration surfaces were modeled by the kriging method using spherical distances (ESRI ArcGIS). For distribution model of V data from 297 drill cores were selected, for Mo 325 and for Pb 345 drill cores were used.

Lahendamist vajavad hüdroloogia (pinna- ja põhjavee) ja keskkonnakaitse küsimused!

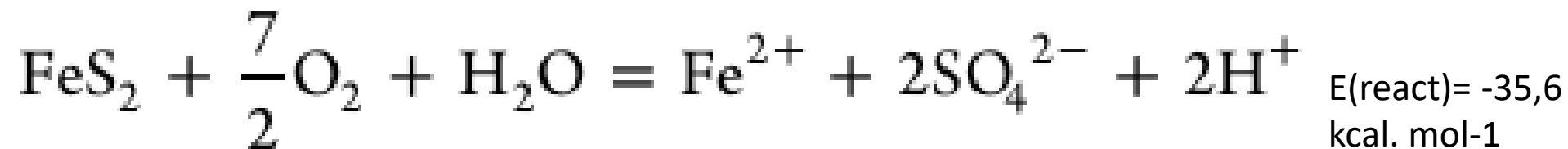
- **Fosforiidi kaevandamist komplitseerib kõige olulisemalt selle peal ladestunud graptoliitargilliit (GA) ja osades alammaardlates ka põlevkivi lasundid.**
- GA tuleb samuti käidelda keskkonna saastamise ja isesüttimise ennetamiseks (FeS₂ reaktsioonil hapnikurikka õhuga ja veega eraldub soojus, võib toimuda GA (GAs oleva orgaanilise aine) isesüttimine.
- **GA võiks huvi pakkuda põhiliselt V, Mo, Pb, jt hajutatud metallide ja U, Th toorainena**, kuid sisaldused siiski väga madalad.
- Samuti tuleb leida kõrgtehnoloogiline lahend **põlevkivi kasutamiseks peenkeemia toodete lähteainena**. (NB! Merekütusena kasutamise võimalused sõltuvad IMO 2026. a konverentsi otsustest ja „EU maritime and shipping regulations“ juba kehtivatest ja uutest regulatsioonidest (vähendatakse CO₂ ekvivalendi maksuvaba osa alates 2026 -50%, 2027-75% ja 2028 100%).

Fosforiit ja kaasnevad ressursid | Eesti Geoloogiateenistus

egt.ee | 1440 × 960 jpeg | 6 yrs ago ↻ | ⓘ

Selleks, et kaevandada lahtise karjääri meetodil fosforiiti, tuleb midagi teha selle peal ladestunud lubja(pae)kivi, glaukoniitliivakivi, savi, põlevkivi (osades kohtades) ja graptoliitargilliidiga. Alles seejärel jõuame fosforiidi ja haruldaste muldmetallideni.





The E_a (activation energy) and heat effect ΔE for this reaction are 4.1 and $-35.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively.

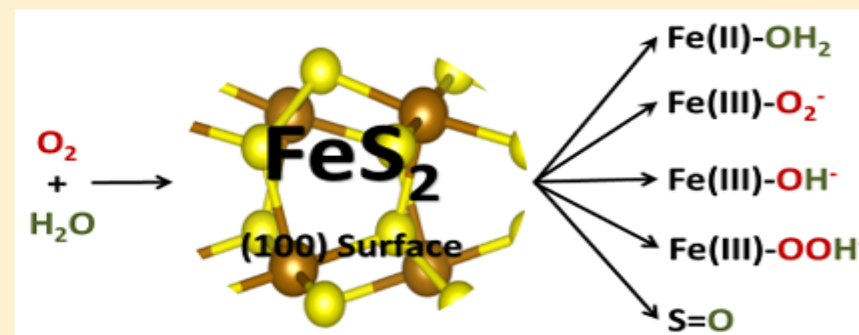
Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium

Egon Campos Dos Santos, Juliana Cecília de Mendonça Silva, and Hélio Anderson Duarte*

GPQIT, Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, Brazil, 31.270–901

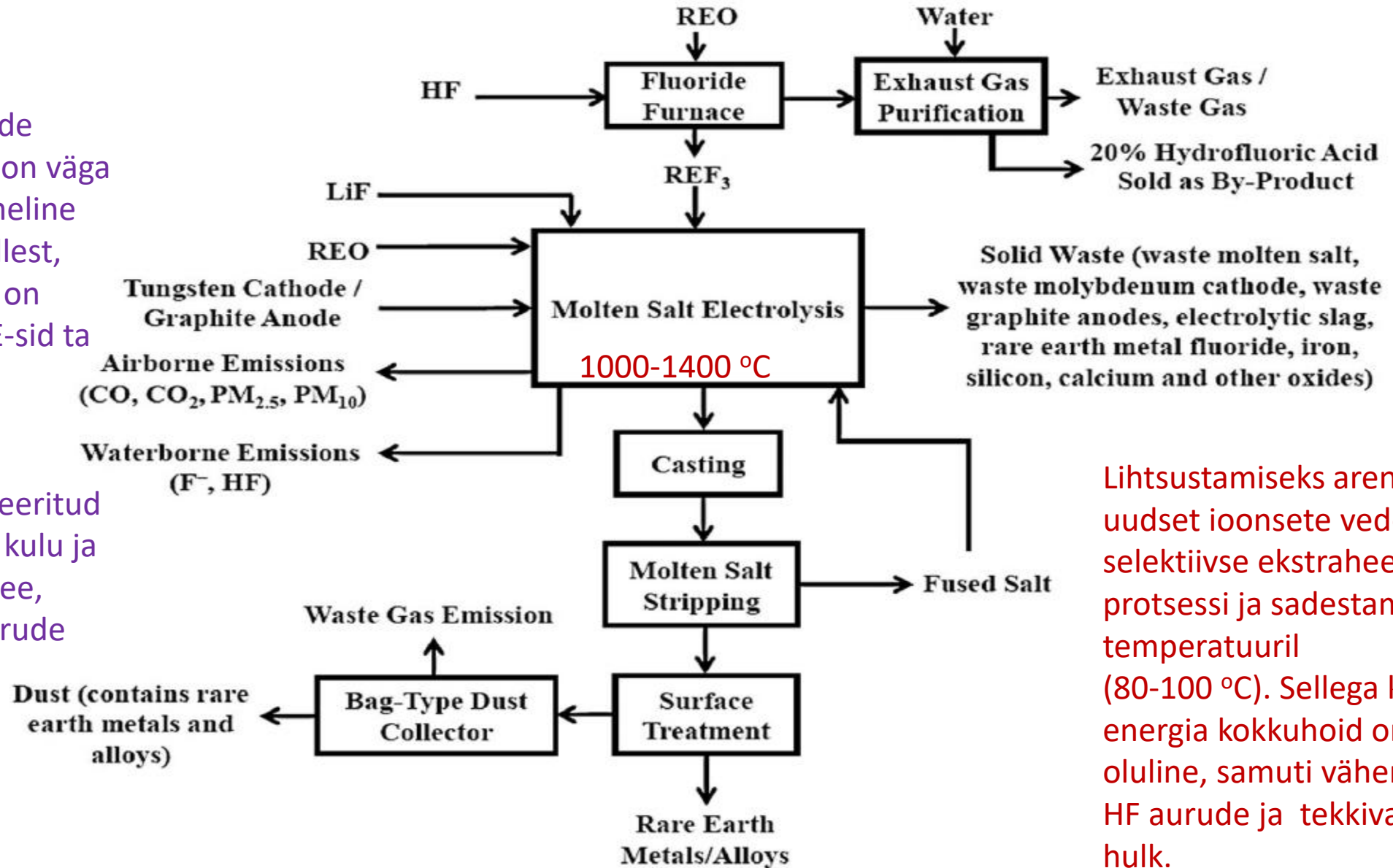
Supporting Information

ABSTRACT: The mechanism of the initial steps of pyrite (100) surface oxidation was investigated in detail by means of density functional theory/plane-wave calculations. Pyrite oxidation is related to many environmental and technological issues, and its mechanism has not been completely understood. A chemical picture of the pyrite oxidation process in the presence of oxygen and water was proposed in the present investigation. The reaction steps of the oxidation mechanism can be separated into two types. Type I reactions present lower activation energies and are redox processes that involve oxidation of two Fe(II) sites on the surface to form predominantly the Fe(III)–OH[−]. This species is formed from hydrogen transfer between the adsorbed water to the adsorbed oxygen molecule on the Fe(II) sites. Type II reactions present higher activation energies and lead to the formation of a S=O bond through the hydrogen atom transference from a water molecule to the Fe(III)–OH[−] species, forming Fe(II)–OH₂. These reactions present higher activation energies. The determinant step of this oxidation mechanism involves the formation of two adsorbed hydroxide species (OH[−]) on the surface. The hydroxides in the presence of water from the bulk liquid react to form two water molecules adsorbed on the surface and the first S–O chemical bond. Parallel reactions were investigated explaining the experimental detection of the O₂[−] and OOH[−] species. Furthermore, the proposed mechanism explains the experimental observation that the oxygen present in the sulfate is mostly originated from water instead of an oxygen molecule. The present study strengthens the importance of the water/solid interface to understand the oxidation mechanism of pyrite in the presence of water at a molecular level.



Traditsiooniline REE-de tootmine maakidest on väga keekukas mitmeastmeline protsess ja sõltub sellest, millise alkoostisega on maak ja milliseid REE-sid ta sisaldab.

Kaasneb väga suur elektrienergia, destileeritud vee ja soojusenergia kulu ja ülisuure koguse reovee, CO_2 , HF, jt hapete aurude jne moodustumine.



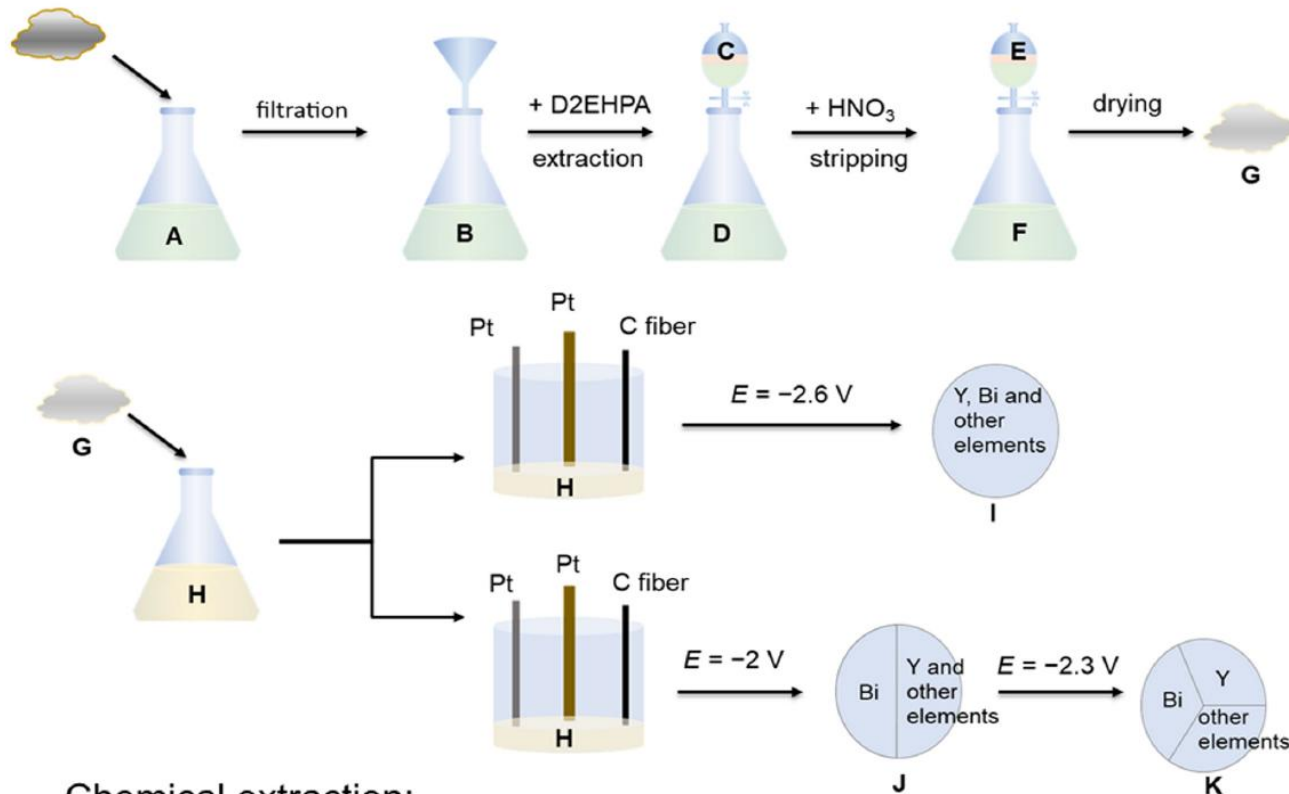
Lihtsustamiseks arendame TüS uudset ionsete vedelikega selektiivse ekstraheerimise protsessi ja sadestamist madal temperatuuril ($80-100\text{ }^\circ\text{C}$). Sellega kaasnev energia kokkuhoid on väga oluline, samuti väheneb CO_2 , HF aurude ja tekkiva reovee hulk.

Fig. 3. The molten salt electrolysis process of individual rare earth oxides (China Ruilin Engineering Technology Co., Ltd., 2016).

Yttrium Separation from Phosphorite Extract Using Liquid Extraction with Room Temperature Ionic Liquids Followed by Electrochemical Reduction; S.Jürjo, O.Oli, E.Lust; *Metals* 2024, 14(8), 927; <https://doi.org/10.3390/met14080927>

Metals 2024, 14, 927

4 of 11



Chemical extraction:

A: phosphorite ore sample + 100 mL 3M HCl solution
B: solution A without undissolved substance
C: water phase from solution B + D2EHPA
D: water phase from solution C
E: D2EHPA from solution C + HNO₃
F: water phase from solution E
G: mixture of Y(NO₃)₃ and other nitrates obtained from F

Electrochemical extraction:

H: sample G + PC + Bi(OTf)₃ + BMPyrrFSI
I: Y, Bi and other elements are deposited from the electrolyte after electrodeposition at -2.6 V.
J: Bi is deposited at first after electrodeposition at -2 V, while Y and other elements are still in the solution.
K: Y is deposited at -2.3 V separately from the electrodeposition of Bi.

Uus meetod on vähemalt kolmeastmeline:

I etapp: apatiidi ja REde keemiline lahustamine (HNO₃, HCl, H₃PO₄) ja selektiivne ekstraheerimine (Trioctylmethylammonium NO₃ ga parimal juhul 99.9 % puhtuse saavutamiseks). Spetsiifiliste ionsete vedelikega: eraldatakse radioaktiivsed elemendid: U, Th.

II etapp: Eraldatakse kõik REEd (kontsentreeritakse) kasutades HNO₃ vesilahust ja ekstrahenti [bis\(2-ethylhexyl\) Phosphate = H2EDPA \(pH=5.5\)](#). Saadakse kätte enamus REEsid. Seejärel toimub erinevatel pH-del üksikute REEde ekstraheerimine/eraldamine ja väljasadestamine.

III etapp: elektrokeemiline järelpuhastamine/selektiivne sadestamine madalatel temperatuuridel (60-80 °C), kasutades redoks/kristallisatsiooni mediaatorit. (alandab sadenemise ülepinget, aktivatsioonienergiat, seega elektrienergia kulu).

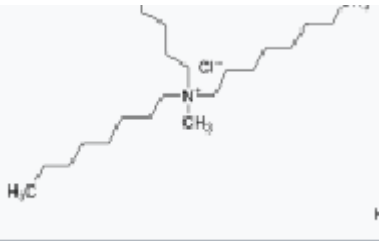
Figure 1. Schematic of the processes used for chemical and electrochemical separation of REEs from phosphorite ore.



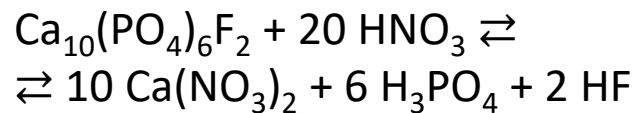
Two-Step Solvent Extraction of Radioactive Elements and Rare Earths

from Estonian Phosphorite Ore Using Nitrated Aliquat 336 and; Jürjo, S; Siinor, L; (...); Lust, E; Apr, 2021, MINERALS, 11 (4)

I etapp:



Kasutatud on fosforiidi
proovi prof. A. Loogi
kogust.



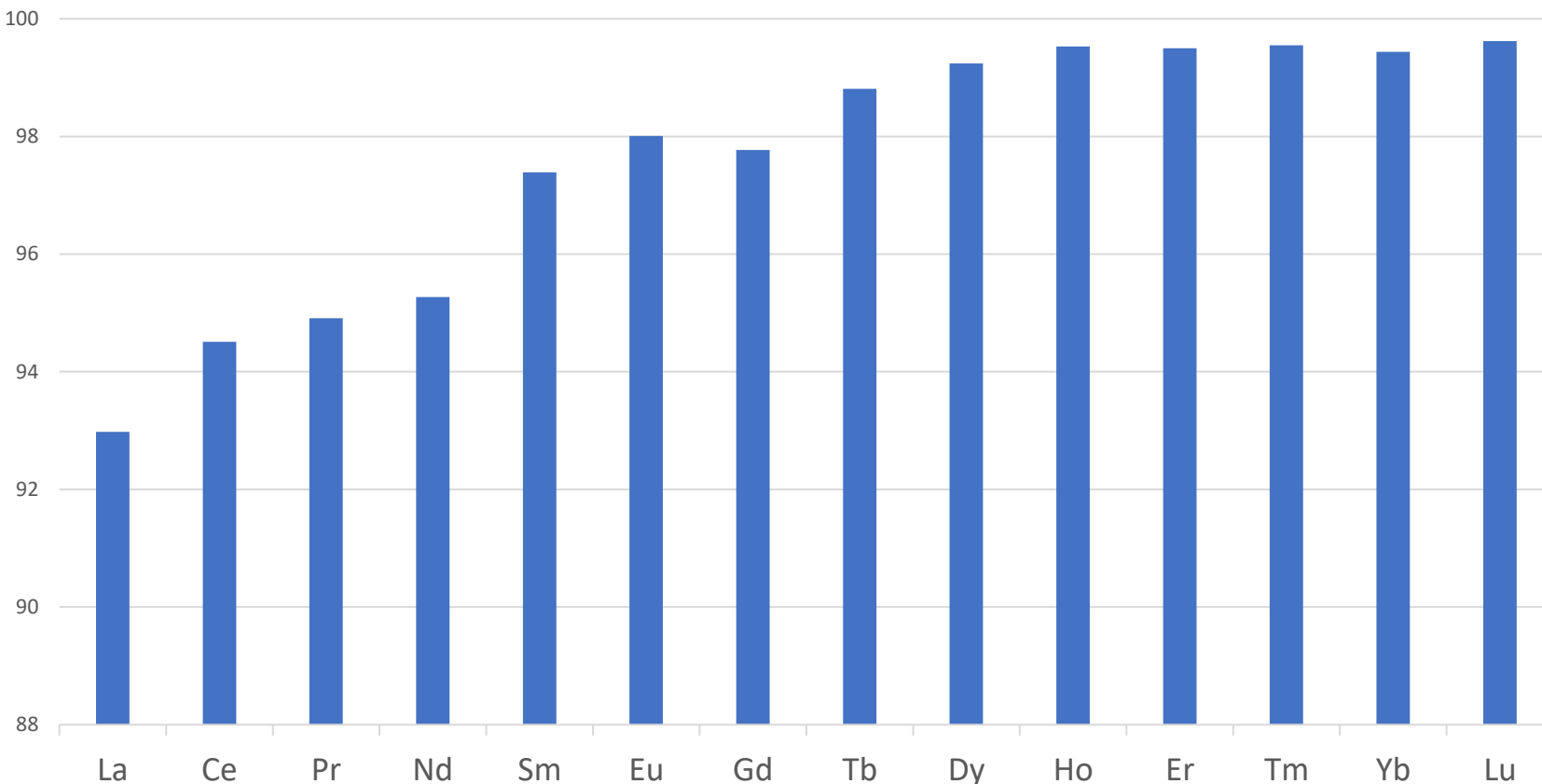
II etapp:

Ekstraheeritud bis
(2-ethylhexyl)

Phosphate = H2EDPA

Esmalt ekstraheeritakse U, Th ja Tl, kasutades Aliquot 336 (NO₃). Seejärel haruldaste muldmetallide katioonid Eesti fosforiidi HNO₃ vesilahusest (pH = 1.5.) H2EDPA lahusega. Kui pH = 4.0, siis ka La ja Ce ekstraheerimise efektiivsus on 98%.

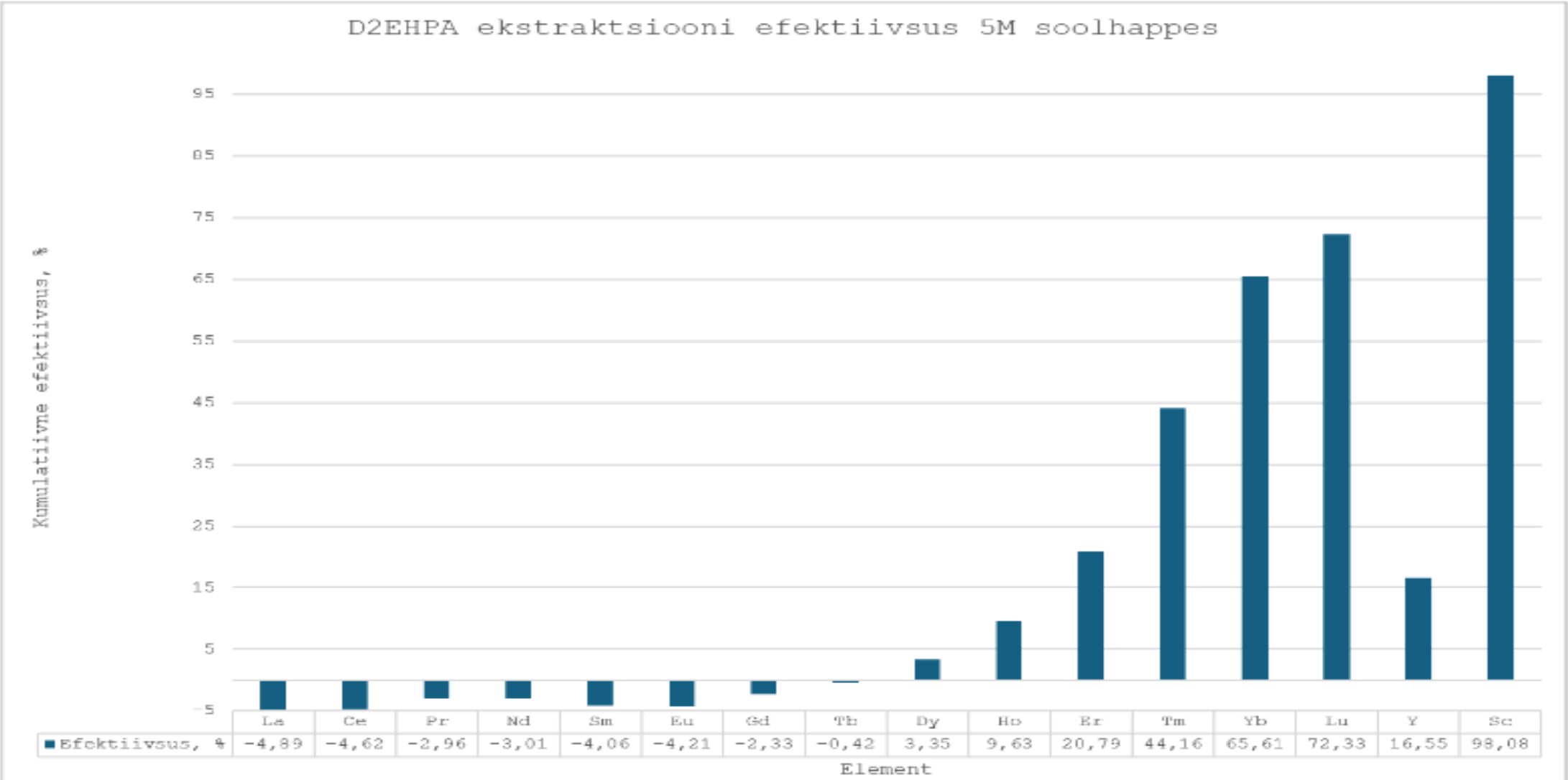
Ekstraheerimise
efektiivsus / %



Ekstraheeritud REEelemendid

Two-Step Solvent Extraction of Radioactive Elements and Rare Earths from Estonian Phosphorite Ore Using Nitrated Aliquat 336 and Bis(2-ethylhexyl) Phosphate; Jürjo, S; Siinor, L; (...); Lust, E; Apr, 2021, MINERALS, 11 (4)

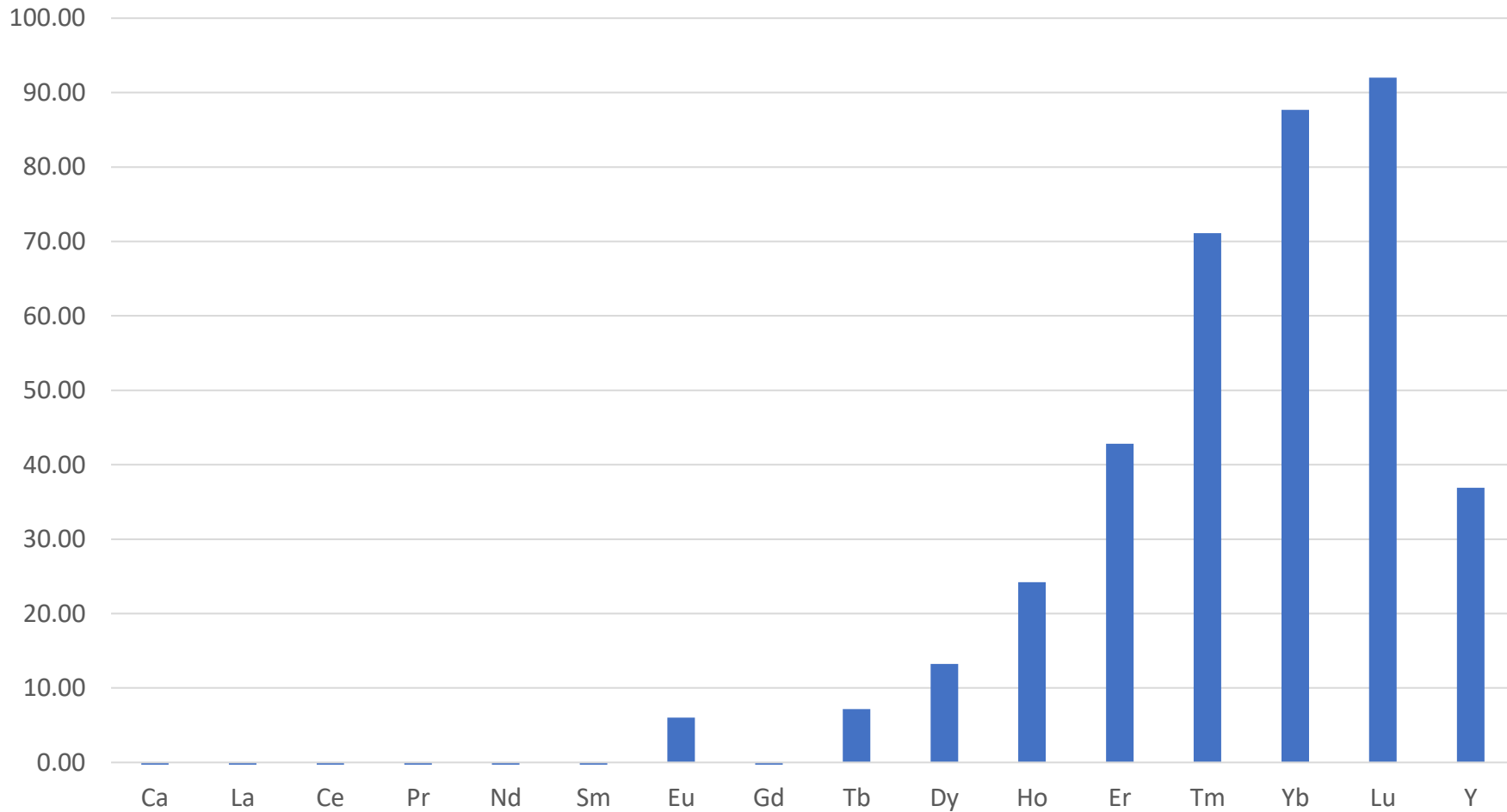
Ekstraheerida saab ka erineva pHga HCl vesilahusest





Ekstraktsioonitingimusi muutes on võimalik saavutada **raskema aatommassiga haruldaste muldmetallide eraldamine** kaltsiumist ja kergest haruldastest muldmetallidest. Siin on toodud uue proovi andmed, mida on ekstraheeritud 5M HNO_3 + D2EHPA lahusega (pH=1.5).

Ekstraheerimise
efektiivsus / %

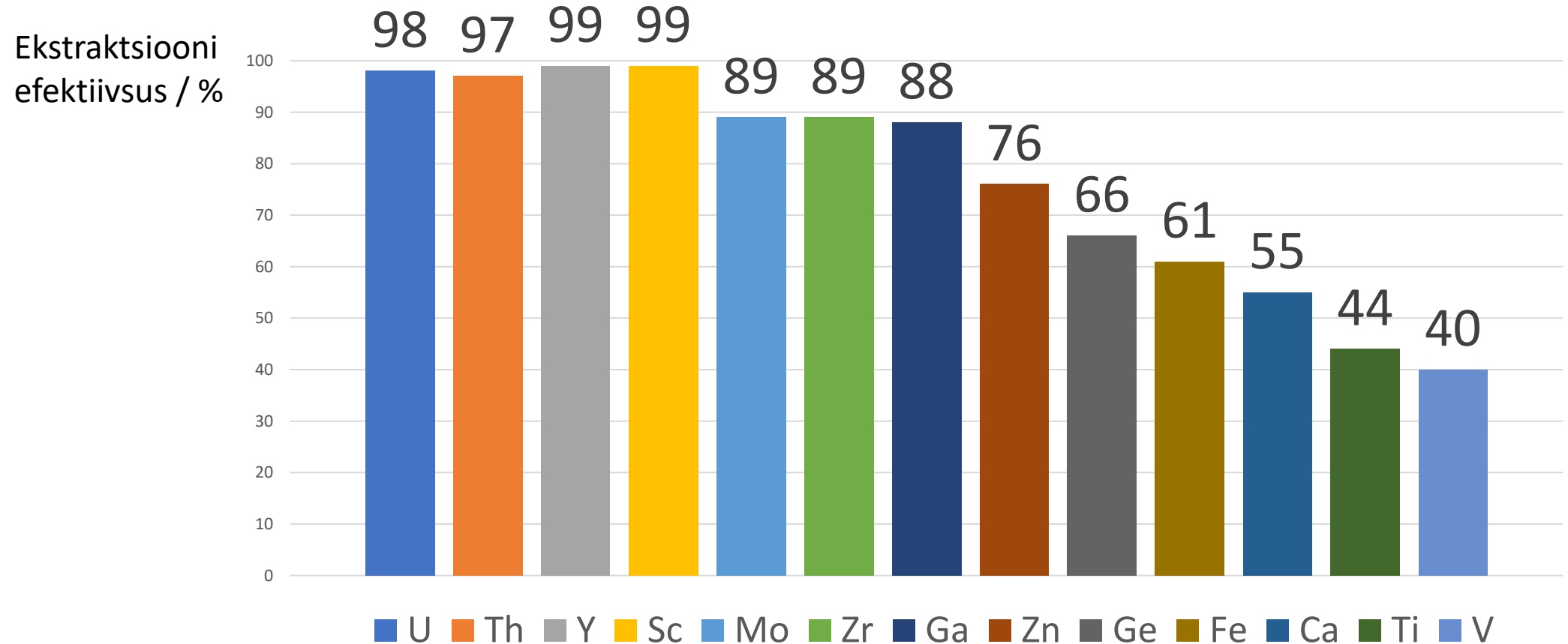


Ekstraheeritud elemendid



[Two-Step Solvent Extraction of Radioactive Elements and Rare Earths from Estonian Phosphorite Ore Using Nitrated Aliquat 336 and Bis\(2-ethylhexyl\) Phosphate; Jürjo, S; Siinor, L; \(...\); Lust, E; Apr, 2021, MINERALS, 11 \(4\)](#)
[Extraction of REEs and Other Elements from Estonian Graptolite-Argillite and Phosphorite Mineral Acid Solutions Jürjo, S; Siinor, L; \(...\); Lust, E; May 28, 2025; METALS, 15 \(6\)](#)

loonse vedelikuga saame ekstraheerida/eraldada ka hajutatud haruldasi metalle, mis tõstab veelgi Eesti fosforiidi ja graptoliitargilliidi kasutamisevõimalusi kõrgtehnoloogilise materjalitööstuse arendamiseks. Siin: D2EHPA, pH=1.5





Järeldused

- Väga palju uurimistööd ja modelleerimist on vaja teha, et vastata küsimusele: millisest kohast, kuidas kaevandada ja mida teha Eesti fosforiidi ja graptoliitargilliidiga. Vajalikud on uute puuraukude statistiliselt töödeldud andmed nii fosfori kui ka REEde sisalduse kohta.
- On alustatud ammutatud Aru-Lõuna lubjakivikarjääris uute puuraukude puurimisega ja Belgias ning Soomes estraheerimise ja keemilise analüüsimisega. Tulemustest selgub, mida teha edasi.
- Kui 10-20 aasta pärast eksisteerib endiselt vajadus Eestis toodetud REEde järele, siis on vaja koostada kompleksne maavarade kasutamise plaan, mis hõlmab lubjakivi, glaukoniitliivakivi (K toore), savi, graptoliitargilliidi ja fosforiidi komplekset kaevandamist ja koondab huvitatud ettevõtted kõikide maavarade väärindamiseks.
- Lisaks on Ida-Virumaal tegelikult oluliselt palju lihtsamini kasutuselevõetavaid loodusressursse: tuule ja päikeseenergia, mille abil toota nn rohelist elektrolüütilist vesinikku ja sellest ning õhulämmastikust ammoniaaki ning järgnevalt tuhandeid reagente.
- Samuti on võimalik kasutusele võtta hästilagunenud turvas (Oru, Kalina, Püssi, Tudulinna, jt freesturba kaevanduste jääde), mis reostab loodust heitgaasidega (CO_2 , NH_3 , N_2O , H_2S , PH_3) ja toota sellest erinevaid, sh ka eksootilisi ja kallihinnalisi kemikaale, laiatarbe- ja kallihinnalist eriotstarbelist taastuvenergeetikas rakendatavat süsinikku jne.

Täna tähelepanu eest!

Tänuavaldused:

- ETAG (IUT20-13, PRG676)
- EL õiglase ülemineku fondi projektid Ida-Virumaal: ÕÜF1, ÕÜF2, ÕÜF12 ja ÕÜF13
- Eesti teaduse tippkeskused: TK 141, TK 210
- Energiatehnoloogia projekt: SLOKT10209T
- Materialitehnoloogia projektid: SLOKT12180T and SLOKT12181T
- ESS Estonian participation development projekt
- Iseauto leping AuveTech OÜ
- H2Electro OÜ
- Estanc OÜ

European cities face big challenges if they want to comply with the Paris Agreement to reduce greenhouse gas emissions. Fuel cells and hydrogen (FCH) technology can contribute significantly towards reducing emissions and facilitating the necessary green energy transition in European regions and cities.

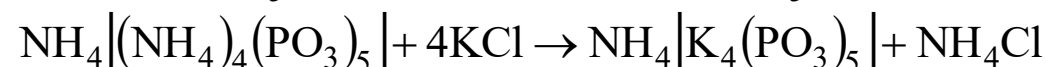
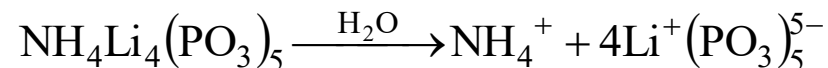
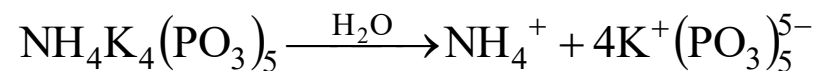
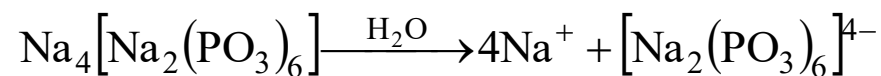
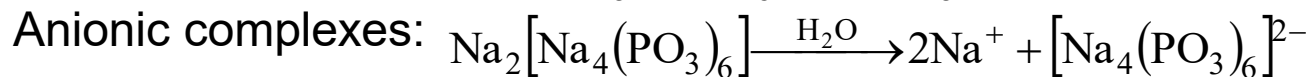


Safe, clean and competitive: Europeans cities and regions want to improve local air quality with hydrogen-fueled fleets.



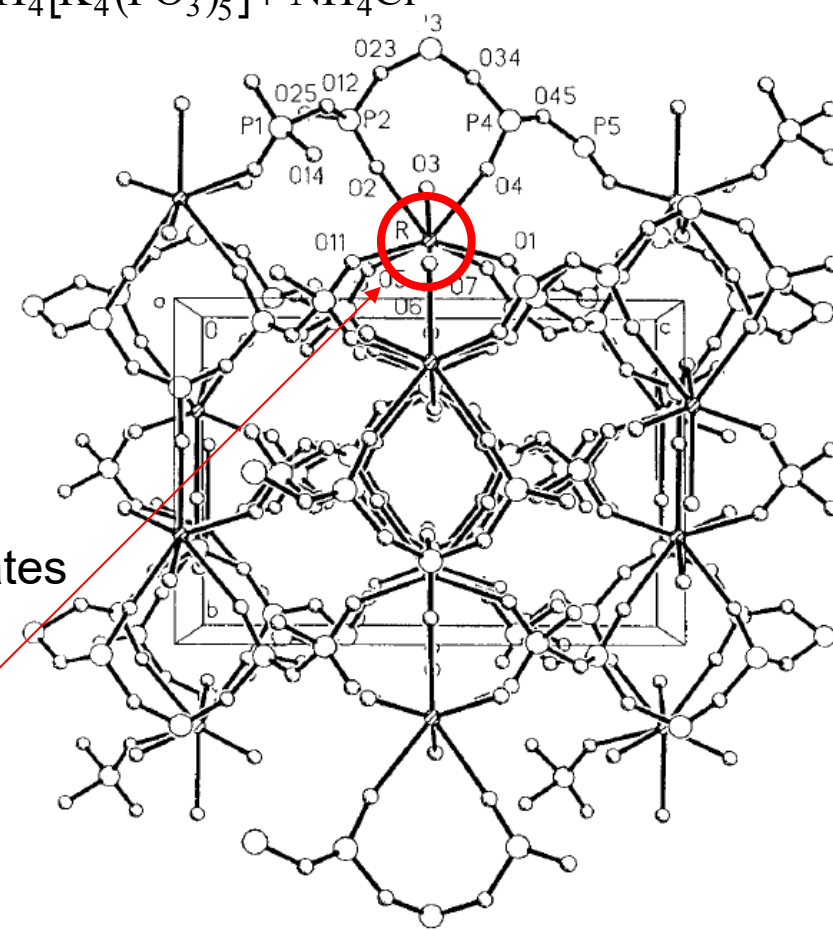
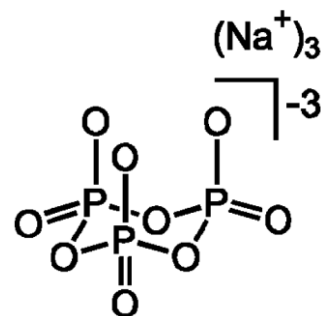
1887 – Ph.D. thesis on metamerism of metaphosphates

(i.e. HPO₃ acid salts (NaPO₃)₂, Mg₆Na₂(PO₃)₁₄)



Synthesis of $\text{M}_3\text{Na}_2(\text{PO}_3)_8$ (M = Mg, Co, Zn, Ni)

$\text{M}_4\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M = Ba, Pb, Cu)



General chemical formular for polymeric phosphates

linear $\text{M}^{\text{I}}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$

cyclophosphates $\text{M}^{\text{I}}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$

ultraphosphates MP_5O_{14}

(M = La, Nd, Sm, Eu, Gd)

**Gustav Heinrich
Johann Apollon**

Tammann uuris
fosforis happe
soolade omadusi,
ka nn **polümeer-**
seid fosfaate.

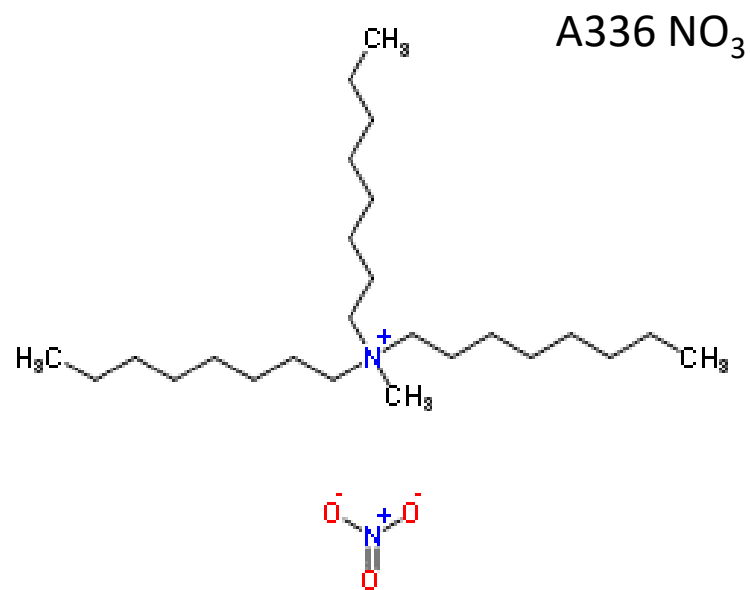
Samuti ka
metallidest
valmistatavaid
sulameid, kaasarat
ud roostevaba ja
eriotstarbelised
terasid.

Uudse REEde tootmise meetodi (ekstraheerimise) etapid

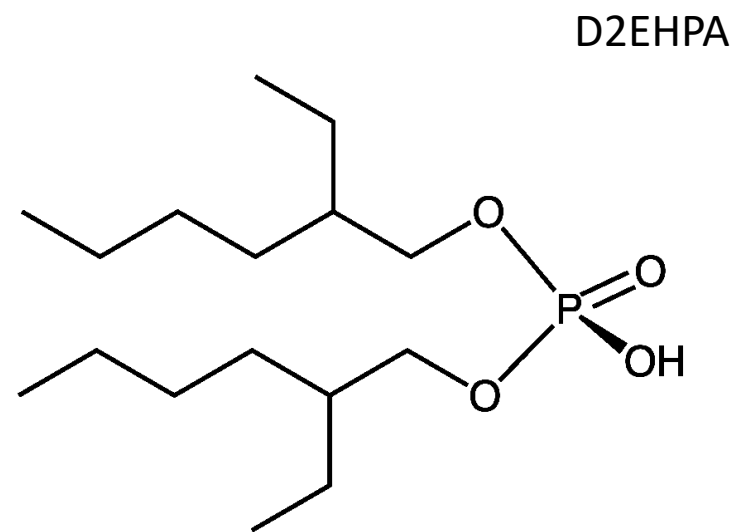
Ekstraktsioon viiakse läbi kahes etapis

- Fosforiidimaagi lahustamine 7,5M lämmastikhappe lahuses (või 5M HCl lahuses)
- Esimene ekstraktsioon
- Rafinaadi osaline neutraliseerimine 1M NaOH-ga (pH 1,5ni).
- Teine ekstraktsioon
- Tulemuste mõõtmine ICP-MS seadmel
- Elektrokeemiline sadestamine Cu elektrodile
- Elektrokeemiline sadestamine Au elektrodile
- Bi ionide mõjust REE-de sadestamisele Au ja Cu elektrodidele.

Kasutatud ekstrahendid



Aliquat 336 (trioktüülmetüül ammooniumkloriid)
modifitseeritud KNO₃-ga



di- 2-etüülheksüülfosfaat

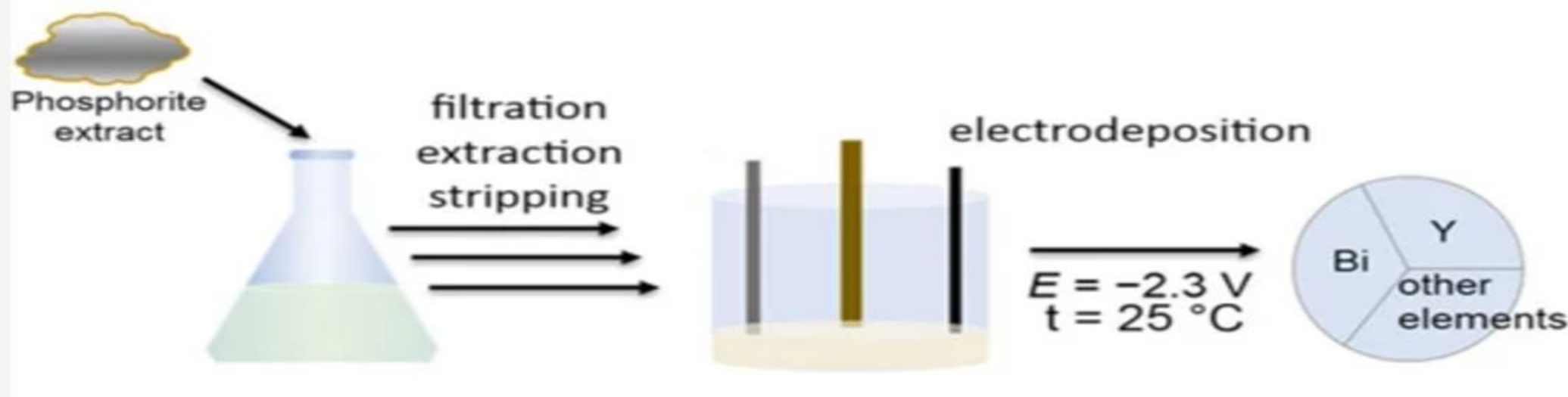
Ioone test vedelikest saab väga efektiivselt REEsid sadestada madalatel (kuni 60 °C) temperatuuridel.
Leiab aset väga oluline elektrienergia kulu vähenemine.

Yttrium Separation from Phosphorite Extract Using Liquid Extraction with Room Temperature Ionic Liquids
Followed by Electrochemical Reduction; S. Jürjo, O. Oll, E. Lust; *Metals* 2024, 14(8),

927; <https://doi.org/10.3390/met14080927>

[Electrochemical co-reduction of praseodymium and bismuth from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis\(fluorosulfonyl\)imide ionic liquid](#) Jürjo, S; Oll, O; (...); Lust, E; May 2022; ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, 138

[Extraction of REEs and Other Elements from Estonian Graptolite-Argillite and Phosphorite Mineral Acid Solutions](#)
Jürjo, S; Siinor, L; (...); Lust, E; May 28 2025; METALS, 15 (6)



Graphical Abstract

Two-Step Solvent Extraction of Radioactive Elements and Rare Earths from Estonian Phosphorite Ore Using Nitrated Aliquat 336 and Bis(2-ethylhexyl) Phosphate; Jürjo, S; Siinor, L; (...); Lust, E; Apr, 2021, MINERALS

11 (4)

Table 3. Extraction efficiency (E in %), distribution ratio (D) of REE, Sc, Y, U, Th, and TI in concentrated nitric acid and from partly neutralized nitric acid (pH = 1.5) using D2EHPA as an extractant.

Element	Concentrated Nitric Acid (7.5 M)		Partly Neutralized Nitric Acid pH = 1.5	
	E%	D	E%	D
La	2.60	0.03	92.98	13.25
Ce	3.27	0.03	94.51	17.21
Pr	6.61	0.07	94.91	18.65
Nd	3.52	0.04	95.27	20.14
Sm	4.80	0.05	97.39	37.31
Eu	5.27	0.06	98.01	49.25
Gd	4.60	0.05	97.77	43.84
Tb	8.02	0.09	98.81	83.03
Dy	14.12	0.16	99.24	130.58
Ho	19.10	0.24	99.53	211.77
Er	27.70	0.38	99.50	199.00
Tm	43.17	0.76	99.55	221.22
Yb	58.38	1.40	99.44	177.57
Lu	66.38	1.97	99.62	262.16
Sc	92.86	14.00	99.30	141.31
Y	27.06	0.37	99.57	228.93
U	91.53	10.81	98.32	58.43
Th	92.50	12.33	96.99	32.27
TI	4.54	0.05	3.47	0.04

Võimaldab
eelkontsen-
-treerida-
lahjad
REEd jt
elemendid

Radioakt.el
eemaldami
ne

Kasutades 1.5 M HNO₃ vesilahust saame me Eesti fosforiidis olevad metallid ekstraheerida ühe korraga.... seega nad kontsentreerida edaspidiseks selektiivseks üksteisest eraldamiseks.

Two-Step Solvent Extraction of Radioactive Elements and Rare Earths from Estonian Phosphorite Ore Using Nitrated Aliquat 336 and Bis(2-ethylhexyl) Phosphate; Jürjo, S; Siinor, L; (...); Lust, E; Apr, 2021, MINERALS

11 (4)

Table 2. Content of rare earths, some radioactive elements, toxic elements, and d-metals in concentrated phosphorite ore. 2.46 g phosphorite ore powder was dissolved in 100 mL 7.5M HNO₃. Dissolution was performed in a 200 mL plastic bottle for 1 h. Dissolution was performed at room temperature.

Element	Concentration, ppm	±ppm
La	226.5	4.53
Ce	464.5	9.29
Pr	58.9	1.18
Nd	257.42	5.15
Sm	51.33	1.03
Eu	12.28	0.25
Tb	10.13	0.20
Dy	66.43	1.33
Gd	77.37	1.55
Ho	13.43	0.27
Er	31.32	0.63
Tm	3.52	0.07
Yb	17.24	0.34
Lu	2.18	0.04
Hf	0.54	0.01
Y	464.37	9.29
U	46.47	0.93
Th	5.08	0.10
Tl	2.33	0.05
Pb	40.86	0.82
As	26.4	0.53
Ti	12.21	0.24
V	24.4	0.49
Mo	13.91	0.28

Suhteline
hinnang
võrreldes
teisi mardlaid

Normaalne
Hea
Normaalne
Kõrge (Nd)
Hea
Madal.
Hea
Hea,
Hea
Hea
Kõrge (Er).
Normaalne,
kõrge,
Madal,
madal,
väga hea (Y), normaalne,
Madal,
madal,
madal,
Madal,
madal,
madal,
madal,
madal

Sum. REE=1600ppm, pole
paha

Fosforiidi
rikastatud
maak prof.
Aadu Loog`i
kogust.
(REE
ligilähedaselt
1700ppm)
mis on
tootmist
võimaldav
kontsentratsi
oon.

Aluskorra kivimid

Maakoore rifting

Orogenees
(mäe tekke)

Murenemine

REE-d on laiali
jaotatud väga
erinevatesse
maakoore ja
süvamere
leiukohtadesse

Maagi
koostis varieerub
väga tugevasti
sõltuvalt leiukohast!
Sellest tuleneb
vajadus leida sobiv
keemiline meetod
REEde tootmiseks.

Sageli leidub neid
vanade vulkaanide
kaldeerades!

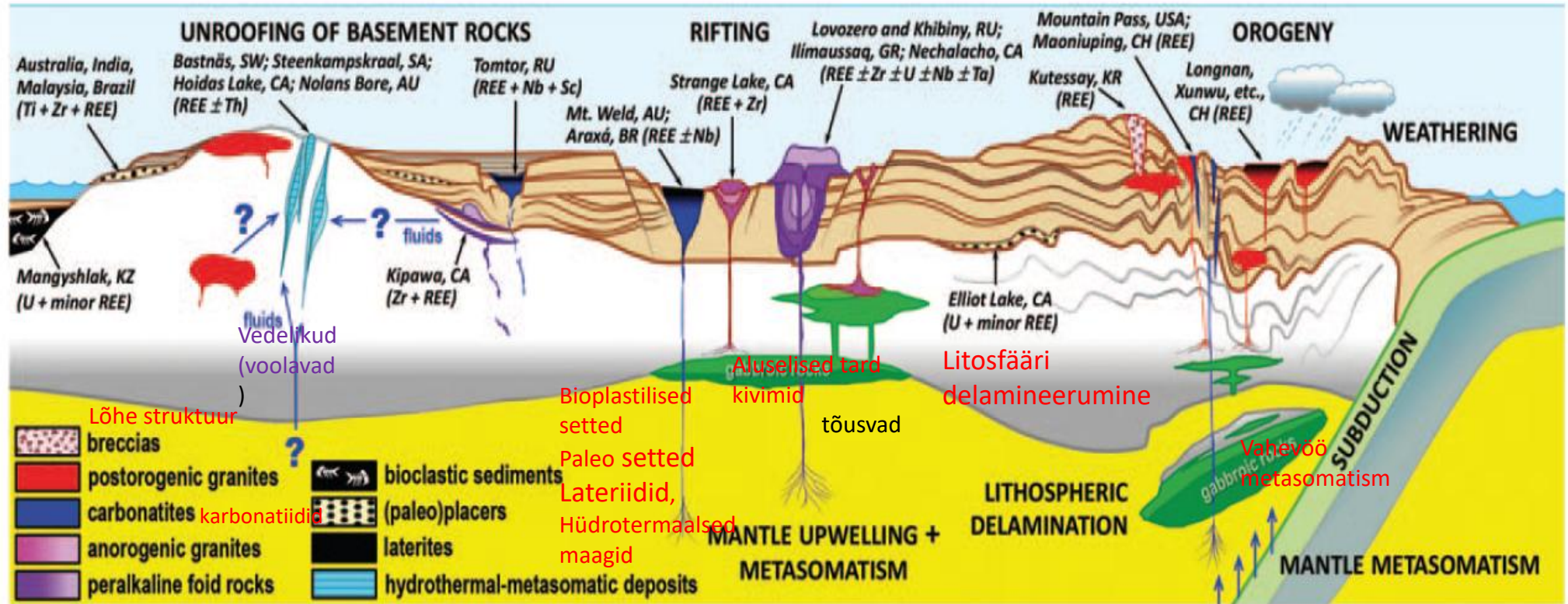


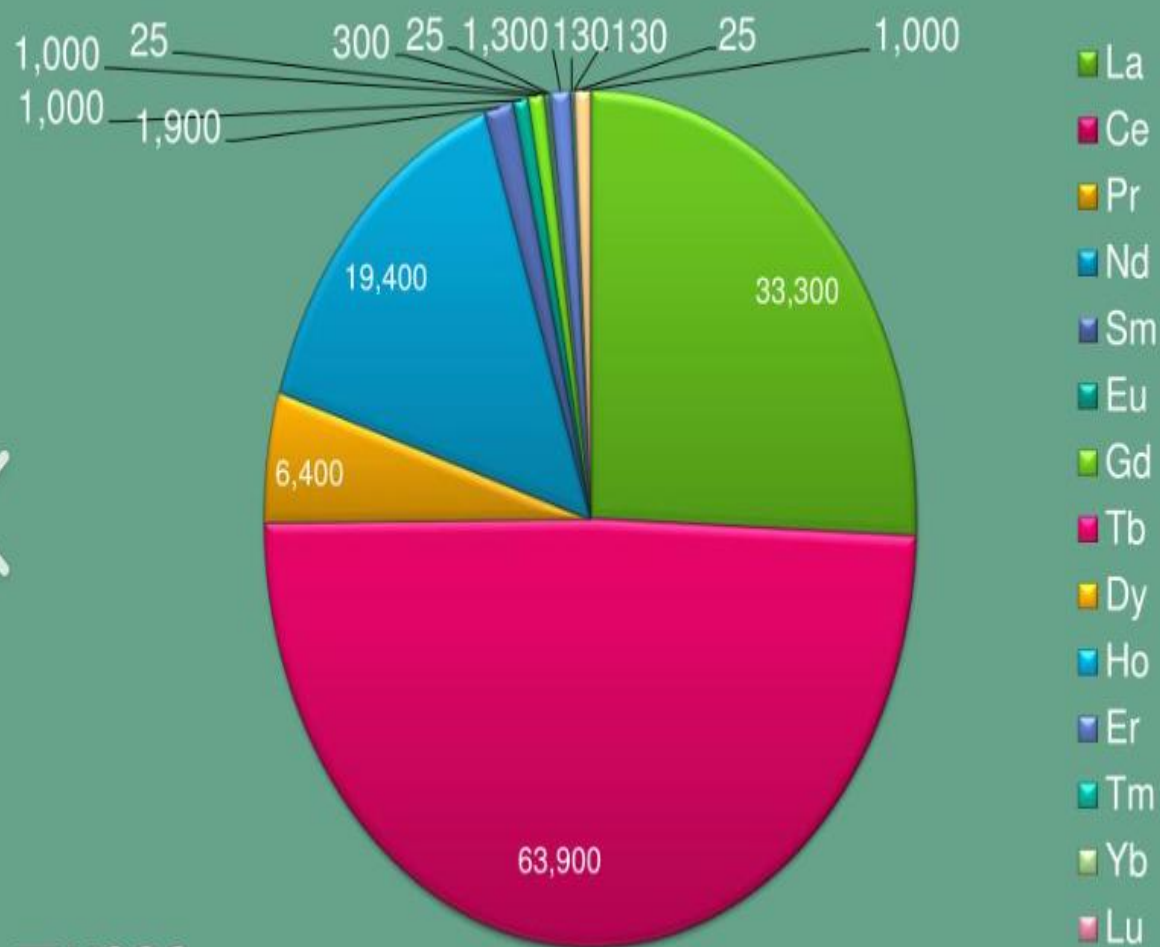
FIGURE 5

Major REE deposit types in a tectonic context. Rock types are given in the legend; processes are shown in capital letters; and past, present, and potential producers are in italics (KZ = Kazakhstan; for other abbreviations, see TABLE 1). Bayan Obo, although the world's largest REE deposit, is one of the least well understood (Kynicky et al. 2012) and is not indicated on this diagram

Ion-adsorption clays formed by intense chemical weathering of granites coupled with a three- to fivefold enrichment of the laterite in REEs are another important type of surficial deposit, first recognized in southern China in the 1970s and since identified in Madagascar, Laos, and other (sub)tropical countries. Although these "ionic clays" have

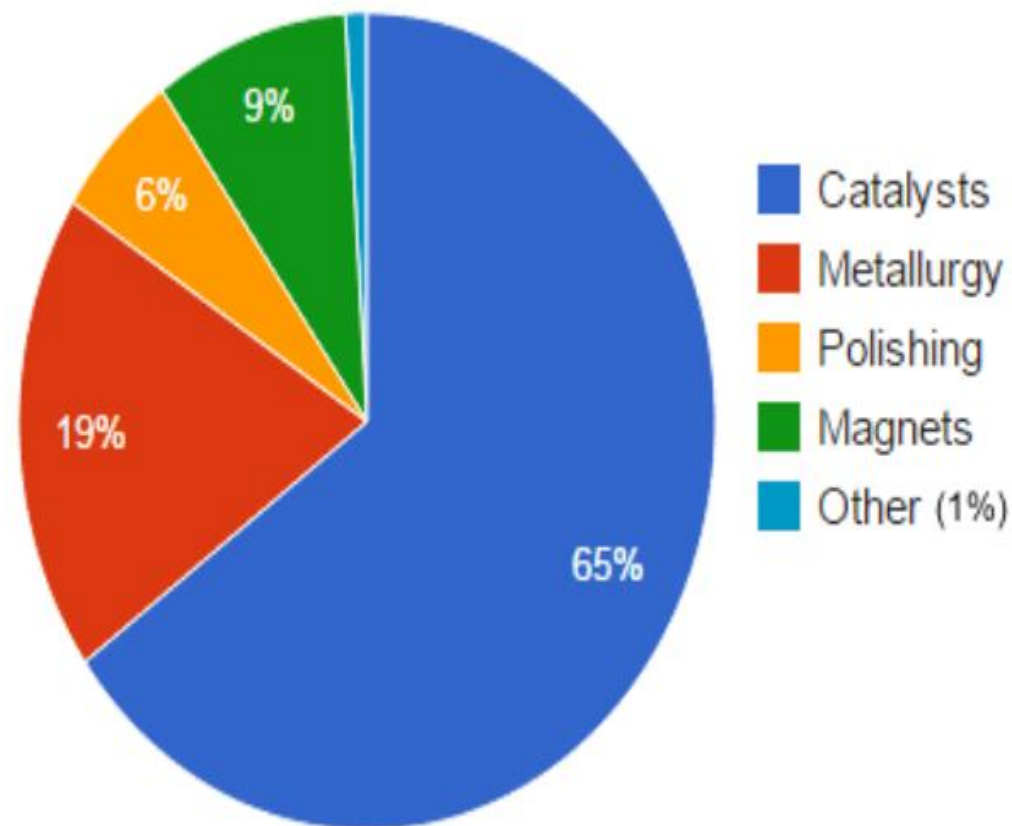
SW- Šveits; SA-CA-Kalifornia; RU-Venemaa; AU-Austraalia; GR –Gröönimaa; CH – Tšehhi, KR-Kreeka

World Production of Rare Earths as Oxides 2009



Total Production of ~130,000 metric tons REO

Uses of Rare Earth Elements



Uses in the United States as reported by the United States Geological Survey Mineral Commodity Summary, 2013

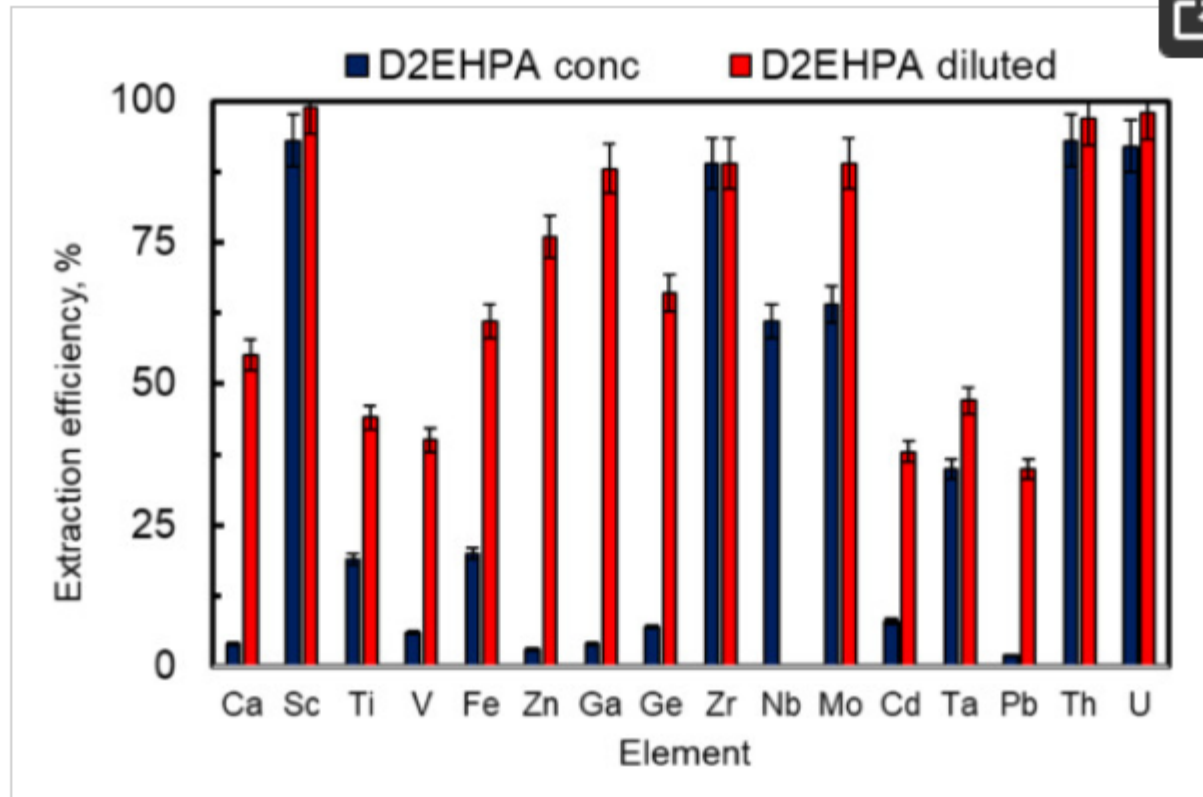


Figure 2. Extraction efficiencies of REE and other selected elements from phosphorite ore dissolved in concentrated and dilute partly neutralized nitric acid using D2EHPA as an extractant. 7.5M nitric acid designates the concentrated acid and raffinate at pH 1.5 value designates diluted nitric acid media. The time of extraction was 1 h all time. Extraction was performed at room temperature. Undiluted D2EHPA was used as an extractant.

Tulemused: AES*. Osa Pr on elektroodi pinnal, kuid enamik on sadenenud elektrokeemilise raku põhja. Osa on jäänud aga ka lahusesse!

Label	Element Label	Concentration	Unit	Concentration SD
Blank	Pr	0	mg/L	0
7A (initial concentration, dilution factor x10)	Pr	2520,12	mg/L	0,99
7B (final conc.) Vortex with Conts HNO3	Pr	799,19	mg/L	1,85
7 C (precipitated to working electrode)	Pr	79,51	mg/L	0,07
Precipitated to bottom of the cell	Pr	1641,30	mg/L	1,44

*AES - aatomadsorptsioonspektroskoopia

Põhilised mineraalid

Composition of selected rare-earth minerals

name	idealized composition	primary rare-earth content
allanite	$(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+})(\text{R}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3 \text{Si}_3 \text{O}_{13} \text{H}$	R = light lanthanoids
apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{F}$	R = light lanthanoids
bastnasite	$\text{RCO}_3 \text{F}$	R = light lanthanoids (60–70%)
euxenite	$\text{R}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{TiO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	R = heavy lanthanoids plus Y (15–43%)
fluorite	CaF_2	R = heavy lanthanoids plus Y
gadolinite	$\text{R}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Be})_3 \text{Si}_2 \text{O}_{10}$	R = heavy lanthanoids plus Y (34–65%)
laterite clays	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	R = heavy lanthanoids plus Y
loparite	$(\text{R}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_3$	R = light lanthanoids (32–34%)
monazite	RPO_4	R = light lanthanoids (50–78%)
perovskite	CaTiO_3	R = light lanthanoids
sphene	$\text{CaTiSiO}_4 \text{X}_2$ (X = $\frac{1}{2}\text{O}^{2-}$, OH^- , or F^-)	R = light lanthanoids
xenotime	RPO_4	R = heavy lanthanoids plus Y (54–65%)
zircon	ZrSiO_2	R = both light and heavy lanthanoids plus Y

Rare-earth content in selected minerals (%)

rare-earth element	bastnasite (Mountain Pass, California)	bastnasite (Bayan Obo, China)	monazite (Mount Weld, Australia)	xenotime (Lehat, Malaysia)	high-Y laterite (Longnan, China)	low-Y laterite (Xunwu, China)	loparite (Kola Peninsula, Russia)
La	33.8	23.0	25.5	1.2	1.8	43.4	25.0
Ce	49.6	50.0	46.7	3.1	0.4	2.4	50.5
Pr	4.1	6.2	5.3	0.5	0.7	9.0	5.0
Nd	11.2	18.5	18.5	1.6	3.0	31.7	15.0
Sm	0.9	0.8	2.3	1.1	2.8	3.9	0.7
Eu	0.1	0.2	0.4	trace	0.1	0.5	0.1
Gd	0.2	0.7	<0.1	3.5	6.9	3.0	0.6
Tb	0.0	0.1	<0.1	0.9	1.3	trace	trace
Dy	0.0	0.1	0.1	8.3	6.7	trace	0.6
Ho	0.0	trace	trace	2.0	1.6	trace	0.7
Er	0.0	trace	trace	6.4	4.9	trace	0.8
Tm	0.0	trace	none	1.1	0.7	trace	0.1
Yb	0.0	trace	none	6.8	2.5	0.3	0.2
Lu	trace	trace	none	1.0	0.4	0.1	0.2
Y	0.1	trace	<0.1	61.0	65.0	8.0	1.3

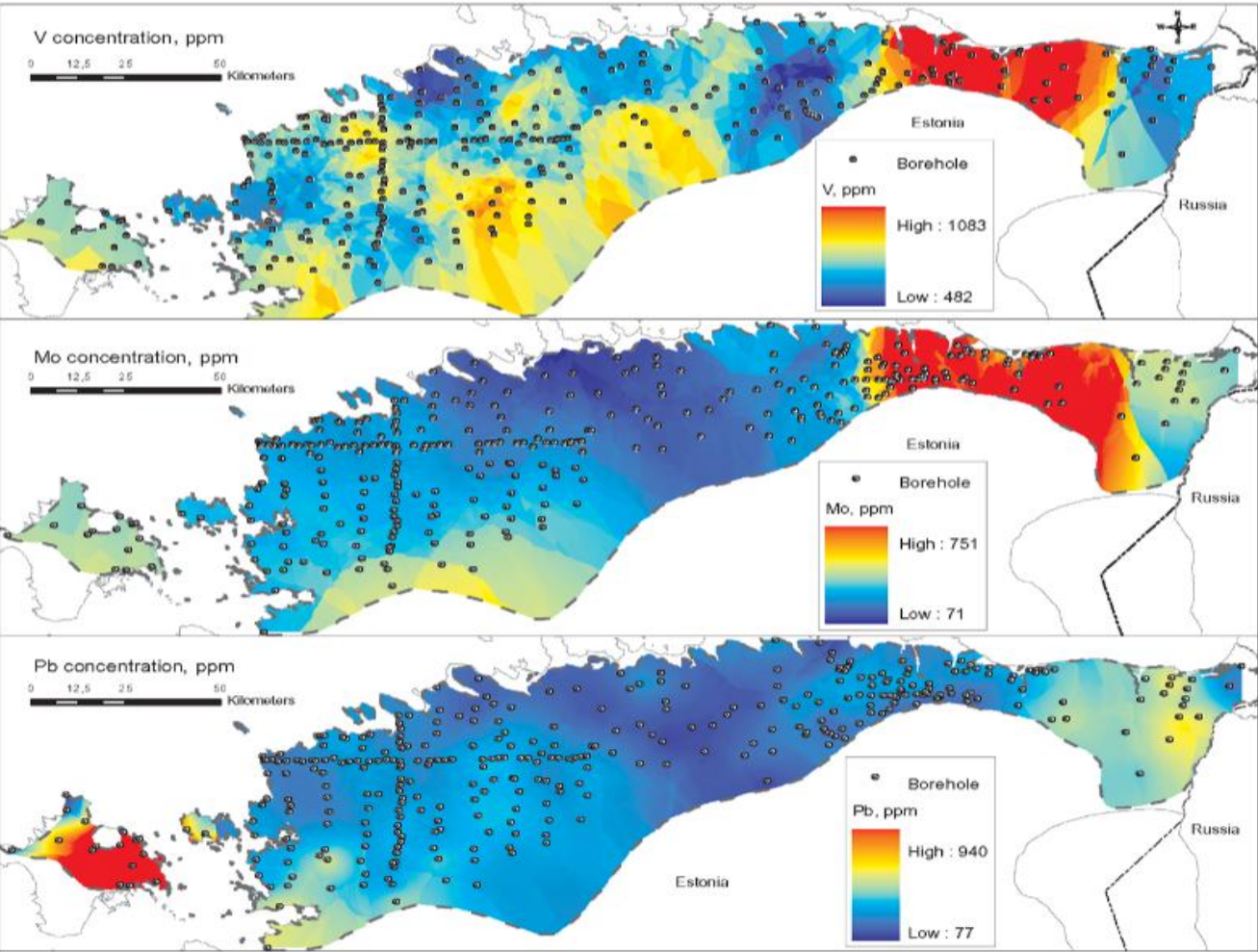


Fig. 2. V, Mo and Pb concentrations in Estonian GA as modeled using calculated average drill core analyses (data: Geological Survey of Estonia, 2008). Element concentration surfaces were modeled by the kriging method using spherical distances (ESRI ArcGIS). For distribution model of V data from 297 drill cores were selected, for Mo 325 and for Pb 345 drill cores were used.

Tähelepanu; GA sisaldab ka U,Th, TI, V, Pb

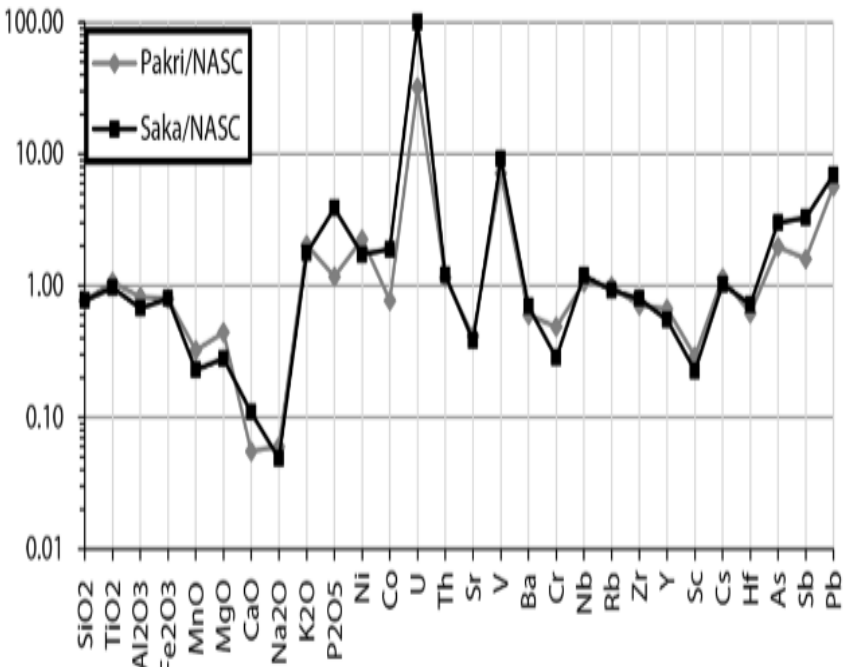


Fig. 3. Major and trace elements of GA samples normalized to NASC (North American Shale Composite) after [40].

REEd jaotatakse kergeteks (La kuni Gd) ja rasketeks (Tb kuni Lu) ja REEde sarnased elemendid (Sc ja Y), kuna osa keemilisi omadusi on väga sarnased raskete REE-dega). Raskeid REEsid maailmas väga vähe! Hinnad ülikõrged:

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56		Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88		Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111							
Light REEs			La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Heavy REEs			Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Fig. 1. Periodic table of the elements, with the REEs highlighted. Yellow indicates Light or ceritic REEs, orange heavy or yttric REEs. Partial coloration indicates grouping of that element as a specific light/heavy REE often differs by author. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

Table 1
Standard ionic radii (r_x) and standard electrode potentials (E°) for REEs and selected elements.

Element	Sc ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
r_x (pm)	74.5	90.0	103.2	101.0	99.0	98.3	97.0	95.8	94.7	93.8
E° (V)	−2.077	−2.372	−2.379	−2.336	−2.353	−2.323	−2.30	−2.304	−1.991	−2.279
Element	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
r_x (pm)	92.3	91.2	90.1	89.0	88.0	86.8	86.1	100	72	102
E° (V)	−2.28	−2.295	−2.33	−2.331	−2.319	−2.19	−2.28	−2.868	−2.372	−2.71

Note: Ionic radii in pm, taken from [8,9], for 6-fold coordination. Standard electrode potentials are those for reaction of form $M^{n+} + xe^- \rightarrow M$, reproduced from [10].

Süsteemi kuulub 118 elementi, mille olemasolu on tõestatud. Neist 98 on leitud loodusest, ülejäänud on saadud tehislikult. Elemendid 93–98, mida leidub looduses väga vähesel määral, avastati esmalt laboratoorsel teel ja alles siis looduslikul kujul. Esimesed 83 elementi on stabiilsed, sealt edasi [radioaktiivsed](#).

Rühm →	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Periood ↓																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

* Lantanoidid	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Aktinoidid	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Perioodilisustabeli elementide grupid

Leelismetallid	Leelismuldmetallid	Lantanoidid	Aktinoidid	Metallid	Poolmetallid	Mittemetallid	Väärisgaasid
----------------	--------------------	-------------	------------	----------	--------------	---------------	--------------