



Turun yliopisto
University of Turku

**Tonni- ja pitoisuusmallit Suomen karbonaatti-
ja alkalikivi-isäntäisille REE- ja P-esiintymille**

Sauli Sillanpää

Pro gradu -tutkielma
Maantieteen ja geologian laitos
Geologian osasto
Geologia ja mineralogia
Marraskuu 2016

Sillanpää, S. 2016. Tonni- ja pitoisuusmallit Suomen karbonatiitti- ja alkalikivi-isäntäisille REE- ja P-esiintymille. Turun yliopisto, maantieteen ja geologian laitos, geologian osasto, pro gradu -tutkielma, 195 s., 64 kuvaa, 31 taulukkoa ja 6 liitettä.

"Defeat is not the worst of failures. Not to have tried is the true failure."

— George Edward Woodberry

TURUN YLIOPISTO

Maantieteen ja geologian laitos / geologian osasto

SILLANPÄÄ, SAULI ALEKSI: Tonni- ja pitoisuusmallit Suomen karbonaatti- ja alkalikiviisäntäisille REE- ja P-esiintymille

Pro gradu -tutkielma, 195 s, 6 liitettä

Geologia ja mineralogia

Marraskuu 2016

Tutkimuksen tarkoitus oli luoda tonni- ja pitoisuusmallit Suomen karbonaatti- ja alkalikiviisäntäisille REE- ja P-esiintymille. Tämä tutkimus oli pohjatyötä Geologian tutkimuskeskuksen ”Mineraaliset raaka-aineet Suomessa”-projektille, jossa hyödynnetään tämän tutkimuksen t-p-malleja. Suomessa on 10 tunnettua karbonaattiesiintymää ja 10 alkalikiviesiintymää, joissa REE- ja P-rikastumat ovat juonissa, feniiteissä, alkaligneiseissä ja intruusioissa. Fosforia on myös regoliiteissa.

Tutkimuksessa käytettiin USGS:n kehittämän kolmivaiheisen kvantitatiivisen arviointimenetelmän kahta ensimmäistä vaihetta. Tutkimuksessa muodostettiin (I) ajantasaiset kuvailevat mallit karbonaattisissa ja peralkalisissa intruusioissa oleville REE- ja P-rikastumille ja tehtiin (II) tonni- ja pitoisuusmallit näille. Tonni- ja pitoisuusmallit muodostettiin pääasiassa Fennoskandian kilven tunnetuista esiintymistä; P-karbonaattit (9 kpl), REE-peralkalikivet (17 kpl) ja P-peralkalikivet (10 kpl), mutta REE-karbonaattit (33 kpl) tehtiin globaaliin tietoon perustuen. Kuvailevien mallien avulla valikoidut hyvin tunnetut esiintymät (karbonaattit 38 kpl ja peralkalikivet 36 kpl) vietiin havaintomatriisina SPSS Statistic 22-ohjelmaan. Aineistosta laskettiin tilastollisia tunnuslukuja ja analysoitiin sitä. Tutkimusesiintymiä vertailtiin keskenään ajallisesti, alueellisesti, pitoisuuksittain ja tonneittain.

Tulosten mukaan t-p-mallien luotettavuus vaihtelee aineistojen välillä. Globaalin aineiston tulokset ovat luotettavampia ja esiintymien määrä on suurempi kuin Fennoskandian aineistossa. Yleisesti aineistojen tonnit ja pitoisuudet eivät noudattaneet log-normaali-jakaumaa. Vain Fennoskandian P-karbonaattien ja globaalien REE-karbonaattien tonnit ja pitoisuudet noudattivat log-normaali-jakaumaa. Voidaan myös todeta, että aineistojen tonnit noudattivat log-normaali-jakaumaa paremmin kuin pitoisuudet.

Asiasanat: karbonaatti, alkalikivi, tonni- ja pitoisuusmalli, harvinaiset maametallit, fosfori, Suomi

UNIVERSITY OF TURKU

Department of geography and geology / geology section

SILLANPÄÄ, SAULI ALEKSI: Grade and tonnage models for carbonatite- and alkaline rock-hosted REE and P deposits in Finland

Master's thesis, 195 pages, 6 appendices

Geology and mineralogy

November 2016

This research's aim was to create grade-tonnage models for the carbonatite- and peralkaline-hosted REE and P deposits in Finland. This work provides background information for the Geological Survey of Finland project "National mineral resources in Finland". There are 10 known carbonatite and 10 alkaline deposits in Finland. REE and P are concentrated in dykes, intrusions and fenites. Phosphorus is also concentrated in regolith.

In this research, the three-part quantitative assessment method was partly used, which comprise (I) updated descriptive models for carbonatite and peralkaline intrusions and (II) construction of grade-tonnage models for these deposit types. The assessment of hypothetical REE and P mineral resources in undiscovered deposits wasn't part of this study. The grade and tonnage models were constructed from well-known Fennoscandia's P deposits in carbonatites (9 deposits), REE deposits in peralkaline intrusions (17), and P deposits in peralkaline intrusions (10). The grade-tonnage model for REE deposits is based on global data (33 deposits). Well-known carbonatite (38) and peralkaline (33) deposits were analyzed by the SPSS Statistic 22 software. Statistical parameters were calculated from the deposit data. Deposits were compared to each other by geological age, geographical location, grade and tonnage.

According to the results, grade-tonnage models reliability varies between the deposit data. Global deposits are more reliable and the number of deposits is bigger than in Fennoscandia's deposit data. In general, the distributions of REE and P grades and tonnages did often differ from log-normality in the grade-tonnage models. Only the distributions of Fennoscandia's P-carbonatites and global REE-carbonatites grades and tonnages didn't differ from log-normality. It is also worth noting, that usually tonnages were log-normally distributed rather than grades.

Keywords: carbonatite, alkaline rock, grade and tonnage model, rare earth elements, phosphorus, Finland

Sisällys

1	JOHDANTO	1
2	TUTKIMUKSEN TAUSTA JA TAVOITTEET	3
2.1	Harvinaiset maametallit ja fosfori alkuaineina	3
2.2	Harvinaisten maametallien ja fosforin taloudellinen merkitys	5
2.3	Varat ja tuotanto.....	6
2.4	Tutkimuksessa käytetyt ohjelmat ja käytetty termistö	8
2.5	Työn tavoitteet	8
3	KARBONATIITIT JA SILIKAATTISET ALKALIKIVET	10
3.1	Yleistä	10
3.2	Karbonatiitit	12
3.2.1	Petrogeneesis ja tektoniset ympäristöt	12
3.2.2	Koostumus ja mineralogia	15
3.2.3	Feniittiytyminen	21
3.3	Silikaattiset alkalikivet	22
3.3.1	Petrogeneesis ja tektoniset ympäristöt	22
3.3.2	Koostumus ja mineralogia	24
4	REE- ja P-MALMITYYPIT	26
4.1	Yleistä	26
4.2	REE-mineraalit	28
4.3	REE-malmit karbonaateissa	31
4.4	REE-malmit alkali- ja peralkalikivissä	34
4.5	Muut REE-malmityypit.....	42
5	SUOMEN KALLIOPERÄN KEHITYS	51
6	SUOMEN KARBONATIITIT	57
6.1	Yleistä	57
6.2	Siilinjärven arkeinen karbonaatti	61
6.3	Proterotsooiset Laivajoen, Kortejärven, Petäikkö-Suvantovaaran ja Halpasen intruusiot....	63
6.4	Devonikautinen Soklin karbonaattikompleksi.....	66
6.5	Naantali	72
6.6	Korsnäs	74
6.7	Panjavaara ja Petäiskoski	76
6.8	Likamännikön kompleksi.....	77
7	SUOMEN SILIKAATTISET ALKALIKIVET	78
7.1	Yleistä	78
7.2	Proterotsooiset Katajakankaan, Lamujärven ja Suomenniemen esiintymät	79
7.3	Devonikautinen Iivaaran alkalikivi-intruusio	82
7.4	Simontaival, Säaskilammit ja Kokalmus	85
7.5	Likamännikön kompleksi.....	87
7.6	Reuhkapuron ja Jonkerin intruusiot	87
8	AINEISTO	89
8.1	Yleistä	89
8.2	Tietokannat ja julkaisumateriaalit	90

8.3	Mineraalivarantojen luokittelu ja raportointikoodit (JORC ja NI 43-101)	91
8.4	Fennoskandian tutkimusaineisto	94
8.4.1	Karbonatiitit	95
8.4.2	Silikaattiset alkalikivet	96
8.5	Globaali tutkimusaineisto	97
8.5.1	Karbonatiitit	98
8.5.2	Silikaattiset alkalikivet	98
9	TUTKIMUSMENETELMÄT	99
9.1	Yleistä	99
9.2	Malmiesiintymämallit	101
9.2.1	Kuvailevat mallit	102
9.2.2	Tonni- ja pitoisuusmallit	102
9.2.3	Tonni- ja pitoisuusmallien virheet	104
9.3	Kohdealueet (permissive tracts)	105
9.4	Tuntemattomien esiintymien lukumäärän arvioiminen	106
9.5	Tietojen järjestäminen ja tilastolliset menetelmät	106
10	TULOKSET	108
10.1	Yleistä	108
10.2	Fennoskandian aineiston tulokset	109
10.2.1	Karbonatiitit	109
10.2.2	Silikaattiset alkalikivet	111
10.3	Globaalin aineiston tulokset	113
10.3.1	Karbonatiitit	113
10.3.2	Silikaattiset alkalikivet	120
11	TULOSTEN TARKASTELU	126
11.1	Tutkimusaineiston vertailu	126
11.1.1	Karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymien määrä eri geologisilla maailmankausilla, esiintymien iät ja pitoisuudet	131
11.1.2	Karbonatiittien ja peralkalikivien pitoisuudet ja tonnit	138
11.1.3	Karbonatiittien ja peralkalikivien pitoisuudet ja tonnit alueittain	141
11.2	Tuntemattomien esiintymien arviointi	147
12	JOHTOPÄÄTÖKSET	149
13	KIITOKSET	152
14	LÄHTEET	153

LIITTEET

Liite 1. Lyhenteet.

Liite 2. Tietokannassa annetut tiedot

Liite 3. Varantojen ja varojen luokittelun terminologia

Liite 4. Karbonatiittien kuvaileva malli

Liite 5. Peralkalikivien kuvaileva malli

Liite 6. Tutkimusaineiston esiintymät

Liite 6a. Karbonaattiitit

Liite 6b. Peralkalikivet

1 JOHDANTO

Ihmiskunta on tarvinnut metalleja kehittyäkseen sivilisaatioksi (Briskey *et al.* 2007, Cunningham *et al.* 2007, Hitzman 2007, Idman *et al.* 2007). Globaalin elintason nousun sekä kaupungistumisen että väestönkasvun myötä metallien kysynnän ennustetaan edelleen kasvavan tällä vuosisadalla, mikä johtaa uusien kaivosten perustamiseen ja malminetsintään myös Suomessa (GTK 2010, Uusisuo 2012). Suomen kallioperässä on edelleen löytymättömiä metalliesiintymiä, joiden löytymisen potentiaali on korkea (Eilu 2012, Sarapää *et al.* 2013, 2015).

Suomen talouskasvu on riippuvainen raaka-aineista, eikä Suomi voi olla täysin riippuvainen raaka-aineiden tuonnista. Suomen on parannettava omien mineraalivarantojen riittävyyden tuntemusta ja laajennettava niiden taloudellista hyödyntämistä. Tämän toteuttamiseksi tarvitaan asiantuntevaa tietoa nykyisten löydettyjen mineraalivarantojen sijainneista, niiden nykyisistä varannoista ja mahdollisesti löytymättömien mineraalivarantojen olemassa olost. Lisäksi tarvitaan tietoa esiintymien hyödyntämisen vaikutuksista vesistöihin, maaperään, ilmaan ja biodiversiteettiin (Eilu *et al.* 2015). Malminetsintä ja kaivosteollisuus kilpailevat muun maankäytön kanssa, mistä voi aiheutua ongelmatilanteita paikallisten asukkaiden maankäytön ja elinkeinojen kanssa. Nykyään myös ympäristöasioiden hoitaminen on kaivosyhtiöiden imagon kannalta tärkeämpää kuin aikaisempina vuosikymmeninä (Kivinen ja Aumo 2015). Metalleja kierrättämällä ei voida täysin tyydyttää kaikkien metallien kysyntää (Eilu *et al.* 2015).

Metalleja kulutetaan runsaasti esimerkiksi teollisuudessa, infrastruktuurin ylläpitämisessä ja rakentamisessa. Metallit ovat välttämättömiä nykyisenlaisen vakaan teollisuusyhteiskunnan ylläpitämiseksi kaikilla elämän osa-alueilla (GTK 2010). Perusmetallit muodostavat suuren osan kaikesta metallituotannosta, mutta korkean teknologian metallien kysyntä ja käyttö ovat lisääntyneet yhä enenevässä määrin moderneissa yhteiskunnissa (GTK 2010). Tässä työssä ”hi-tech -metals” tarkoittaa korkean teknologian metalleja, joita käytetään ydinvoimateollisuudessa, magneeteissa, metallurgiassa, keramiikassa, teknologiateollisuudessa ja nopeasti kasvaneen vihreän energiateknologian sovelluksissa. Hi-tech-teollisuus käyttää REE:tä monissa sovelluksissa (taulukko 1) (Hoatson *et al.* 2011). Fosforin tärkein käyttö on maatalouden lannoitteissa (Lintinen 2015).

Taulukko 1. Yhteenveto harvinaisista maametalleista ja niiden pitoisuuksista kuoressa sekä käyttötarkoituksista (Weng et al. 2015).

Alkuaine	Alkuaineen nimi	IUPAC luokittelu	Keskimääräinen ppm kuoressa	Käyttökohteet
La	Lantaani	Kevyt	31	Optiikka, katalyyysi
Ce	Cerium	Kevyt	63	Kemialliset sovellukset, värit, lasin kiillotus
Pr	Praseodyymi	Kevyt	7,1	Magneetit, optiikka
Nd	Neodyymi	Kevyt	27	(SmCo) magneetit, laserit, hybridi kulkuneuvot
Pm	Prometium	Kevyt	-	Vähäistä käyttöä johtuen radioaktiivisuudesta, atomipatterit
Sm	Samarium	Kevyt	4,7	Magneetit, laserit, kevyet magneetit
Eu	Europium	Kevyt	1	Laserit, lääketieteen sovellukset
Gd	Gadolinium	Kevyt	4	Lääke- ja tietokoneollisuuden sovellukset
Tb	Terbium	Raskas	0,7	Laserit, valaistus, kevyet magneetit
Dy	Dysprosium	Raskas	3,9	Magneetit, hybridi-autot
Ho	Holmium	Raskas	0,83	Laserit
Er	Erbium	Raskas	2,3	Laserit, lääke- ja ydinvoimateollisuuden sovellukset
Tm	Tulium	Raskas	0,3	Röntgensäteiden synnyttäminen
Yb	Ytterbium	Raskas	2	Laserit, kemianteollisuuden sovellukset
Lu	Lutetium	Raskas	0,31	Lääke- ja kemianteollisuuden sovellukset
Sc	Skandium	-	14	Avaruusteknologia- ja metalliteollisuuden sovellukset, polttokennot
Y	Yttrium	Raskas	21	Laserit, keramiikka, suprajohteet, mikroaaltosuodattimet

Työni tarkoitus oli luoda tonni- ja pitoisuusmallit karbonatiitti- ja alkalikivi-isäntäisille REE- ja P-esiintymille Suomessa ja maailmalla. Työssäni kerrotaan Suomen karbonatiitti- ja alkalikiviesiintymien malmivarannoista ja geologisista yleispiirteistä. Lisäksi käsitellään tärkeät REE-malmityypit ja mainitaan hyvin tunnettuja esiintymiä. Työssäni vertaillaan myös tilastollisesti karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymiä sekä keskenään että muihin tunnettuihin karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymiin alueellisesti, ajallisesti, tonnien ja pitoisuuksien osalta.

2 TUTKIMUKSEN TAUSTA JA TAVOITTEET

2.1 Harvinaiset maametallit ja fosfori alkuaineina

Fosfori (P, $Z=15$) on epämetalli, joka luetaan typpiryhmään jaksollisen järjestelmän p-lohkossa. Fosforin elektronikonfiguraatio on $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ ja sillä on useita allotrooppisia muotoja. Fosforia on fosfaatti-anionina (PO_4^{-3}) mineraaleissa, kuten fluoriapatiitissa $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ja monatsiitissa $(\text{Ce},\text{La},\text{Y},\text{Th})\text{PO}_4$ sekä ksenotiimissa $\text{Y}(\text{PO}_4)$. Karbonaatiiteissa on usein apatiittia, jossa kationina on kalsiumioni ja anioneina fosfaatti ja kloori, fosfaatti ja fluori tai fosfaatti ja hydroksidi. Apatiitin fosfaatti-ionit ovat osittain korvautuneet CO_3^{-} -radikaalilla (Wenk ja Bulakh 2004). Fosfaatti muodostaa stabiileja mineraaleja, koska hapen elektronegatiivisuus on suurempi kuin fosforin, minkä vuoksi happitetraedrin pinta on varautunut negatiivisesti (Harris 2002). Fosfori rapautuu kasveille käyttökelpoiseen muotoon ortofosfaatti-ioneina apatiitista (PO_4^{-3}) (Holtan *et al.* 1988, Hartikainen 1991, Mengel *et al.* 2001, Vance *et al.* 2003).

REE-alkuaineet, joihin lasketaan 17 metallia (harvinaiset maametallit; engl. *Rare Earth Elements, Rare Earths, Rare Earth Metals*), luokitellaan atomin järjestysluvun (Z) mukaan landanoidit ($Z=57-71$) La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ja Lu. Lisäksi niihin luetaan siirtymämetallit Sc ($Z=21$) ja Y ($Z=39$) (kuva 1). Ne jaetaan edelleen kahteen ryhmään atomin järjestysluvun perusteella; LREE (kevyet harvinaiset maametallit) Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd ja HREE (raskaat harvinaiset maametallit) Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ja Lu (Henderson 1996). Kaikkia REE:tä on luonnossa paitsi prometiumia (Pm), jolla on vain lyhyen puoliintumisajan omaavia radioaktiivisia isotooppeja (Castor ja Hedrick 2006).

IUPAC Periodic Table of the Elements

IUPAC Periodic Table of the Elements																					
1 H hydrogen [1.007, 1.008]																	2 He helium 4.003				
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight														5 B boron [10.80, 10.83]	6 C carbon [12.00, 12.02]	7 N nitrogen [14.00, 14.01]	8 O oxygen [15.99, 16.00]	9 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]															13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08, 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05, 32.08]	17 Cl chlorine [35.44, 35.48]	18 Ar argon 39.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.97	35 Br bromine [79.90, 79.91]	36 Kr krypton 83.80				
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3				
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3, 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon				
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Uut ununtrium	114 Fl flerovium	115 Uup ununpentium	116 Lv livermorium	117 Uus ununseptium	118 Uuo ununoctium				
57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutetium 175.0							
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium							



Kuva 1. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä (IUPAC 2016). Harvinaisia maametalleja (17 kpl) ovat jaksollisessa järjestelmässä atomin järjestysluvun perusteella La–Lu ($Z=57-71$), mutta mukaan luetaan myös Sc ($Z=21$) ja Y ($Z=39$). La–Lu luetaan lantanideihin samankaltaisten kemiallisten, fysikaalisten ja sovellusominaisuuksien vuoksi. Harvinaiset maametallit sijoittuvat f-lohkoon paitsi Y ja Sc, jotka sijoittuvat d-lohkoon. Fosfori (P, $Z=15$) sijaitsee p-lohkoon typpiryhmässä.

Puhtaiden REE-alkuaineiden väri on raudanharmaa tai hopeinen. Ne ovat pehmeitä, sähköä johtavia ja kemiallisesti reaktiivisia. Osa niistä on voimakkaasti magneettisia, joka johtuu paramagnetismista (Chetwyn *et al.* 2010). Hundin säännön mukaan seitsemän paritonta elektronia voi asettua f-orbitaaleille ja kaikilla elektroneilla on samansuuntaisesti järjestäytynyt spin. Tästä johtuen syntyy poikkeuksellisen voimakas magneettikenttä. Lisäksi osalla harvinaisista maametalleista on erikoisia optisia ja luminanssiominaisuuksia, mitkä liittyvät elektronikonfiguraatioon ja elektronien virittäytymiseen alhaisemmalta energiatasolta korkeammalle energiatasolle (Housecroft ja Sharpe 2012). Elektronien virittäytymisessä korkealle energiatasolle elektroni absorboi energiaa ja syntyy komplementtivärejä (punainen tai vihreä). Relaksaatiossa eli elektronien palautuessa perustilaansa syntyy myös fotonien emitoimisessa värejä (Housecroft ja Sharpe 2012, Jaireth *et al.* 2014).

Harvinaisten maametallien kemialliset ominaisuudet tekevät niistä merkittäviä korkean teknologian sovelluksissa (Weng *et al.* 2015). Neodyymiä käytetään tietokoneiden kovalevyissä (HDD) ja erittäin voimakkaissa neodyymimagneeteissa (NdFeB-tyyppi), jotka ovat kymmenen kertaa tehokkaampia kuin ferrimagneetit (Minowa 2008). Terbiumia ja yttriumia käytetään energiaa säästävissä lamputissa ja europiumia käytetään näytöissä (Chetwyn *et al.* 2010).

Harvinaiset maametallit eivät ole harvinaisia luonnossa. Niiden ryhmänimi johdattaakin lukijan harhaan. Nämä alkuaineet nimettiin vuosien 1700–1800 aikana, koska suurin osa löydettiin ja määriteltiin silloin oksideina harvinaisista mineraaleista. Harvinaisiksi maametalleiksi luettiin tuolloin metallit, joita oli vaikea erottaa kivistä (Xie *et al.* 2014). Pienestä ruotsalaisesta Ytterbyn kylästä Tukholman läheltä löydettiin yhteensä neljä harvinaista maametallia; yttrium (1794, *Johan Gadolin*), erbium (1843, *Carl Gustav Mosander*), terbium (1878, *Carl Gustav Mosander*) ja ytterbium (1878, *Jean Charles de Marignac*). Vasta vuonna 1945 (*Charles D. Coryell, Jacob A. Marinsky ja Lawrence E. Glendenin*) oli kaikki harvinaiset maametallit tunnistettu, kun prometium löydettiin vahingossa ydinreaktioiden hajoamistuotteena Manhattan-projektissa (Hoatson *et al.* 2011, Tasman Metals Ltd 2015).

Maan kuoresta 99 % koostuu 12 alkuaineesta (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, H, Mn ja P). Vain yksi prosentti on muita alkuaineita, joihin myös REE:t kuuluvat (Skinner 1976). Harvinaisia maametalleja on Maan kuoressa arviolta noin 150–220 ppm (mm. Long *et al.* 2012, Jaireth *et al.* 2014). Maan kuoressa on keskimäärin enemmän Ce (33 ppm), La (63 ppm) ja Nd (27 ppm) kuin tunnetusti taloudellisesti tärkeitä metalleja, kuten Cu (28–55 ppm), Pb (17 ppm), Zn (70 ppm) ja PGE (Rudnick ja Gao 2003, Chetwyn *et al.* 2010).

2.2 Harvinaisten maametallien ja fosforin taloudellinen merkitys

Mineraalien saatavuuteen liittyy riskejä, jotka johtuvat niiden epätasaisesta jakautumisesta maantieteellisesti, maailmanmarkkinoiden hinnan vaihteluista ja poliittisista oloista (Hernesniemi *et al.* 2011, Uusisuo 2012, Kokko 2014, Virtanen 2015). Euroopan unionin jäsenvaltiot hyödyntävät taloudessaan raaka-aineita, joista osa on luokiteltu kriittisiksi (taulukko 2) (Euroopan Komissio 2014a). Kriittisillä raaka-aineilla (Critical Raw Materials, CRMs) tarkoitetaan metalleja ja mineraaleja, joiden saatavuuteen liittyy poliittisia ja taloudellisia riskejä, jotka ovat taloudellisesti merkittäviä. Lisäksi määritelmään kuuluu, että kriittisten raaka-aineiden kierrätettävyyden ja korvaaminen muilla materiaaleilla on vaikeaa ja kriittisillä raaka-aineilla on merkittäviä ympäristövaikutuksia (COM 2010, Euroopan komissio 2014a, Virtanen 2015). Euroopan komission laatimassa kriittisten raaka-aineiden listassa mainitaan harvinaiset maametallit ja fosfaatti (COM 2014, Euroopan Komissio 2014a, b, c). REE:t kuuluvat ns. hi-tech-metalleihin (Hatch 2012). Hi-tech-metalleiksi luetaan REE:n lisäksi Li, Be, Ti, V, Co, Ga, Ge, In, Nb, Mo, Sb, Ta, W ja platinaryhmän metallit Ru,

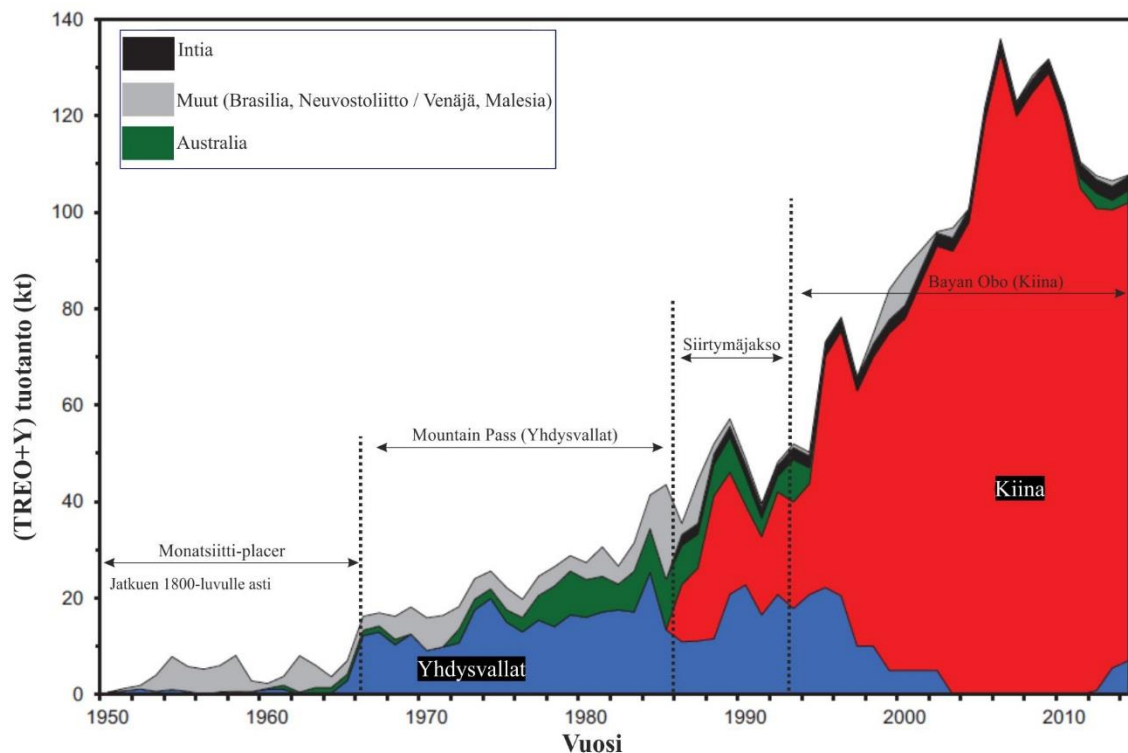
Rh, Pd, Os, Ir, Pt (Kihlman ja Lauri 2013). Fosforin merkitys on välttämätön modernille maataloudelle, ollen lannoitteiden keskeinen osa, jota ei voi korvata muilla aineilla (Lintinen 2015).

Taulukko 2. Kriittiset raaka-aineet (Euroopan komissio 2014a, Virtanen 2015).

Kriittiset metallit ja raaka-aineet
Antimoni
Beryllium
Boraatti
Fluorisälpä
Fosfaatti
Gallium
Germanium
Grafiitti
LREE (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ja Eu)
HREE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ja Lu)
Indium
Koksilaadun kivihiili
Koboltti
Kromi
Magnesiitti
Magnesium
Niobium
Pii (metallinen)
PGM (Ru, Rh, Pd, Os, Ir ja Pt)
Volframi

2.3 Varat ja tuotanto

REE:n globaalit varannot ja varat esitetään usealla tavalla ja niiden arviot vaihtelevat kirjallisuudessa. Globaalisti REE-esiintymien varannoiksi arvioidaan yhteensä 615,5–619,5 Mt malmia (Chetwyn *et al.* 2010, Weng *et al.* 2015), joista 51,4 % on karbonaattiesiintymissä (Weng *et al.* 2015). Nykyään globaalit REE-varat ovat 130 Mt malmia (USGS 2015a, b, 2016). Kiina tuottaa nykyisin yli 95 % (129 000 t) kaikesta REE:stä (kuva 2). Kiinan monopoliasema ja sen päätös tiukentaa näiden varojen vientiä aiheutti yleistä huolta maailmalla REE-metallien riittävydestä (Tse 2011, Sarapää *et al.* 2015). Liitteessä 3 on terminologiaa varantojen ja varojen luokitteluun.



Kuva 2. Globaali harvinaisten maametallien tuotanto vuosien 1950–2015 aikana. Varsinainen tuotanto alkoi 1950-luvulla vähäisellä monatsiitti-placeresiintymien hyödyntämisellä. Yhdysvaltojen Mountain Pass -esiintymän hyödyntäminen näkyy suurena osuutena kaikesta tuotannosta 1960-luvun lopusta aina 1980-luvun loppuun. Mountain Pass kaivoksen huipputuotanto oli 1980-luvulla, mutta 2010-luvulla Yhdysvallat on alkanut tuottamaan uudestaan REE:tä. Siirtymäjaksolla Kiinan, Yhdysvaltojen ja muiden maiden tuotannot olivat lähes samansuuruiset, kunnes Kiinan Bayan Obo -esiintymän ja muiden REE-esiintymien hyödyntäminen on ollut dominoivaa koko 2000-luvun. Kiina tuottaa nykyisin noin 95 % kaikista REE-metalleista, mikä on kasvattanut huolta Länsimaissa niiden saannista (Weng et al. 2014).

Julkaisuissa käytetään usein lyhenteitä harvinaisten maametallien varannoista tai tuotantomääristä. REO (*Rare Earth Oxide*) tarkoittaa harvinaisten maametallien oksideja. Kirjallisuudessa voidaan ilmoittaa harvinaisten maametallien yhteismäärä myös lyhenteellä TREO (*Total Rare Earth Oxide*) (liite 1). TREO:n yhteydessä voidaan myös ilmoittaa yttrium ($\text{TREO} + \text{Y}_2\text{O}_3$). Laboratoriosta saadut REE-analyysit on ilmoitettu raporteissa ppm:nä (*parts per million*) ja 10 000 ppm on 1 p- % RE_2O_3 . Tässä työssä REE- ja P-pitoisuudet ilmoitetaan suurimmaksi osaksi painoprosentteina.

Globaalisti merkittäviä REE-esiintymiä ovat muiden muassa Bayan Obo Kiinassa (1540 Mt, TREO 5,95 %, Weng et al. 2015) ja Mountain Pass Yhdysvalloissa (18,4 Mt, TREO 7,98 %, Molycorp 2013), jotka molemmat ovat karbonaateissa. Mountain Pass -kaivos suljettiin kannattomuuden takia ja Molycorp yhtiö hakeutuu konkurssiin vuonna 2016 (Mining 2015). Tärkeitä REE-esiintymiä Suomessa ovat Katajakangas ja Kontioaho, joiden varannot ovat 4,5

Mt malmia sekä tuotannosta poistettu Korsnäsin lyijymalmikaivos (tuotettu 36 000 lantanidirikastetta) (Kihlman ja Lauri 2013).

Lannoitteiden käytön kasvun ennustetaan FAO:n arvion mukaan lisääntyvän vuoden 2008 43,8 miljoonasta tonnista 52,9 miljoonaan tonniin vuoteen 2030 mennessä (Tenkorang ja Lowenberg-DeBoer 2009, Lintinen 2015). Eurooppa tuo muualta lähes kaiken fosforin (92 %). Euroopassa on vain Suomessa ja Venäjällä fosforin tuotantoa. Siilinjärven kaivos on EU:n ainoa fosforikaivos, ja siellä louhitaan malmia noin 10 Mt vuodessa (varannot ja varat yhteensä 1878 Mt ja 3,8 % P_2O_5 , Pöyry 2009). Suomen koko fosforivarannoiksi arvioidaan 2363 Mt ja 4,0 % P_2O_5 (Lintinen 2015). Suomi tuotti apatiittirikastetta yhteensä 946 234 t vuonna 2014 (Brown *et al.* 2016). IFDC (International Fertilizer Development Center) arvioi maailman fosfaattivarannoiksi (resource) 290 Gt ja fosfaattikivivaroiksi (reserves) 60 Gt (Van Kauwenbergh 2010). Vuonna 2014 maailmassa tuotettiin apatiittirikastetta yhteensä 220–245 Mt (USGS 2015a, Brown *et al.* 2016). Sedimenttiperäinen fosfori muodostaa 75–80 % 225 Mt globaalista fosforikaupasta (USGS 2015a). Fosforin hinnat ovat nousseet ajoittain rajusti, kuten vuonna 2008 700 %. Maailman tunnettujen fosforivarantojen oletetaan riittävän seuraaviksi 300–400 vuodeksi (Van Kauwenbergh 2010, Lintinen 2015).

2.4 Tutkimuksessa käytetyt ohjelmat ja käytetty termistö

Tämän tutkielman kaikkien mallien ja kuvien muokkaamiseen on käytetty CorelDRAW Graphics Suite X8® -ohjelmaa. Taulukkotyö tehtiin Microsoft Excel 2010:llä. Tilastot tehtiin IBM® SPSS® Statistics 22:lla. Tutkielman mineraalien ja kivien suomenkieliset nimet ovat käännetty Saltikoffin (1976) ja Hytösen (1999) mukaan. Kallioperägeologian perusterminologia on Suomen kallioperä: 3000 vuosimiljoonaa -teoksen sanastosta (Lehtinen *et al.* 1998).

2.5 Työn tavoitteet

Työni tarkoitus oli luoda tonni- ja pitoisuusmallit fosfori- ja REE-esiintymille karbonaattisissa ja peralkalisissa-intruusioissa. Lisäksi työssäni kuvailtiin Suomen karbonaatti- ja alkalikivi-isäntäiset REE- ja P-esiintymät ja niiden mineraalivarannot. Työssäni tehtiin kattava julkaisematon Excel-muotoinen tietokanta kaikista globaaleista karbonaatti- ja peralkaliesiintymistä, joista oli arvioitu P- ja/tai REE-varannot sekä selvittää

onko malmiarvio jonkin kansainvälisen tai kansallisen standardin mukainen. Lisäksi työssäni päivitettiin kuvailevat malmimallit ja muodostettiin tonni- ja pitoisuusmallit karbonatiitti- ja peralkalikivi-isäntäisille REE- ja P-esiintymille. Työssäni myös vertailtiin tilastollisesti karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymiä sekä keskenään että muihin tunnettuihin karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymiin alueellisesti, ajallisesti, tonnien ja pitoisuuksien osalta.

Geologian tutkimuskeskus (GTK) tekee oman arvionsa REE:n ja P:n riittävydestä Suomessa hyödyntämällä kvantitatiivisen kolmivaiheisen arviointimenetelmän tuloksia vuosien 2017–2019 aikana. Tosin työssäni ei arvioitu REE:n ja P:n tonnimääriä tai pitoisuuksia, eikä tehty kohdealueiden rajausta ja arvioitu tuntemattomien esiintymien määriä eri kohdealueilla. Tässä vaiheessa on tärkeää huomauttaa, että työni t-p-mallien tulokset eivät ole malmivaranto- tai malmivara-arvioita jonkin kansainvälisen raportointikoodin mukaan (esim. JORC tai NI 43-101). Sen vuoksi niitä ei saa sekoittaa tunnettuihin mineraalivarantoihin (liite 3). Kolmivaiheisen arviointimenetelmän tulokset eivät myöskään ota huomioon ”muokkaajatekijöitä” tai muita kustannuksiin vaikuttavia tekijöitä. Luvussa 8.3 kerrotaan enemmän mineraalivarantojen luokittelusta ja liitteessä 3 on määritelty terminologiaa näille. Työssäni vertaillaan seuraavia asioita:

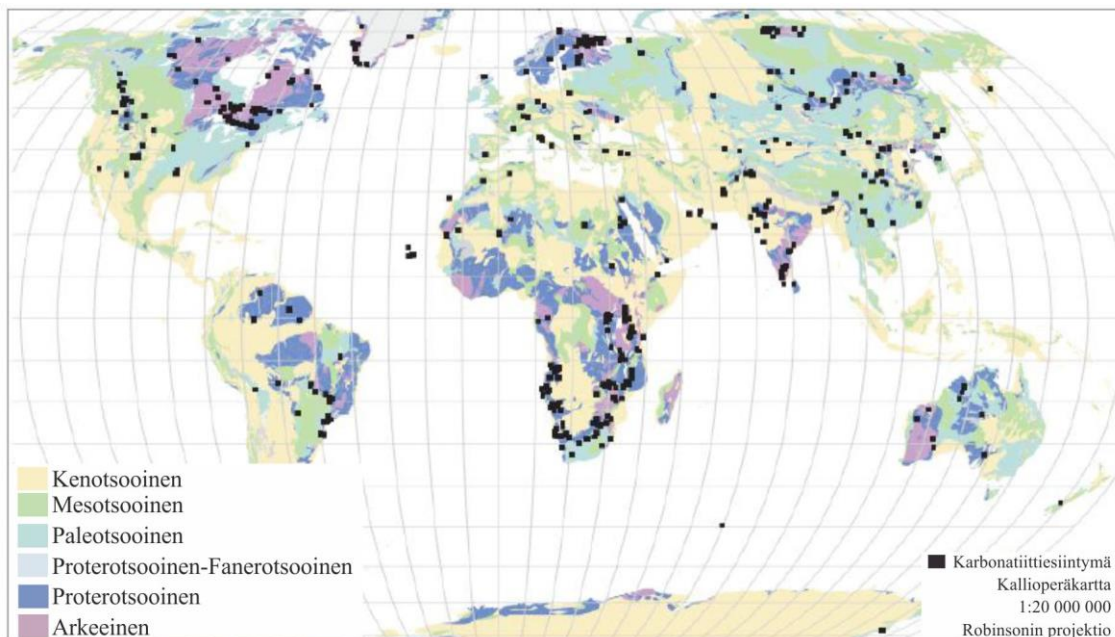
- (I) Fennoskandian ja Suomen tunnettuja karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymiä verrataan tilastollisin menetelmin tunnettuihin vastaavanlaisiin esiintymiin maailmalta,
- (II) määritellään ja luokitellaan Fennoskandian ja Suomen tunnettujen esiintymien tonni- ja pitoisuusmäärät,
- (III) luodaan näiden tilastojen pohjalta tonni- ja pitoisuusmallit REE- ja P -esiintymille karbonatiiteissa ja peralkali-intruusioissa.

Työni on pohjatyötä GTK:n ”Mineraaliset raaka-aineet Suomessa” -projektille, missä kvantitatiivisen kolmivaiheisen arviointimenettelyn avulla (Singer 1993, Singer ja Menzie 2010) luodaan arvioita Suomen löytymättömistä mineraalivarannoista (Rasilainen *et al.* 2010a, b, 2012, 2014, 2016, Eilu *et al.* 2015).

3 KARBONATIITIT JA SILIKAATTISET ALKALIKIVET

3.1 Yleistä

Maailmalta tunnetaan 527 karbonatiittiesiintymää (kuva 3; Woolley ja Kjarsgaard 2008a, 2008b), joista 10 % (49 esiintymää) on ekstrusiivisia (Woolley ja Church 2005). Iältään karbonatiitit ovat arkeeiselta eonilta kvartaarikaudelle; maailman vanhin karbonatiittiesiintymä Tupertalik (3007 Ma) sijaitsee Grönlannissa (Downes *et al.* 2012). Bose (1884) kuvasi karbonatiitit ensimmäisen kerran Narmadan laaksossa Intiassa, mutta vasta myöhemmin tehdyt tutkimukset Pohjoismaissa Högböhm (1895) ja Brøgger (1921) osoittivat niiden olevan magmaattisia. Johannsen (1938) epäili, että karbonatiitit eivät ole magmaattista alkuperää, kunnes Wyllie ja Tuttle (1960) osoittivat kokeellisesti, että kalsiitti kiteytyy sulasta alhaisimmillaan $\sim 650^{\circ}\text{C}$ ja 0,1 GPa oloissa. Karbonatiittien syntyteorian yksityiskohdista ei olla täysin yksimielisiä edelleenkään, vaikka Heinrich (1966) toi esille tämän tutkimuskysymyksen jo 50 vuotta sitten.

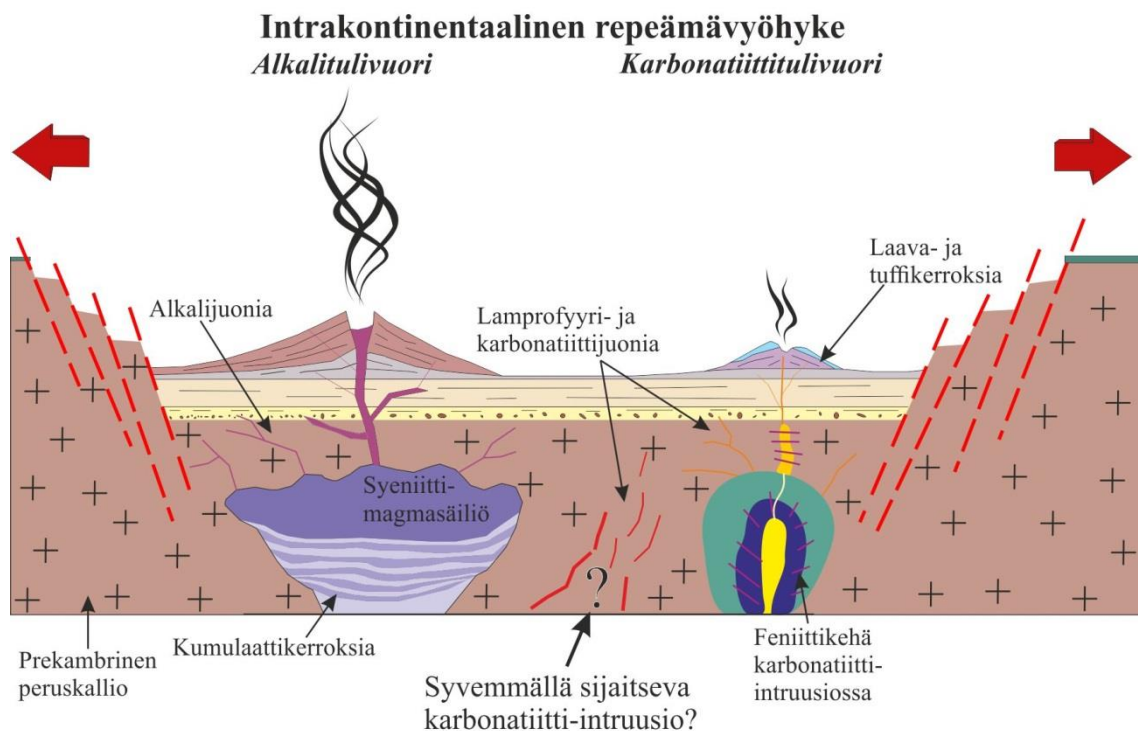


Kuva 3. Karbonatiittikompleksien sijainnit maailmankartalla. Noin 50 % tunnetuista esiintymistä on Afrikassa, jossa puolet sijaitsee Itä-Afrikan hautavajoamassa ja loput suurimmaksi osaksi Namibiassa, Etelä-Afrikassa ja Angolassa. Lisäksi kaksi keskittymää on Kuolan niemimaalla ja Pohjois-Amerikan Kalliovuorilla (Muokattu; Woolley ja Kjarsgaard 2008a).

Karbonatiitteihin liittyy usein alkalikivi-intruusioita, ja monissa tapauksissa karbonatiitit ovat nuorempia kuin paikalliset alkalikivet. Karbonatiitit ovat usein alkalikivikompleksien keskiosassa (Brøgger 1921, Vartiainen ja Paarma 1979, Castor 2008b). Karbonatiitti ja

alkalikivi-intruusiokompleksit ovat taloudellisesti kiinnostavia esiintymiä. Karbonaattiin ja hyvin kehittyneisiin peralkalisiin kiviin rikastuvat myöhäisissä vaiheissa hiilidioksidipitoisesta fluidista Sr, Ba, ja REE (Wall ja Mariano 1996). Karbonaateista louhitaan harvinaisia maametalleja; tällaisista kaivoksista voi mainita mm. Bayan Obo (Yang *et al.* 2009), Mountain Pass (Castor 2008b), Maoniuping (Xie *et al.* 2009) ja Mount Weld (Lottermoser 1990). Maailmalta tunnetaan useita taloudellisesti potentiaalisia alkalikiviesiintymiä, kuten Thor Lake (Kanada) ja Norra Kärr (Ruotsi), mutta Lovozeron (Kuolan niemimaa) peralkaliesiintymä on ainoa REE:a tuottava alkalikivikaivos maailmalla (Verplanck *et al.* 2014) ja sielläkin tuotanto on ajoittain ollut seisahduksissa.

Eroosiotason tulkitseminen on tärkeää, koska sen avulla voidaan päätellä missä kohtaa ollaan karbonaatti tai peralkalikivi-intruusiota. Toisin sanoen voidaan päätellä, kuinka paljon kiveä on erodoitunut pois intruusiosta ja mitä on jäljellä intruusiosta syvemmillä. Nykyisessä eroosiotasossa olevat karbonaatti-, peralkali-, alkali- ja ultramafiset lamprofyrijuonet voivat olla viitteitä syvemmillä sijaitsevasta tuntemattomasta intruusiosta (kuva 4).



Kuva 4. Hypoteettinen poikkileikkausmalli karbonaatti- ja peralkalikivi-intruusioista. Repeämävyyhyke on täytynyt sedimenteillä. Punaiset katkoviivat ovat hauraita siirroksia. Kysymysmerkki viittaa mahdolliseen syvemällä sijaitsevaan karbonaatti-intruusioon, josta voivat olla viitteinä lamprofyri- ja karbonaattijuonet. Malli ei ole mittakaavassa.

Taulukossa 3 on yhteenveto karbonaattien ja alkalikivien tärkeistä piirteistä. Liitteessä 4 on tarkemmin määritelty karbonaattiesiintymien kriittisiä piirteitä (kuvaileva malli) ja lueteltu muutamia tunnettuja esiintymiä.

Taulukko 3. Karbonaattien ja alkalikivien tärkeimmät piirteet.

Tärkeimmät piirteet	Karbonaattit ¹	Alkali- ja peralkalikivet ²
Tektoniikka	Repeämävyöhyke tai post-orogeeninen	Repeämävyöhyke tai post-orogeeninen
Malmiutuminen	Magmaattis-hydrotermiset prosessit	Magmaattis-hydrotermiset prosessit
Assosiaatiot	Nefeliniitti, syeniitti, nefeliini-syeniitti, ijoliitti, alkalikivet, glimmeriitti, pyrokseeniitti	Nefeliniitti, syeniitti, nefeliini-syeniitti, pyrokseeniitti, karbonaatti, ijoliitti
Muuttuminen	Feniittiytyminen (Na-K)	Feniittiytyminen (Na-K)
Arvometallit ja fosfori	P, Nb, Th, U, HREE ja F, Fe, Ba, Sc, Zr, Ti, Ta	Zr, Y, LREE, Th ja P, Nb, Sn, Ta, U

¹ Vartiainen ja Paarma 1979, Orris ja Grauch 2002, Mitchell 2005, Weng et al. 2015

² Wilson et al. 1995, Orris ja Grauch 2002, Petrella et al. 2014, Weng et al. 2015

3.2 Karbonaattit

3.2.1 Petrogeneesi ja tektoniset ympäristöt

Karbonaateista on esitetty useita syntyteorioita. Shand (1945) esitti, että karbonaattit ovat megaksenoliitteja kalkkipitoisesta sedimenttikivestä ja Kukharenko *et al.* (1965) esitti, että karbonaattit ovat syntyneet klinopyrokseeniittien ja muiden silikaattikivien metasomatoosissa. Tutkijoiden keskuudessa saavutettiin yhteisymmärrys karbonaattien magmaattisesta alkuperästä vasta, kun tutkijat löysivät karbonaattilaajoja (Dawson 1962), ja kun saatiin ensimmäiset kokeelliset tulokset karbonaateista (Wyllie ja Tuttle 1960, 1962).

Tutkijat uskovat yleisesti, että karbonaattit muodostuvat erittäin vähäisen (0,1–5 %) osittaissulamisen tuloksena (McKenzie 1985, Downes *et al.* 2005, Jung *et al.* 2012) runsaasti hiilidioksidia sisältävästä vaipan peridotiitista (Gittins ja Harmer 1997, Mitchell 2005). Karbonaattisulat ovat hyvin volatiilipitoisia (H₂O ja CO₂), vesipitoisuuden ollessa 10–15 p-% 1–2 kb:ssa. Hiilidioksidi kuuluu karbonaattien kiteytymiseen (Keppler 2003). Karbonaattimagmaalla on erittäin alhainen viskositeetti jopa 11 GPa:ssa (Mitchell 2005). Karbonaattimagmaojen tiheys kasvaa suuresti paineen funktiona 2000 kg:sta m⁻³ (P = 0,1 GPa) 2900 kg:aan m⁻³ (P = 10,0 GPa), mikä tarkoittaa karbonaattimagmaojen olevan huomattavasti kokoonpuristuvampia kuin korkeamman viskositeetin silikaattimagmaat (Genge *et al.* 1995, Mitchell 2005). Karbonaattimagmaoilla on huomattavasti alempi viskositeetti

kuin silikaattimagmoilla, joten karbonaattisula on merkittävästi liikkuvampaa kuin silikaattisulat (McKenzie 1985). Karbonaattimagmaat voivat olla suoraan peräisin vaipasta ilman kuoren kontaminaatiota (Bell ja Blenkinsop 1989, Jones *et al.* 2013).

Woodardin (2010) ja Woodardin ja Hetheringtonin (2014) mukaan Naantalin karbonaattijuonten synty selittyy karbonaattia sisältävien sedimenttien päätymisellä takaisin vaippaan subduktiassa, jolloin hiilidioksidi metasomatoi vaipan. Thomsenin ja Schmidtin (2008) kokeellisten tutkimusten perusteella karbonaattimagmaa ei voi syntyä dekompressionaalista osittaissulamisesta. Karbonaattimagmaa syntyy mahdollisesti litosfäärin delaminaatiossa (Kukkonen *et al.* 2008) tai merellisen kuoren subduktiassa (Väisänen *et al.* 2000, Eklund ja Shebanov 2002), mikä nostattaa kuumaa astenosfääriä ylös ja tuottaen runsaasti lämpöä luoden mahdollisuuden karbonaattimagman syntymiselle metasomatoituneessa SCLM:ssä (subcontinental lithospheric mantle).

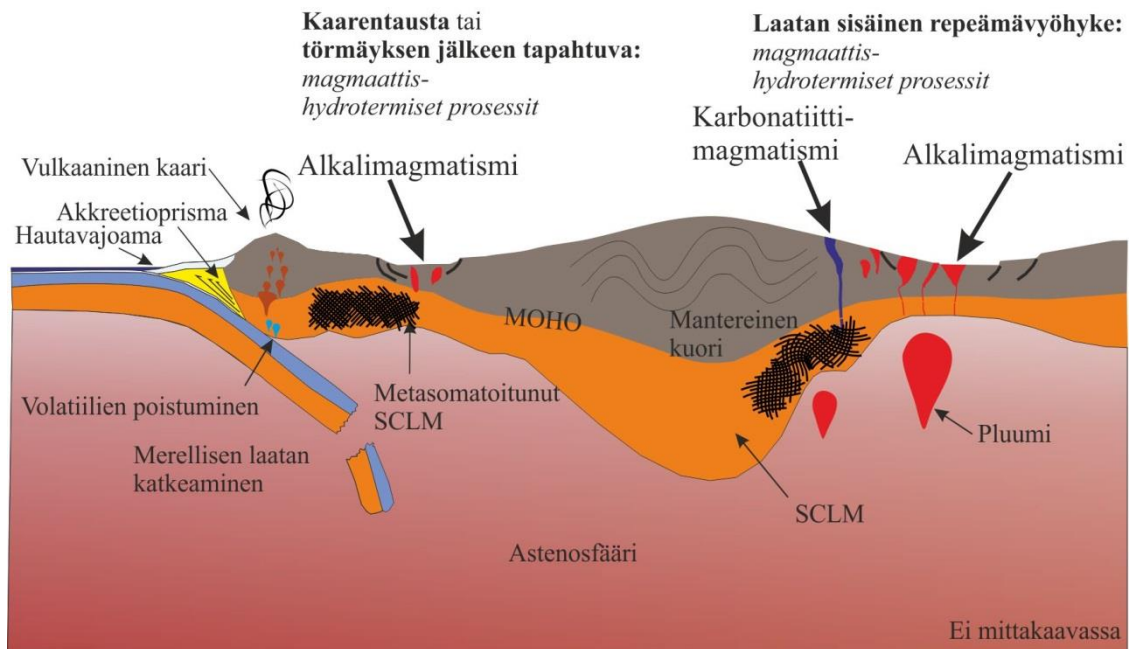
Yleisemmin hyväksytty syntyteoria karbonaattimagmoille on, että karbonaattit ovat peräisin syvältä astenosfääristä (yli 25 kb paineen oloista), josta manttelipluomit aiheuttavat osittaissulamista metasomatoituneessa SCLM:ssä, minkä sulan mukana REE:t kulkeutuisivat magman mukana yläkuoreen (Bell 2001, Bell *et al.* 2004, Jaireth *et al.* 2014). Spinelli-peridotiitti- ja werhliittiksenoliitit alkali- ja karbonaattikomplekseissa osoittavat karbonaattien olevan peräisin syvältä vaipasta (Downes *et al.* 2005). Karbonaattien ja alkalikivien esiintyminen alueellisesti yhdessä (80 % tunnetuista karbonaatti- ja alkalikiviesiintymistä) (Woolley 2003) tukee oletusta siitä, että ne liittyvät samoihin magmaattisiin prosesseihin (Brøgger 1921, Vartiainen ja Paarma 1978, Castor 2008b). Tutkijat eivät ole yksimielisiä karbonaattimagmajen synnyn yksityiskohdista, koska karbonaattien ja alkalikivien magman lähteeksi esitetään myös litosfääriä (Le Bas 1971). Pluumiteoria ei pysty selittämään, miksi karbonaattiteja on mantereisessä kuoressa (88 % tunnetuista karbonaatti- ja alkalikiviesiintymistä), eikä niinkään merellisessä kuoressa (Woolley ja Kjarsgaard 2008a, Woolley ja Bailey 2012). Tutkijoiden mukaan voi olla niin, että merellisessä kuoressa olevia karbonaattiteja ei osata tunnistaa tai että on olemassa jokin erityinen syy, miksi karbonaattit eivät voi muodostua merellisessä kuoressa tai intrudoitua merellisen kuoren läpi (Bailey ja Kearns 2012). Hyvinkin mahdollinen syy karbonaattien puuttumiselle merellisestä kuoresta olisi SCLM:n puuttuminen merellisen kuoren alta. Pääosin mantereissa kuoressa pluumit aiheuttavat osittaissulamista metasomatoituneessa SCLM:ssä. Taulukossa 4 esitetään kolme syntyteoriaa karbonaattimagmoille.

Taulukko 4. Karbonatiittimagmajen yleisimmät petrogeneettiset mallit.

Magmajen sekoittumattomuus ¹	Osittaissulamien ²	Fraktioiva kiteytyminen ³
<p>Homogeenisen magman lämpötila laskee solvus-viivalle, kunnes kaksi sekoittumatonta karbonatiitti- ja syeniittimagmaa ovat keskenään tasapainossa samoissa faasiolosuhteissa.</p> <p>Runsa hiilidioksidipitoisuus laajentaa kahden sulan stabiilisuuskenttää vaipassa.</p> <p>Magman täytyy olla köyhtynyt magnesiumin ja raudan suhteen sekä magma on rikastunut natriumin ja kaliumin suhteen.</p>	<p>Hiilidioksidipitoisen vaippaperidotitiin osittaissulamien tapahtuu invarianttipisteessä (2,8 GPa ja 1230 °C) noin 70 kilometrin syvyydessä.</p> <p>Reaktiot vaipassa: fosteriitti + diopsidi + fluidi → enstatiitti + dolomiitti.</p> <p>Korkeamman paineen reaktiot vaipassa: dolomiitti + enstatiitti → magnesiitti + diopsidi.</p> <p>Pysyvät komponentit ovat sula, hiilidioksidi, diopsidi, dolomiitti, kvartsi, fosteriitti ja enstatiitti.</p> <p>Vaipassa on runsaasti hiilidioksidia. Harzburgiitit ja websteriitit sekä wehriitti ovat vaipan kivilajeja.</p>	<p>Kantamagma on nefeliini-syeniitti-syeniitti, josta fraktioivasti kiteytyy karbonatiitteja ja alkalikiviä.</p> <p>Ensin kiteytyy oliviinia ja klinopyrokseenia, mitkä vähentävät kalsiumoksidin ja magnesiumoksidin osuuksia magmasta.</p> <p>Kalsiittia ei kiteydy enää viimeisissä vaiheissa.</p>

¹ Brooker 1995, Lee ja Wyllie 1998, Winter 2001, Halama et al. 2005² Gittins 1989, Gittins ja Harmer 1997, Lee et al. 2000, Brey et al. 2008³ Bulakh ja Ivanikovin 1996, Cooper ja Reid 1998, Veksler et al. 1998, Bell et al. 1999, Halama et al. 2005

Karbonatiitteja ja alkalikiviä on stabiilien kratonien keskiosissa (esim. Fennoskandian kilpi), mutta tunnetaan muutamia merellisessä kuoressa olevia karbonatiittejakin (Silva *et al.* 1981, Kogarko 1993, Jørgensen ja Holm 2002). Karbonatiitteja on usein ohentuneessa kuoressa, kuten vulkaanisen kaaren tausta-altaassa, anorogeenisessä tektonisessa ympäristössä sekä riftiäytymis- tai siirrosvyöhykkeissä, joita pitkin magma kohoaa dekompressionaalisessa osittaissulamien (kuva 5; Woolley 1989, Rock 1991, Woolley ja Kjarsgaard 2008a, Berger *et al.* 2009, Chakhmouradian ja Zaitsev 2012).



Kuva 5. Skemaattinen malli karbonaatti- ja alkalimagmatismien tektonisista ympäristöistä. Lyhenteet: SCLM=Sub-Continental Lithospheric Mantle. MOHO=Mohorovičić-epäjatkuvuuspinna (Muokattu; Goodenough et al. 2016).

Itä-Afrikan hautavajoamassa on aktiivinen karbonaattitulivuori, 2950 m korkea Oldoinyo Lengai (Dawson 1962, Keller ja Zaitsev 2012, Gill 2010). Ilmaussaquin alkalikivikompleksi Grönlannissa sijaitsee myös riftivyöhykkeessä (MacDonald ja Upton 1993). Mountain Pass - karbonaatti-intruusion (USA) magman alkuperäksi on todettu vaippaperäinen materiaali ja se sijaitsee intrakontinentaalissa riftivyöhykkeessä (Castor 2008b). Naantalin karbonaattijuoniparvet liittyvät kuoren ekstensioon ja törmäyksen jälkeen tapahtuvaan magmatismiin 1.79 Ga sitten (Kramm ja Sinder 2004, Woodard 2010, Woodard ja Hetherington 2014). Maoniuping ja Lizhuang Kiinassa liittyvät Naantalin karbonaattien tavoin törmäyksen jälkeiseen karbonaattimagmatismiin, missä merelliset karbonaattipitoiset sedimentit joutuivat takaisin vaippaan subduktiassa (Hou et al. 2015).

3.2.2 Koostumus ja mineralogia

Karbonaattit koostuvat vähintään 50 t- % karbonaateista, kuten kalsiitista, dolomiitista, sideriitistä ja ankeriitista, ja kivessä on alle 20 p- % SiO_2 (Winter 2001, Le Maitre 2002). Mitchell (2005) määrittelee karbonaateiksi kivet, joissa on 30 t- % karbonaattimineraaleja. Määritelmä on jokseenkin laaja käsittäen plutoniset kalsiittia ja dolomiittia sisältävät kivet.

Karbonaatti- ja silikaattimineraaleista voidaan käyttää myös tarkentavia nimiä antamalla kiville etuliite ”silika”, kun kivi sisältää yli 20 p- % SiO_2 (Woolley ja Kempe 1989). Tämän kaltaista tarkennusta voidaan käyttää esimerkiksi seuraavasti; *silika-kalsiumkarbonaatti* tai *magnesium-silikakarbonaatti*. ‘Silikakarbonaatti’-termiä ei suositella käytettävän, koska se voi aiheuttaa sekaannusta luokittelussa (Woolley ja Kempe 1989, Ya'acoby 2014). Karbonaattit jaetaan kuuteen eri luokkaan (taulukko 5, kuvat 6 ja 7). Taulukossa 6 esitellään karbonaattien yleisempiä mineraaleja.

Karbonaatti- ja silikaattimineraaleista tunnetaan yli 200 eri REE-mineraalia, joista suurin osa kuuluu pyrokloori-, apatiitti- ja amfiboliryhmiin. Karbonaattien tekstuuri ja rakenteista voidaan päätellä magman olevan ekstrusiivinen, intrusiivinen tai karbohydroterminen. Intrusiivisten karbonaattien tekstuuri vaihtelee tabulaaristen karbonaattimineraalien järjestäytyessä mosaiikkimaisesti tai rytmisen kerroksellisesti (Barker 1989, Vartiainen 1998).

Karbonaattiryhmään luetaan Ca-, Mg-, Fe- ja Na-karbonaattit (Woolley ja Kempe 1989) sekä REE-karbonaattit (Castor 2008a, Jones *et al.* 2013). Normaalisti kationien määrä karbonaateissa on $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > (\text{Na} + \text{K})$ (Le Bas 1981). REE-karbonaateiksi luetaan karbonaattit, jotka koostuvat yli 1 p- % RE_2O_3 (Jones *et al.* 2013). Streckeisenin (1980) mukaan karbonaattit voidaan vielä luokitella seuraavasti:

(I) kalsiittikarbonaatti

– söviitti (karkearakeinen syväkivi); alvikiitti (keski- tai hienorakeinen juonikivi)

(II) dolomiittikarbonaatti

– beforsiitti (juonikivi) tai rauhaugiitti (syväkivi)

(III) ferrokarbonaatti

– Fe-karbonaattia (sideriitti)

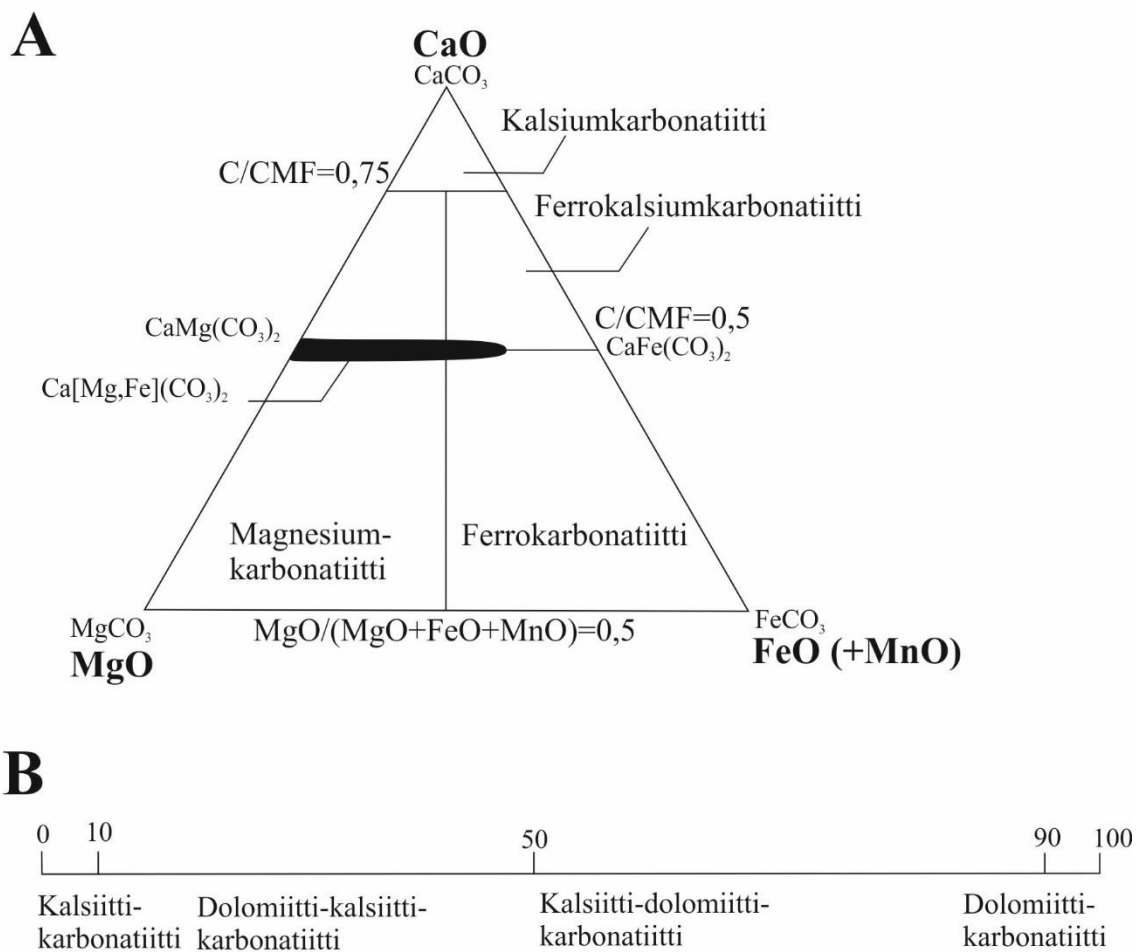
(IV) natrokarbonaatti

Taulukko 5. Karbonaattien geokemiallinen luokittelu. Karbonaattien luokittelua on laajennettu ottamalla mukaan REE-karbonaattit ja natrokarbonaattit. RE₂O₃ on REE-oksidiien kokonaismäärä (Jones et al. 2013).

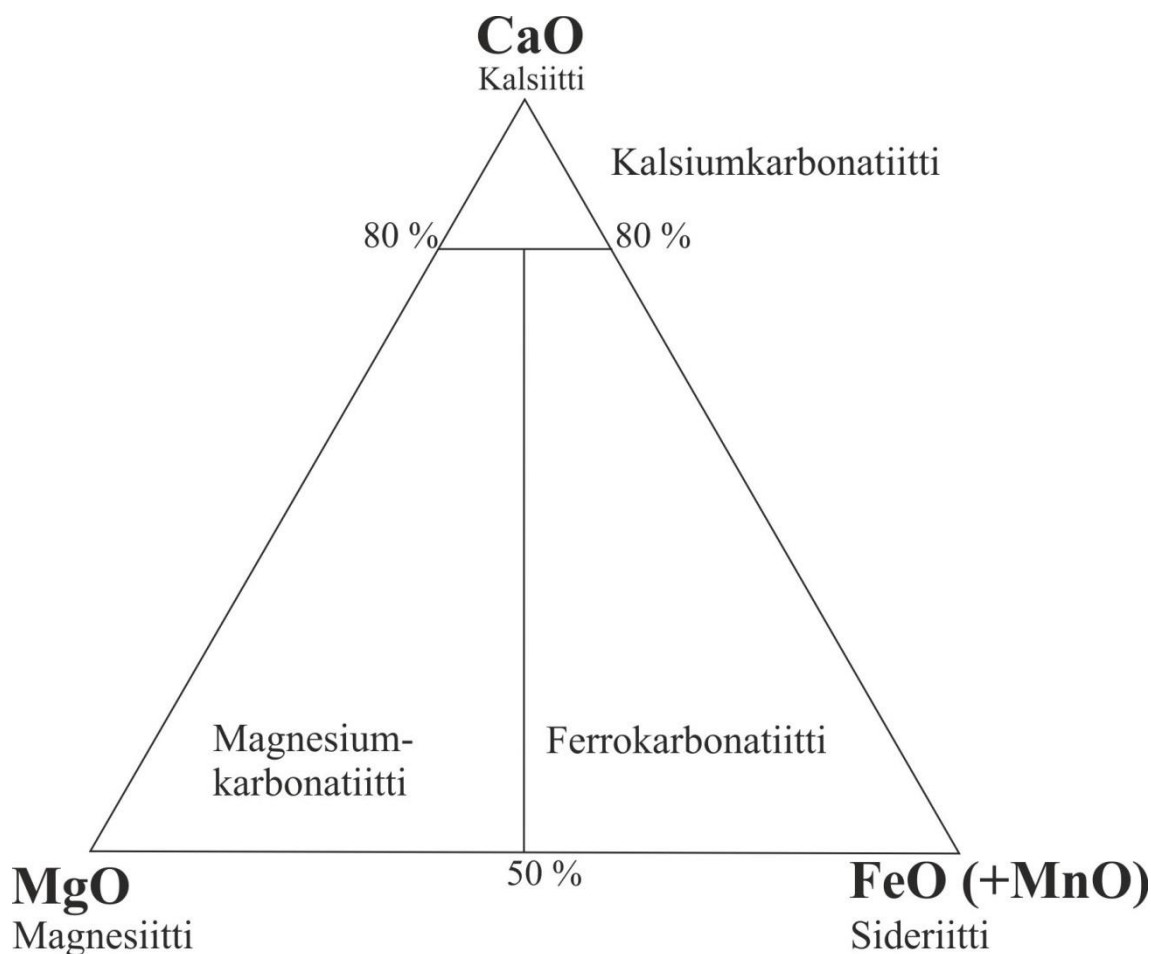
Luokka	Alaluokka	Kemialliset komponentit
Kalsiumkarbonaatti ¹	Söviitti ja alvikiitti	CaO/(CaO + MgO + FeO + MnO) > 0,75 moolisuhde
Dolomiittikarbonaatti	Beforsiitti	(Ca, Mg)-pitoinen
Ferrokarbonaatti ¹		CaO/(CaO + MgO + FeO + MnO) < 0,5 moolisuhde MgO/(FeO + MnO) < 1 moolisuhde
Magnesiumkarbonaatti ¹		CaO/(CaO + MgO + FeO + MnO) < 0,75 moolisuhde MgO/(FeO + MnO) > 1 moolisuhde
REE-karbonaatti		RE ₂ O ₃ > 1 p- %
Natrokarbonaatti ²		(<0,3 p-% SiO ₂ + Al ₂ O ₂) (>25 p-% NaO ₂ + KO ₂)

¹Gittins ja Harmer 1997

²Dawson et al. 1995, Keller ja Spettel 1995, Simonetti et al. 1997



Kuva 6. A) Karbonaattien geokemiallinen luokittelu systeemissä CaO-MgO-(FeO+MnO) . Oksidit ovat ilmoitettu mooliosuuksina. $C/CMF = \text{CaO}/(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO})$. Mukana ovat myös karbonaattimineraalit kalsiitti (CaCO_3), magnesiitti (MgCO_3), sideriitti (FeCO_3), dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ja ferrodolomiitti-ankeriitti ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$) (mustalla alueella) (Gittins ja Harmer 1997). **B)** Kalsiitti/dolomiitti-suhteen mukaan (Streckeisen 1980).



Kuva 7. Karbonaattiryhmän geokemiallinen luokittelu $MgO + FeO (+MnO)$ ja CaO -osuuksien perusteella (Woolley ja Kempe 1989).

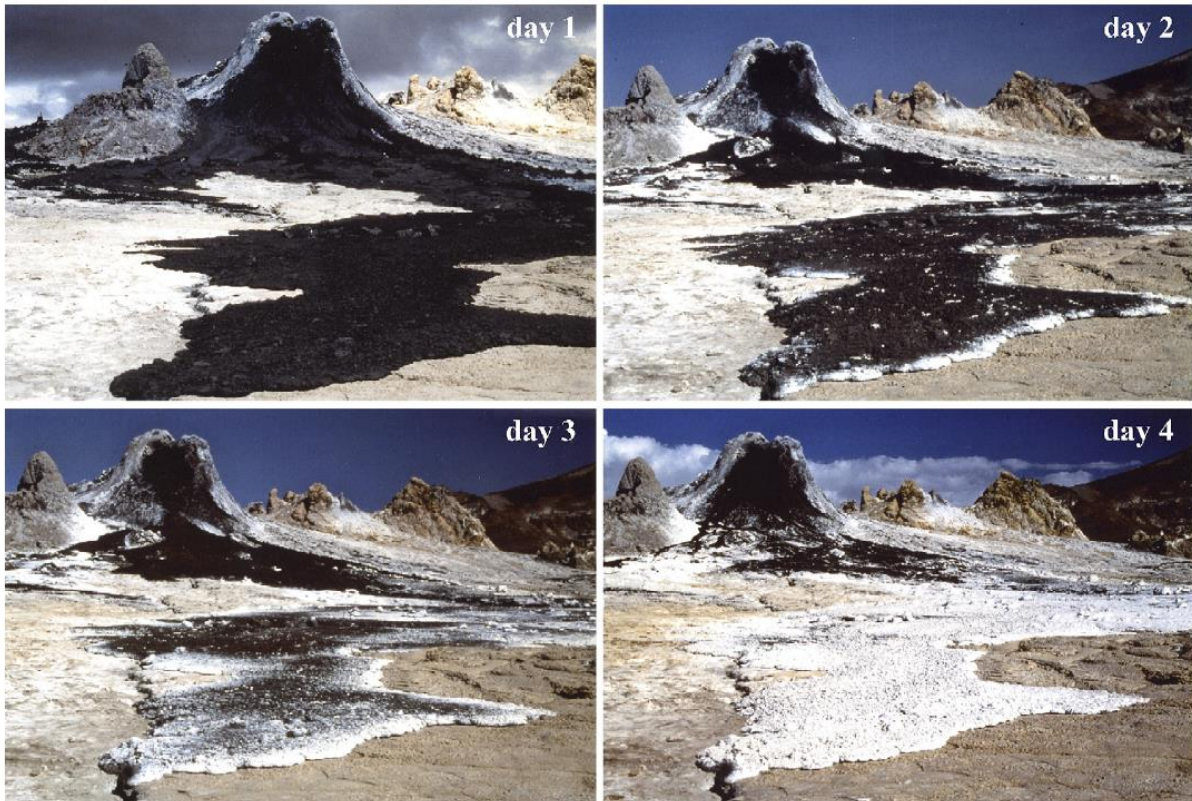
Taulukko 6. Luettelo mineraaleista, joita on usein karbonaateissa. Lihavoidut mineraalit ovat tavallisimpia (O'Brien 2015).

Fosfaatit	Apatiitti, monatsiitti
Halidit	Fluoriitti, haliitti, sylviini
Karbonaatit	Dolomiitti, kalsiitti, sideriitti, ankeriitti
Oksidit	Baddeleyiitti, ilmieniitti, hematiitti, magnetiitti , perovskiitti, pyrokloori, zirkoni
Silikaatit	Amfiboli , egiriini-augiitti, diopsidi, klinopyrokseeni, flogopiitti , oliiviini
Sulfaatit	Baryytti
Sulfidit	Kuparikiisu, magneetikiisu, lyijyhohde, rikkikiisu
REE-mineraalit	Apatiitti, bastnäsiitti, ksenotiimi , parisiitti, allaniitti, monatsiitti, rabdofaani, baddeleyiitti, zirkonoliitti, fersmiitti, luesiitti

Karbonaattimagman pääkomponentit ovat Ca, Mg, Fe ja CO_2 . Karbonaattien kiteytymisjärjestys on yleensä Ca-, Mg- ja ferrokarbonaatti (Bailey 1993). Karbonaateista suurin osa sijoittuu Sr-Nb-diagrammissa köyhtyneen vaipan kenttään, mikä viittaa pitkäjakoiseen vaipan köyhtymiseen yhteensopimattomien alkuaineiden suhteen eli (matala

Rb/Sr -suhde) ja vaippa on köyhtynyt LREE:n suhteen (O'Brien 2015). Karbonaattiitit ovat tyypillisesti rikastuneet U, Ba, P, Th, Ta Nb, REE, Sr ja Y ja köyhtyneet Zr, Rb, K, Cs, Hf ja Ti alkuaineiden suhteen (Woolley ja Kempe 1989). Karbonaattiiteissa on myös kohtuullisen korkeita pitoisuuksia alkuaineita S, Cl, F ja Mn verrattuna silikaattikiviin (Ridley ja Dawson 1975). Karbonaattiiteissa on yleensä runsaasti LREE:a tyypillisesti tuhatkertaisia pitoisuuksia verrattuna kondrodiittiseen meteoriitteihin tai maapallon alkukoostumukseen (Nelson *et al.* 1988, Jones *et al.* 2013). LREE-pitoisuus on karbonaattiiteissa tavallisesti yli 500 ppm per alkuaine. Keskimääräinen REE-pitoisuus on 3600 ppm, mutta se voi olla jopa 8 % (Woolley ja Kempe 1989, Samoilov 1991). Karbonaattiitit ovat erinomaisia tutkimuskohteita vaipan alkuperän selvittämisessä, koska niissä on tapahtunut hyvin vähän kuoren kontaminaatiota. Alkuaineiden Si, Ti, Mn, Ba, Fe ja F määrät kasvavat karbonaattiiteissa järjestyksessä Ca-karbonaattiitit–Mg-karbonaattiitit–Fe-karbonaattiitit.

Natrokarbonaattiiteissa on jopa ~40 p- % $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (Keller ja Zaitsev 2012) ja niissä on hyvin alhainen Si-, Ti- ja Al-pitoisuus. Kuvassa 8 on kuvasarja natrokarbonaattiitilaavan purkautumisesta ja mineralogian muutoksesta lyhyen ajan sisällä. Alle 24 tunnin jälkeen Oldoinyo Lengain purkauksesta laavassa olivat kiteytyneet päämineraalit nahkoliitti, trona, sylviitti ja haliitti. Musta laava alkoi muuttua valkoiseksi ilman kosteuden vuoksi alle kahdessa tunnissa. Veden vaikutuksesta laavaan syntyi vähitellen (viikoista vuoteen) muuttumistuloksena mineraaleja pirsoniitti, gaylussiitti, shortiitti, trona, thermonariitti, nahkoliitti ja kalsiitti. Myös fumarolikaasut (54–141 °C) muodostivat mineraaleja, kuten rikkiä ja baryyttia (Zaitsev ja Keller 2006, Keller ja Zaitsev 2012).



Kuva 8. Oldoinyo Lengai -tulivuori Tansaniassa sijaitsee Itä-Afrikan hautavaoamassa. Kuvasarja esittää natrokarbonaattiin muuttumista 24 tunnin välein elokuussa 2000. Kuva: D. Szczepanski (Keller ja Zaitsev 2012).

3.2.3 Feniittiytyminen

Metasomatoosi (Naumann 1826, Lindgren 1925) on prosessi, joka tapahtuu kiinteässä tilassa fluidifaasin ollessa läsnä. Metasomatoosi on kemiallista muuttumista, jossa kiven koostumus muuttuu siksi, että fluidin mukana kiveen tuodaan tai siitä viedään alkuaineita (Fettes *et al.* 2007). Feniittiytyminen on yksi metasomatoosin alaluokista. Se tuottaa alkalipitoisia metasomaattisia kiviä eli feniittejä (Zharikov *et al.* 2007). Ensimmäisen kerran feniittiytyminen kuvattiin Oslon riftissä sijaitsevassa Fen-kompleksissa (Brøgger 1921, Andersen 1984, Andersen ja Taylor 1988).

IUGS (International Union of Geological Sciences) luokittelee feniitit metasomaattisiin kiviin, jotka ovat karbonaattien, ijoliittien ja nefeliinisyyeniittien sekä peralkaalisten graniittien yhteydessä (Le Maitre *et al.* 2002). Feniittien tyypimineraalit ovat egiriini, egiriini-diopsidi, alkaliarnfibolit (riebeckiitti, richteriitti), nefeliini, biotiitti, flogopiitti, kalimaasälpä (pertiitti), plagioklaasi (albiitti) ja karbonaatti sekä aksessoriset mineraalit apatiitti ja titaniitti (Brøgger 1921, Currie ja Ferguson 1971, Kresten 1988, Gittins *et al.* 1990, Bardina ja Popov 1994, Zharikov *et al.* 2007). Feniittiytymistä voi tapahtua laajasti

myös itse alkali- ja karbonaattikivissä, jotka syntyivät varhaisissa vaiheissa karbonaattikompleksin kehitystä, mutta se on myös tavallista intruusion sivukivissä.

Feniittejä syntyy magmaattisten vaiheiden aikana alkalikivi- ja karbonaatti komplekseissa, joissa Na-K-CO₂-metasomatoosi tuottaa isäntäkiviin (alkalikivet tai karbonaatti) ja sivukiviin (esim. graniitit tai gneissit) magmaattis-hydrotermisten fluidien vaikutuksesta vyöhykkeellistä muuttumista (Brøgger 1921, Heinrich 1966, Morogan 1994, Keppler 2003, Zharikov *et al.* 2007, Le Bas 2008, Trofanenko *et al.* 2016). Fluidin lämpötila vaikuttaa metasomatoosiin. Korkean lämpötilan fluidi (n. 600 °C) tuottaa Na-mineraaliseurueen alempana intruusiossa, kun taas matalan lämpötilan fluidi tuottaa K-mineraaliseurueen ylempänä intruusiossa (Vartiainen ja Woolley 1976, Sintern ja Kramm 2000). K-fenitisaatioon liittyy myös voimakasta breksioitumista, mikä saattaa johtua korkeasta fluidin osapaineesta suhteessa ympäröivään litostaattiseen paineeseen (Lorenz *et al.* 1991).

Feniitin vyöhykkeellisyys voi ulottua intruusiosta metreistä muutamien kilometrien päähän (Zharikov *et al.* 2007). Magman ja sivukivien koostumukset vaikuttavat feniittikehän koostumukseen. Feniittiytyminen tapahtuu nefeliinisyeniittien eksokontaktikehässä, jossa SiO₂-alikylläiset ja Na-Ka-CO₂-pitoiset fluidit (Rubie ja Gunter 1983) muodostavat feniittikehän intruusion ympärille. Feniittikehän sisin vyöhyke sisältää usein nefeliiniä tai se on tavallisesti monomineraalinen koostuen pelkästään nefeliinistä. Keskimmaisessä vyöhykkeessä on pyrokseenia, amfibolia ja ortoklaasia. Uloimmassa vyöhykkeessä ei ole kvartsia, mutta muita primäärimineraleja on voinut säilyä relikteinä (Zharikov *et al.* 2007).

3.3 Silikaattiset alkalikivet

3.3.1 Petrogeneesi ja tektoniset ympäristöt

Tässä luvussa kerrotaan silikaattisista alkalikivistä, joista jälkeenpäin käytetään pelkästään nimitystä alkalikivi. Alkalikiviä on mantereisen kuoren repeämävyöhykkeillä ja stabiileilla kratoneilla (Wilson *et al.* 1995, Wilson *et al.* 2004, Gill 2010). Niitä on ohentuneessa mantereisessa kuoressa (kuva 5) ja pistemäisinä esiintymänä merellisessä kuoressa, kuten merellisillä saarilla Teneriffalla ja Hawai ÷illa. Alkalikiviä on vain alle yksi prosentti kaikista maanpinnalla paljastuneista magmakivistä (Gill 2010). Vulkaaniset alkalikivet syntyvät pääasiassa merellisten saarten kehityksen post-kaldera- ja post-eroosiovaiheissa. Fonoliitit,

alkalibasaltit ja nefeliinit ovat hyvin tyypillisiä alkalilaavoja ja ne muodostavat alle 1 t- % saaren kivistä (Gill 2010). Alkalilaavoja on runsaasti mantereiden repeämävöhykkeillä, kuten Itä-Afrikan hautavaajoamassa, jossa karbonatiitit ja alkalikivet liittyvät samoihin osittaissulamisosittaisiin (taulukko 4; Gill 2010). Mantereen alapuolella mahdollisesti useampi kuuma pluumi sulattaa vaippaa ja sulaminen ohentaa kuorta ekstensiossa, jolloin syntyy magmatismia (Black *et al.* 1985, Gill 2010).

Peralkali- ja alkalikivien synty-ympäristö ja petrogeneesis liittyvät monasti samoihin tekijöihin, kuten pluumi, ekstensio ja metasomatoitunut SCLM (Downes *et al.* 2005, Verplanck *et al.* 2014, Hou *et al.* 2015, Dostal 2016). Alkalimagma on peräisin SiO₂-alikylläisestä osittaissulaneesta hiilidioksidipitoisesta granaatti-peridotiitti-vaipasta. Osittaissulamisosittaisissa syntyy alkali- ja karbonatiittimagmaa, mitkä kehittyvät differentiaation kautta esimerkiksi ijoliitti–urtiitti–melteigiitti-sarjasta karbonatiiteiksi, joita seuraavat nefeliinisyeniitit ja viimeisissä vaiheissa muodostuu karbonatiitti-foskoriitteja. Foskoriitit ovat erikoisia ja harvinaisia magnetiitti-apatiitti-diopsidikiviä, jotka ovat mahdollisesti syntyneet magmojen sekoittamattomuudessa (Downes *et al.* 2005). Kuolan alkaliprovinssissa syntyi syeniittejä fraktioivassa kiteytymisessä, kun SiO₂-alikylläisestä nefeliiniittimagmaasta kiteytyi ensin oliviinia, klinopyrokseenia, nefeliiniä, meliittiä ja lopulta kalimaasälpää (Downes *et al.* 2005). Peralkalisia nefeliinisyeniittejä ja graniitteja muodostuu matalassa paineessa fraktioivasti kiteytymällä magmasta, joka on koostumukseltaan nefeliittinen, basaniittinen tai basalttinen.

Etelä-Kiinassa sijaitsee Gangbian alkalikivikompleksi, jonka U-Pb zirkoni-ikäksi on määritetty 848±4 Ma. Se on syntynyt Sibaon orogeenian (1.0–0.89 Ga) jälkeen kuoren repeämisessä. Alkalipitoinen sula on mahdollisesti syntynyt metasomatoituneesta, flogopiittia sisältävästä vaippakiilasta. Osittaissulamisosittaisissa syntyi pyrokseenisyeniittejä, joita seurasivat fraktioivasti kiteytyneet duniitti ja pyrokseniitti sekä kuoren kontaminaatio (Li 2010). Myös Saksassa tertiäärikautinen Siebengebirgen alkalimagmatismi liittyy kuoren ohentumiseen ja vaipan karbonaattiutumiseen metasomaattisissa reaktioissa. Karbonaattiutumuneesta granaatti-peridotiittikantamagmaasta syntyi alkalimagmaa (1–5 %) osittaissulamisosittaisissa 1350–1450 °C:een lämpötilassa ja 90 kilometrin syvyydessä (3 GPa) (Jung *et al.* 2012).

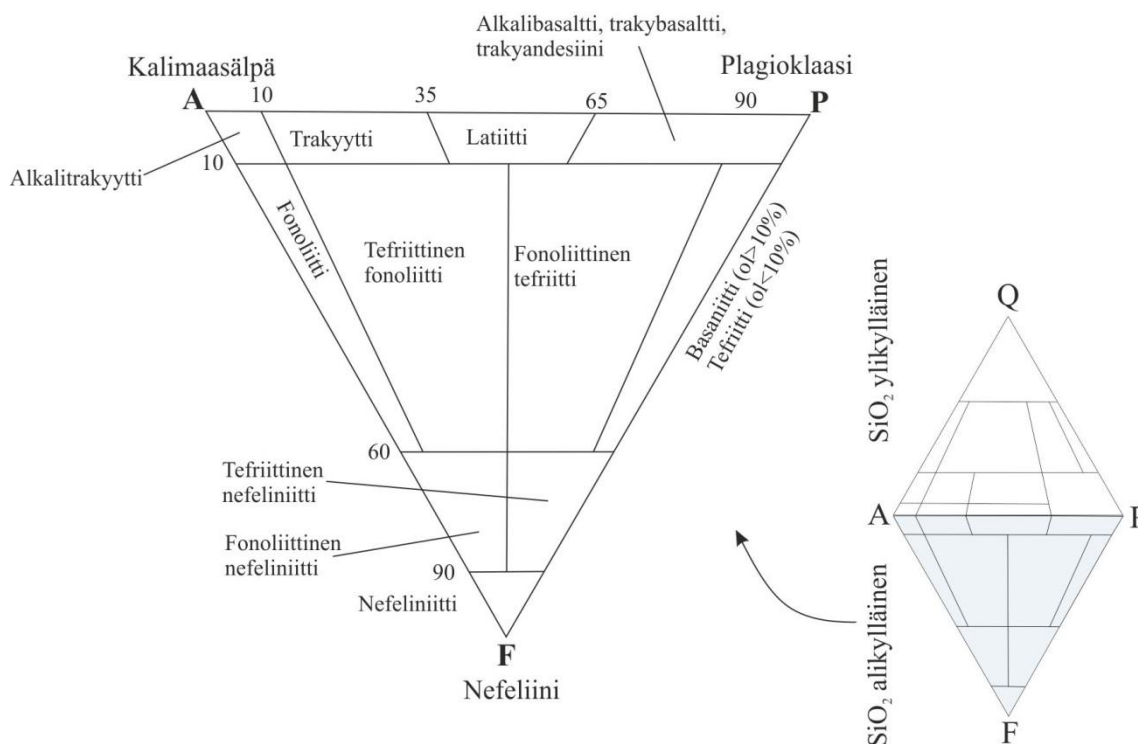
3.3.2 Koostumus ja mineralogia

Kirjallisuudessa ei ole annettu täysin tarkkaa määritelmää alkaliselle kivelle. Alkalinen kivi viittaa vain siihen, että kivi on rikastunut Na_2O ja K_2O suhteen (Dostal 2016). Kirjallisuudessa ei myöskään anneta tarkkaa alkuainepitoisuutta, joka määrittäisi alkalikiven. Petrologit käyttävätkin mineralogialla alkalikivien luokittelussa (Dostal 2016). Kirjallisuudessa on muutamia määritelmiä näille kiville, kuten Cox *et al.* (1979), Le Bas *et al.* (1986) ja Le Maitre *et al.* (2002).

Alkalikivet ovat alikylläisiä SiO_2 :n suhteen ja niihin ovat rikastuneet $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ja ne sisältävät foideja (maasälvänsijaisia) ja/tai alkalipyrokseeneja ja amfioleja (kuva 9). Niiden geokemiallinen koostumus vaihtelee ultramafisesta felsiseen. Osa alkalikivistä luokitellaan peralkaliset alaluokkaan, mikäli ne täyttävät ehdon: $([\text{Na}_2\text{O}]_{\text{mol}} + [\text{K}_2\text{O}]_{\text{mol}}) / [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{mol}} = >1$. Peralkalikivien mineralogialle on tyypillistä vihreät mineraalit; Na-pyrokseenit (egiriini-augiitti) ja Na-amfibolit (riebeckiitti).

Peralkalisuus vaikuttaa myös aksessorisiin mineraaleihin, jolloin esimerkiksi zirkonia kiteytyy myöhemmin, koska Na-Fe-kompleksit hidastavat zirkonin kiteytymistä sulassa. Na-Zr-komplekseista syntyy mm. eudialyyttiä $[\text{Na}_5\text{FeZr}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH},\text{Cl})]$ ja katapleiittia $[\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Peralkalimagmat ovat myös rikastuneet alkuaineiden Zr, Nb, U, Th ja REE suhteen (Gill 2010). Karkearakeisten plutonisten alkalikivien mineralogialla on esitetty taulukossa 7.

Peralkalisista nefeliinisyeeniiteistä käytetään määritettä agpaiittinen (agpaitic) (Dostal 2016), silloin kun niissä on REE-mineraaleista esimerkiksi eudialyyttiä tai rinkiittia, mutta kivissä ei ole juurikaan titaniittia ja zirkonia. Agpaiittisissa kivissä on erittäin korkeita pitoisuuksia esimerkiksi alkuaineita Li, Be, Nb, Ta, REE, Zr, Th, F ja Cl (Sørensen 1997). Agpaiittiset nefeliinisyeeniitit ovat syntyneet erittäin fraktioivassa kiteytymisessä alkaliylikylläisistä alkalibasalteista tai nefeliittimagmaista (Larsen ja Sørensen 1987, Kramm ja Kogarko 1994, Sørensen 1997). Agpaiittisissa magmoissa korkea alkalisuus voi johtaa REE-pitoisen volatiilifaasin erkanemiseen magmasta, jos komponentit pysyvät suljetussa systeemissä muodostaen agpaiittisen REE-esiintymän (Kogarko *et al.* 2010).



Kuva 9. Alkalikivien luokittelua QAPF-kolmiogrammissa sen alaosan mukaan APF (SiO_2 alikylläinen). Lyhenne: ol=oliiviini (Le Maitre 2002).

Taulukko 7. Alkalikivien yleisiä mineraaleja (Downes et al. 2005, Gill 2010).

Ijoliitti	Egiriini-augiitti, nefeliini, oliiviini, meliliitti, flogopiitti, granaatti
Theraliitti	Ca-plagioklaasi, augiitti, nefeliini, oliiviini
Essexiitti	Ca-plagioklaasi, augiitti, nefeliini, K-maasälpä, oliiviini (Plagioklaasi > K-maasälpä)
Montsoniitti	Na-plagioklaasi, K-maasälpä, kvartsi, augiitti, sarvivälke (Plagioklaasi ~ K-maasälpä)
Syeniitti	K-maasälpä, Na-plagioklaasi (K-maasälpä > plagioklaasi)
Nefeliinisyeniitti	K-maasälpä, nefeliini, egiriini-augiitti (K-maasälpä > plagioklaasi)

4 REE- ja P-MALMITYYPIT

4.1 Yleistä

Tämän tutkielman kannalta tärkeimmät malmityypit ovat karbonaateissa, peralkali- ja alkalikivissä. Nämä kuvataan tarkemmin kuin muut REE-malmityypit, koska karbonaattit ja alkalikivet muodostavat tärkeimmät REE- ja P-esiintymät Suomessa (Sarapää *et al.* 2015, Smith *et al.* 2016). Karbonaatti- ja alkalikivi-isäntäisten esiintymien REE-pitoisuudet ovat korkeammat kuin muiden REE-malmityyppien. Muita tärkeitä REE-malmityyppejä ovat IOCG-, Kiiruna- ja karsi-tyypit sekä pegmatiitit. IOCG-tyypin REE-esiintymät ovat potentiaalisia, mutta tällä hetkellä näitä ei tunneta montaa. Muita REE-esiintymätyyppejä ovat mm. gabrot, graniitit, kaoliinit, appiniitit, fosforiitit, lateriitit, savet ja alluviaalit. Näitä ei tässä tutkielmassa käsitellä lainkaan, koska ne eivät ole merkittäviä esiintymiä REE-pitoisuuksiltaan ja niiden esittely ei mahdu pro gradu-tutkielman työn määrään. Walters *et al.* (2010) jakavat REE-esiintymät kahteen pääluokkaan, jotka ovat primäärinen (magmaattinen ja hydroterminen) ja sekundäärinen (sedimentoitumis- ja rapautumisprosessi). Taulukossa 8 on koottuna Suomen REE-esiintymien karkea jaottelu Weng *et al.* (2015) mukaan. Suomen REE- ja P-esiintymien malmipotentialiaa ovat tutkineet mm. Sarapää *et al.* (2013, 2015) ja Lintinen (2015).

Taulukko 8. Suomen REE-esiintymät eriteltyinä Weng *et al.* (2015) ehdottamiin luokkiin (Muokattu; Sarapää *et al.* 2015).

Prosessi	Alaluokka	Esiintymätyyppi	Esimerkit
Magmaattinen	SiO_2 -alikylläinen	Alkalikivi	Iivaara, Lamujärvi, Katajakangas
		Karbonaatti	Sokli, Jammi, Kaulus, Korsnäs, Kortejärvi, Laivajoki
	SiO_2 -kylläinen tai ylikylläinen	Graniitti	Eurajoki, Kovala
		Appiniitti	Suhuvaara, Vanttaus, Lehmikari, Palkiskuru
		Albitiitti	Uuniniemi, Palovaara
Metamorfinen	Matala–korkea	Granaatti-kordieriitti-kiillegneissi, graniittijuoni, gneissi	Karhukoski, Mäkärä-Vaulo, Honkilehto
Sedimentäärinen	Savet	Kaoliini	Virtasalmi
	Regoliitti	Lateriitti	Sokli*

Lisätieto: Esiintymätietojen lähteet löytyvät Sarapää *et al.* (2015). Tämä ei ole täydellinen lista Suomen kaikista REE-esiintymistä. *Soklin rapauma (pehmeä kallio).

Karbonaattit ja alkalikivet ovat hyvin potentiaalisia REE-isäntäisiä esiintymiä (Smith *et al.* 2016). REE:t rikastuvat karbonaattiteihin ja alkalikiviin magmaattis-hydrotermisissä prosesseissa moninkertaisiksi vaippaan verrattuna (Wall ja Mariano 1996, Woodard 2010,

Schilling *et al.* 2011). Tavalliset vaipan kivet, kuten vedetön kromidiopsidi-peridotiitti, eivät kykene ottamaan merkittäviä määriä yhteensopimattomia alkuaineita. Astenosfäärin REE-pitoisuus on noin 12 ppm, mutta metasomatoituneessa vaipassa, josta voi syntyä karbonaattimagmaa, voivat pitoisuudet moninkertaistua ollen yläkuoren karbonaateissa jopa 2900 ppm. Yläkuoren alkalikivien REE-pitoisuus on keskimäärin 1650 ppm, kun tavallisissa graniiteissa keskipitoisuus jää 270 ppm:ään. Kuoren keskimääräinen REE-pitoisuus on vain 125 ppm ja ceriumia on harvinaisista maametalleista kuorella eniten, keskimäärin 43 ppm. Vertailun vuoksi hiiltä on kuorella 200 ppm (Krishnamurthy ja Gupta 2004).

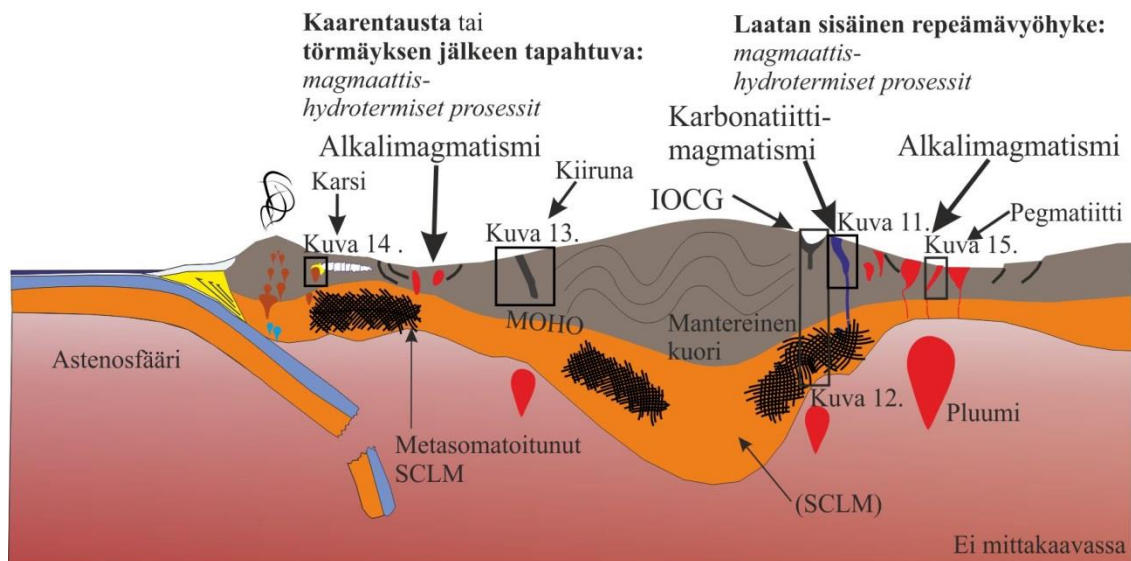
Fanerotsooisissa karbonaatti-isäntäisissä REE-esiintymissä on suuremmat tonnit ja pitoisuudet kuin prekambriisissa karbonaateissa (Smith *et al.* 2016). Maan kuoren kehityksen ja vaipan kemiallisen koostumuksen muuttumisen ymmärtäminen ajan saatossa on hyvin oleellista puhuttaessa REE:n kertymisestä metasomatoituneeseen SCLM:ään (Woolley ja Bailey 2012, Jaireth *et al.* 2014, Smith *et al.* 2016). Arkeiselta eonilta alkaen SCLM:n koostumus on muuttunut merkittävästi (Griffin *et al.* 2003). Metasomatoosia on mahdollisesti edistänyt supermantereiden hajoaminen ja kasautuminen Wilsonin syklistä (Wilson 1965, Casquet *et al.* 2012, Smith *et al.* 2016). Pluumiaktiivisuus on myös tärkeä osatekijä metasomatoosin syntymisessä kolmella tavalla; (1) kierrättämällä REE:n ja LILE:n suhteen rikastunutta syvälle vajonnutta litosfäärivaippaa, (2) aiheuttamalla dekompressionaalista magman ylöskohoamista, jolloin syntyy hiilidioksidipitoista sulaa ja fluidia ja (3) muodostamalla lämpö- ja stressialueita ylävaipassa, joista REE- ja LILE-pitoinen karbonaattisula liikkuu yläkuoreen karbonaateissa (Smith *et al.* 2016). Kuoren geokemiallinen kiertokulku on hyvin oleellinen, jotta harvinaiset maametallit voivat rikastua karbonaateissa ja alkalikivissä (Jaireth *et al.* 2014). Kuvassa 10 esitetään REE- ja P-malmityyppien synty-ympäristöjä.

Tärkeimmät erot REE:tä sisältävien karbonaattien ja alkalikivien välillä ovat seuraavat (Verplanck *et al.* 2014, 2016, Dostal 2016):

(1) karbonaattiesiintymät ovat usein tonneiltaan ja REE-pitoisuuksiltaan merkittävämpiä kuin alkalikiviesiintymät,

(2) karbonaatteihin liittyy useammin feniittiytymistä kuin alkalikiviin,

- (3) karbonaatiitit ovat rikastuneet LREE:n suhteen ja peralkalikivet puolestaan HREE + Y suhteen,
- (4) peralkaliset REE-esiintymät ovat usein juonia ja pegmatiitteja,
- (5) alkalikivissä REE-mineralogia on monipuolisempaa ja monimutkaisempaa kuin karbonaatiitteissa,
- (6) karbonaatiittimagmaasta erkaantuneiden REE-pitoisten fluidien geokemiallinen koostumus on monipuolisempi kuin alkalikivien; esim. karbonaatiiteissa on Na-K-Cl-karbonaattia, sulfaattia, fluoria, bikarbonaattia, fosfaattia ja
- (7) karbonaatiittiesiintymiä on maailmassa enemmän kuin ja peralkalikiviesiintymiä.

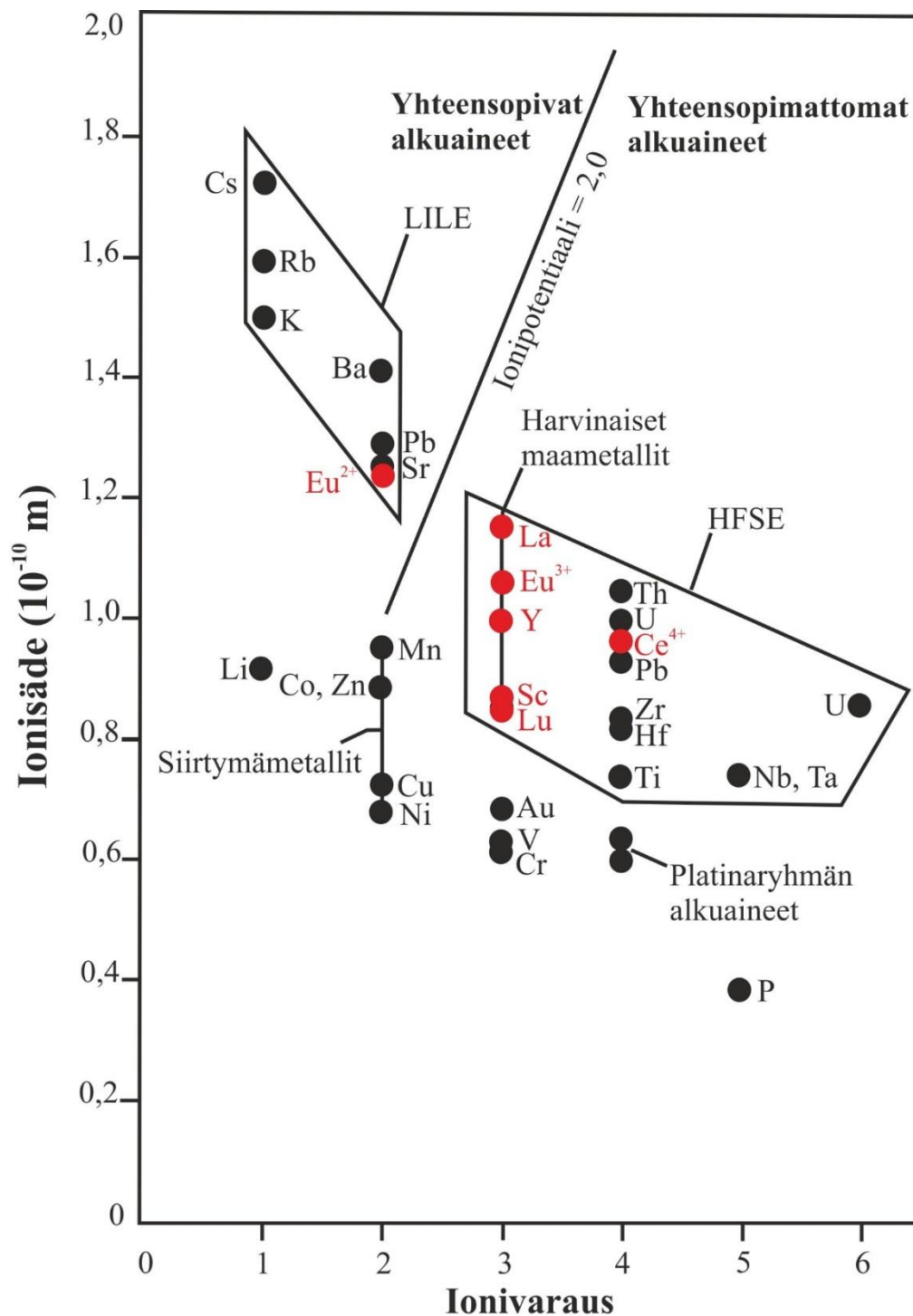


Kuva 10. Karbonaatiitti-, alkalikivi-, IOCG-, Kiiiruna- ja Karsi-tyyppien sekä pegmatiittien sijoittuminen laattatektonisissa ympäristöissä (Muokattu; Goodenough et al. 2016).

4.2 REE-mineraalit

Harvinaiset maametallit eivät ole puhtaina alkuaineina luonnossa, vaan ne korvaavat toisia alkuaineita mineraalien kidehilassa. Harvinaiset maametallit käyttäytyvät geokemiallisesti ja fysikaalisesti toisiaan muistuttaen, koska niillä on lähes sama ionikoko (RE^{3+} La–Lu: 1,04–0,86 Å, RE^{3+} Y: 0,90 Å ja RE^{3+} Sc: 0,745 Å) ja kationeiden valenssivaraus (hapetustila +III) on R^{3+} (kuva 11). Poikkeuksena ovat kuitenkin Eu^{2+} ja Ce^{4+} (Henderson 1984, 1996, Cotton

2013, Jaireth *et al.* 2014). Harvinaiset maametallit korvaavat näiden ominaisuuksien vuoksi kidehiloissa usein toisiaan, mutta myös kalsiumia ($\text{Ca}^{2+}=1,06 \text{ \AA}$). Trivalenttiset harvinaiset maametallit pystyvät korvaamaan kationeja Ca^{+2} , Th^{+4} , U^{+4} , Mn^{+2} ja Zr^{+4} (Housecroft ja Sharpe 2012).



Kuva 11. Ionisäde ja ionivaraus harvinaisilla maametalleilla (punaisella värillä). Harvinaiset maametallit kuuluvat yhteensopimattomiin alkuaineisiin paitsi Eu^{2+} ja Ce^{4+} . Lyhenteet: LILE=Large-Ion Lithophile Elements, HFSE= High-Field-Strength Elements (Rollinson 1993, Jaireth *et al.* 2014).

REE-mineraalit luokitellaan harvinaisten maametallien ionikoon mukaan kolmeen ryhmään, jotka ovat (I) Y-ryhmän mineraalit (HREE), (II) Ce-ryhmän mineraalit (LREE) ja (III) Y-Ce -ryhmän mineraalit (LREE tai HREE) (Miyawaki ja Nakai 1996). Ionikoko määrittelee, mitä alkuaineita sopii kidehilan koordinaatiopolyedrilluvun mukaan. Koordinaatiopolyedrissa ioni, jonka varaus on erilainen kuin sitä ympäröivien lähimpien anionien varaus, muodostaa koordinaatioluvun (CN=2–12). Ioninkoon kasvaessa myös koordinaatioluku kasvaa. Koordinaatioluvun ionit sijaitsevat kulmissa jokseenkin hyvin säännöllisen symmetrisessä koordinaatiopolyedrissa, joita ovat CN=4, 6, 8 ja 12 (Wenk ja Bulakh 2004). REE:t muodostavat mineraaleissa laajan vaihteluvälin koordinaatiopolyedrissa lukujen 6–12 mukaan tai jopa korkeammalle, minkä takia REE-mineraalit ovat monimutkaisia kemiallisia yhdisteitä ja niissä on useampia harvinaisia maametalteja (Herderson 1984). LREE-kationit (Ce-ryhmä) muodostavat oktaedrin, kuution ja dodekaedrin, missä tyypillisesti niiden CN on 7–12 ja niiden sidospituudet ovat 2,43–2,68 Å. HREE-kationit (Y-ryhmä), muodostavat vain oktaedrin, jonka CN on 8 ja niiden sidospituudet ovat 2,24–2,49 Å (Miyawaki ja Nakai 1996).

Taulukossa 9 on esitelty muutamia REE-mineraaleja. Jones *et al.* (1996) arvioivat, että noin 200 mineraalia sisältää REE:tä, mutta niistä vain alle kymmentä hyödynnetään taloudellisesti (Castor ja Hedrick 2006). Tärkeimmät taloudellisesti hyödynnettävät REE-mineraalit ovat bastnäsiitti, monatsiitti ja ksenotiimi. Allaniitti, lopariitti ja eudialyytti ovat myös taloudellisesti tärkeitä REE-mineraaleja (Jones *et al.* 1996, Jordens *et al.* 2013).

Taulukko 9. Harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaleja, joita on hyödynnetty REE:n lähteinä. Suurin osa harvinaisia maametalleja sisältävistä mineraaleista kuuluu fluorikarbonaatteihin, hydrokarbonaatteihin ja fosfaatteihin. Arvioitu p- % REO on laskettu keskiarvona useammasta näytteestä (Chetwyn et al. 2010).

Mineraali	Kaava ¹	Karbonatiitti- esiintymissä ²	Alkalikivi- esiintymissä ²	Arvioitu p- % REO ³
Apatiitti	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	X	X	19
Bastnäsiitti	(Ce,La)(CO ₃)F	X	X	70–76
Branneriitti	(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe) ₂ O ₆			6–9
Eudialyytti	Na ₄ (Ca,Ce) ₂ (Fe ²⁺ ,Mn,Y) ZrSi ₈ O ₂₂ (OH,Cl) ₂		X	1–10
Kainosiitti	Ca ₂ (Y,Ce) ₂ Si ₄ O ₁₂ CO ₃ ·H ₂ O		X	38
Ksenotiimi	YPO ₄		X	52–67
Lopariitti	(Ce,La,Na,Ca,Sr)(Ti,Nb)O ₃			30–36
Monatsiitti	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄	X	X	35–71
Parasiitti	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	X		59–64
Synkysiitti	Ca(Ce,La)(CO ₃) ₂ F	X		49–51
Zirkoni	(Zr,REE)SiO ₄		X	<5

¹ Castor ja Hedrick 2006

² Vernplack et al. 2011, 2014

³ Castor ja Hedrick 2006, Long et al. 2010

4.3 REE-malmit karbonatiiteissa

Luvussa 3.2.1 kerrottiin tarkemmin karbonatiittien synty-ympäristöistä ja petrogeenesiksestä. Karbonatiittimagma on peräisin runsaasti hiilidioksidia sisältävästä vaipan peridotitiista, josta vähäisessä osittaissulamissa syntyy sulaa. Karbonatiittimagma voi olla peräisin myös alkalimagmaasta. Hyvin kehittyneisiin karbonatiittimagmaihin ovat monin kerroin voimakkaasti rikastuneet REE, HFSE, F ja Cl suhteen (Verplanck et al. 2014). Jäännössulista REE:t rikastuvat REE-mineraaleihin, joista kerrottiin enemmän luvussa 4.2.

Karbonatiitit ovat potentiaalisimpia REE-esiintymiä. REE-mineraaleja syntyy harvemmassa tapauksessa suoraan kiteytymällä karbonatiittimagmaasta (Smith et al. 2016). Kalsiittia ja dolomiittia kiteytyy runsaasti kompleksin kiteytymisen alkuvaiheessa ja nämä mineraalit muodostavat magnesiumkarbonatiitteja. Näiden mineraalifaasien kiteytyminen lisää veden määrää jäännössulassa, jossa samalla vähenee magnesiumin määrä. Ferrokarbonatiitit ja REE-karbonatiitit sisältävät korkeimmat REE-pitoisuudet jäännössulista kiteytyneissä mineraaleissa, kuten apatiitissa. Karbonatiitteihin liittyy feniittiytymistä sivukivissä, joissa on usein REE-esiintymiä. Feniittiytyminen liittyy alkalipitoisten fluidien erkaantumiseen karbonatiittimagmaasta (Verplanck et al. 2014, Smith et al. 2016).

Yleisesti REE-esiintymien arvellaan syntyneen sellaisissa ortomagmaattis-hydrotermisissä prosesseissa, joissa hydrotermiset fluidit konsentroivat ja kuljettavat REE:tä karbonaattimagmaasta (Moore *et al.* 2015, Song *et al.* 2016, Trofanenko *et al.* 2016). REE:t muodostavat fluidissa ionisidoksin stabiileja komplekseja seuraavien vahvojen emästen kanssa F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ja OH^- (Migdisov ja Williams-Jones 2002, 2008, Migdisov *et al.* 2009, Trofanenko *et al.* 2016). Muodostuu esimerkiksi stabiileja $REEF^{2+}$ - ja $REECl^{2+}$ -komplekseja. Jakautumiskertoimen perusteella fluori pystyy muodostamaan kolme kertaa tehokkaammin komplekseja kuin kloori. Vähäiset määrät fluoria ja klooria eivät pysty kuitenkaan kuljettamaan ja rikastamaan tehokkaasti harvinaisia maametalleja (Flynn ja Burnham 1978, Song *et al.* 2015).

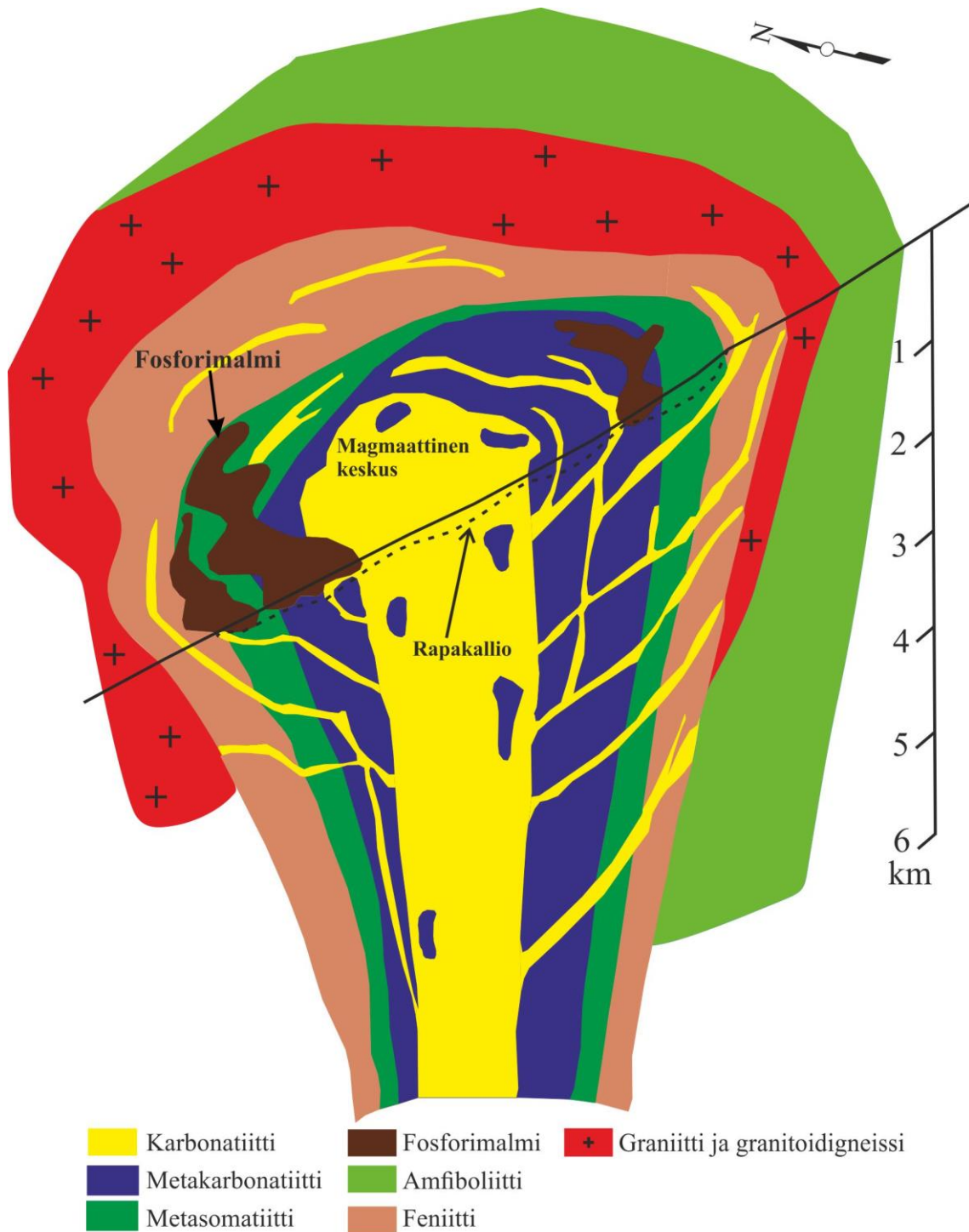
Lämpötilan lasku ja pH:n nousu sekä karbonaattien, fosfaattien ja fluorin määrät johtavat REE-mineraalien saostumiseen fluidista (Jaireth *et al.* 2014, Trofanenko *et al.* 2016). Bastnäsiitti ja parisiitti syntyvät karbonaateissa saostumalla hyvin karbonaattipitoisista fluideista ja $REECl^{2+}$ -komplekseista, kun nämä reagoivat dolomiittikarbonaatin kanssa pH:n noustessa ja laskevassa lämpötilassa (Williams-Jones *et al.* 2012, Trofanenko *et al.* 2016).

Nopeasti purkautuneet karbonaattit, joissa on mukana vaipasta tulleita ksenoliitteja, sisältävät pieniä pitoisuuksia REE:tä (Woolley ja Church 2005). Karbonaattien REE-pitoisuus on korkeampi monivaiheisen magmaattis-hydrotermisen prosessin tuloksena kuin pelkästään kiteytymällä magmasta. REE-esiintymät ovat monessa tapauksessa syntyneet aivan viimeisissä vaiheissa karbonaattikompleksien kehitystä, jolloin runsaasti volatiileja sisältämiin jäännössuliin rikastuneet REE-pitoiset fluidit saostuvat juoniksi ja pegmatiiteksi lähelle kompleksia (Smith ja Henderson 2000, Dostal *et al.* 2014, Xie *et al.* 2014, Pynttari 2015, Smith *et al.* 2015).

Mianning–Dechangin REE-vyöhyke sijaitsee Sichuanin maakunnassa Kiinassa. Maoniuping (29 Ma) on suurin REE-karbonaattiesiintymä tällä vyöhykkeellä. Alhaisen viskositeetin karbonaattimagma intrudoitui tänne paikallista siirrosta pitkin. Superkriittiset fluidit kehittyivät hyvin nopeasti karbonaattimagmaasta, kun paine aleni magman intrudoitumisessa. Superkriittinen fluidi kävi läpi useita prosesseja, joita olivat faasien erkaantuminen, sulfaattisulan eksoluutio, vesi- ja hiilipitoisten fluidien sekoittuminen siihen. Monivaiheinen

geokemiallinen kehitys johti REE-pitoisen jäännössulan kiteytymiseen juonissa ja pegmatiiteissa esiintymän yläosassa (Xie *et al.* 2014).

Suomessa Soklin kompleksia (kuva 12) leikkaavat Kauluksen myöhäisen vaiheen dolomiittiset REE-karbonaatti-juonet, joissa on korkeita REE- ja Nb-pitoisuuksia. Pynttärin (2015) mukaan niiden syntyminen saattaa liittyä ferro- ja magnesiumkarbonaattimagma erkaantuneisiin volatiilipitoisiin jäännössuliin, jotka ovat rikastuneet REE:n suhteen.



Kuva 12. Devonikautisen Soklin karbonatiittikompleksin pystyleikkaus- ja maanpintaprofiilit sekä kivilajit. Vain rapakallion fosforimalmi on merkitty (Muokattu; Vartiainen 1998).

4.4 REE-malmit alkali- ja peralkalikivissä

Luvussa 3.3.1 kerrottiin tarkemmin alkalikivien synty-ympäristöistä ja petrogeneesiksestä. Tässä luvussa kerrotaan alkali- ja peralkalikivistä REE-esiintymien isäntäkinä. REE-alkalikiviesiintymät jaetaan kolmeen tyyppiin; (1) kerrokselliset nefeliinisyeeniittikompleksit,

(2) peralkaligraniitti-intruusiot ja (3) peralkaliset vulkaaniset esiintymät (Dostal 2016). Yhteisiä piirteitä peralkaliesiintymille ovat Th:n ja U:n rikastuminen näihin kiviin, mikä tekee gammasäteilyn käytön malminetsinnässä hyödylliseksi. Feniittikehä on tärkeä piirre peralkalikiville. Sivukivissä on tapahtunut alkalimetasomatoosia (K-lisäys). Peralkalikiviesiintymät ovat rikastuneet HREE:n + Y:n suhteen. Malmimineralogia on monimutkaista ja monivaiheista (korvautumistekstuurit), koska primäärimineraalit voivat olla korvautuneet pseudomorffiksi REE-mineraaleiksi viimeisissä vaiheissa magmaattis-hydrotermisissä prosesseissa (Dostal 2016). Liitteessä 5 on tarkemmin määritelty peralkalikiviesiintymien tärkeitä piirteitä (kuvaileva malli) ja lueteltu muutamia tunnettuja esiintymiä.

Maailmalta tunnetaan 70 nefeliinisyeniittiesiintymää, joista Lovozero ja Hiipinä ovat maailman suurimmat (kuva 13). Lovozeron varannot ovat 593 Mt ja 1,12 % RE₂O₃ (Korovkin *et al.* 2003). Ne sijaitsevat 5 km päässä toisistaan Venäjällä Kuolan alkalikiviprovinssissa, josta tunnetaan useita alkali-ultramafisia- ja karbonatiitti-intruusioita sekä kimberliitti, meiliitti-pikriitti- ja nefeliiniittijuoniparvia (Kogarko *et al.* 2010, Arzamastsev *et al.* 2013). Lovozero- ja Hiipinä-komplekseissa on korkeita P-, Nb-, Ta-, REE- ja Zr-pitoisuuksia.

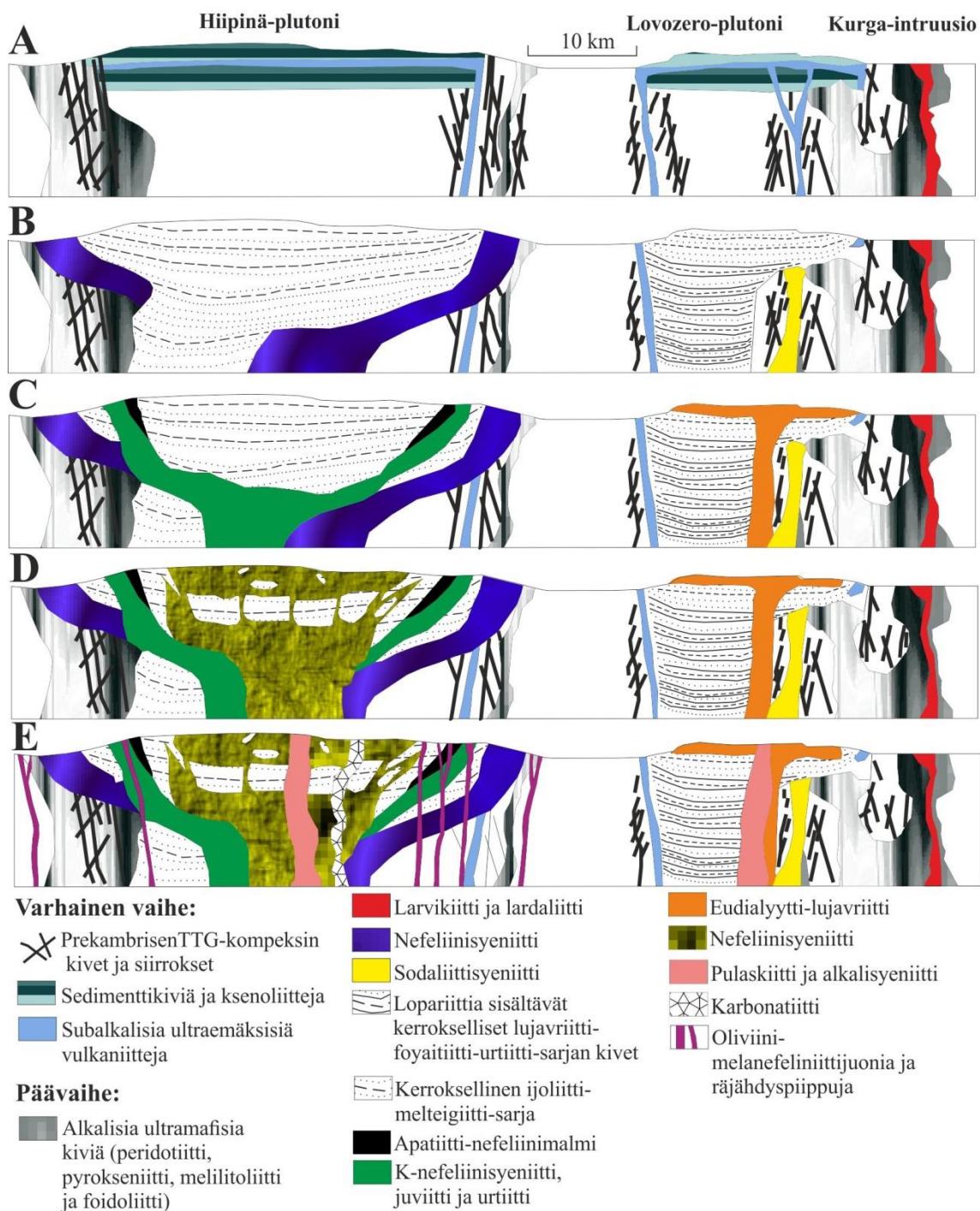
Lovozero-kompleksi on muodoltaan asymmetrinen lopoliitti ollen pinta-alaltaan 650 km² ja intruusion syvyydeksi on arvioitu 10–20 km (Arzamastsev *et al.* 1998, Kogarko *et al.* 2002, Arzamastsev *et al.* 2013). Kompleksin iäksi on määritetty Rb-Sr -menetelmällä 370.4±6.7 Ma (Kramm ja Kogarko 1994). Foyatiitti-urtiitti-lujavriitti-sarja on monikerroksellinen päämalmi (Kogarko *et al.* 2002), josta louhitaan lopariittia, joka on ollut Nb:n ja REE:n lähde vuodesta 1951. Hiipinä on muodoltaan samankeskinen suppilointruusio, jossa on hyvin kehittynyt magmaattinen kerroksellisuus. Rengasintruusiot ovat esiintymässä tyypillisiä. Intruusion pinta-ala on 1327 km² ja sen syvyydeksi on arvioitu 12,5 km. Oleellinen ero Hiipinän ja Lovozeron geologian välillä on, että Hiipinä muodostuma on sarja rengas- ja kartiointruusioita, kun taas Lovozeron muodostuma on pääpiirteissään kerroksellinen, levymäinen (Arzamastsev *et al.* 2013).

Hiipinä ja Lovozero alkalikivikompleksien (kuva 13) magman alkuperäksi on geokemian perusteella päätelty hyvin syvältä vaipasta kohoava pluumi (Artemieva 2003, Sinder *et al.* 2004, Kogarko *et al.* 2010). Magmaattisten kompleksien muodostuminen alkoi neoarkeaisen

peruskallion siirrostumisella. Ensimmäisissä vaiheissa Lovozeron kaldera täyttyi laavoilla (alkalibasaniitti ja fonoliitti) ja sedimenttikivillä. Kurgan alkali-ultramafinen intruusio muodostui samoihin aikoihin. Toisessa vaiheessa muodostui suurin osa molemmista komplekseista. Lovozeron kaldera täyttyi monessa magmaattisessa pulssissa alkali-ultramafisilla ja alkalisilla sulilla. Tässä vaiheessa muodostui Lovozeron ja Hiipinä kompleksien tunnusomaisin piirre, magmaattinen kerroksellisuus ijoliitti-melteigiitti- ja lujavriitti-foayatiitti-urtiitti-sarjan kivistä. Apatiitti-nefeliinimalmi ja suurin osa REE-esiintymistä sijaitsee näissä kivissä. Viimeisessä vaiheessa kalderaan intrudoitui juonia ja syntyi räjähdyspiippuja. Yleisempiä tämän vaiheen kiviä ovat mm. karbonatiitit, fonoliitti, alkalipikriitti ja alkaligabroidiset kivet. Tyypillistä ovat myös myöhäisvaiheiden hydrotermisistä fluideista kiteytyneet REE-pegmatiitit. Lovozeron kehitys jaetaan neljään vaiheeseen (taulukko 10).

Taulukko 10. Lovozeron kompleksin intrusiovaiheet ja kivet (Kogarko et al. 2002, Arzamastsev et al. 2013, Zaitsev et al. 2015).

Magmaattinen vaihe	Volyymi (%)	Kivilajit	Rakenne	Malmimineraalit
I Intrusiivinen	5	Nefeliinisyeniitti, nefeelini-nosean syeniitti	Tasarakeinen	Apatiitti, ilmeniitti, magnesioriebeckiitti, monsandriitti, titaniitti
II Differentoitunut kompleksi	77	Nefeliinisyeniitti, sodaliittisyeniitti	Magmaattinen kerroksellisuus	Apatiitti, eudialyytti, foyaiitti, lujavriitti, Mn-ilmeniitti, lopariitti, monsandriitti, titaniitti, titanomagneitti, zirkoni
III Eudialyytti kompleksi	18	Nefeliinisyeniitti, sodaliittisyeniitti	Magmaattinen kerroksellisuus	Eudialyytti, lopariitti, lovozeriitti, lujavriitti, murmaniitti
IV Juoni-kompleksi	<1	Alkalilamprofyrit (monchiquitiitti, fourchiitti, tinguaiitti)	Juonia	mm. eudialyytti, lomonosoviitti, lopariitti, monatsiitti, vitusiitti, vuonnemiitti



Kuva 13. Malli Hiipinä-Lovozeron vulkaanis-plutonisen kompleksin synnystä (Muokattu; Arzamastsev *et al.* 2013).

REE-pitoisia kiviä voi esiintyä myös A-tyypin graniittien yhteydessä (Rämö 1991, Petrella *et al.* 2014). Rapakivimagmatismi liittyy ekstensionaaliseen tektoniseen ympäristöön, jossa mafinen ja felsinen magma sekoittuivat keskenään sekä rapakivien yhteydessä on diabaasijuoniparvia sekä listrisiä- ja normaalisiirroksia. Ylävaipan lämmittävä vaikutus synnyttää mafista magmaa sulattamalla mantereista alakuorta, jonka sulasta A-tyypin rapakivet voivat kiteytyä (Anderson *et al.* 2003, Rämö ja Haapala 2005, Kumar *et al.* 2007,

Magaji *et al.* 2011). REE, Zr, Nb ja volatiilit (esim. F) ovat rikastuneet rapakiviin. Fluori on peräisin rapakivimagmaasta ja se voi muodostaa REEF²⁺-kompleksin (Trofanenko *et al.* 2016), joka edes auttaa REE-mineraalien syntymistä. Esimerkkitapaus rapakivibatoliitin sisälle intrudoituneesta rengasmaisesta syeniitti-intruusiosta on Kanadassa, jossa Miseryn syeniitti-intruusio sisältää korkeita REE-, Zr-, Nb- ja F-pitoisuuksia. Agpaiittinen Misery-intruusio syntyi fraktioivassa kiteytymisessä, jossa ferromagnesiummineraalit akkumuloituivat ensin magmakammion pohjalle muodostaen ferrosyeniittejä. Se johti jäljelle jääneen felsisen magman alkali- ja silikaattipitoisuuden kasvuun. Magmojen fraktioivan kiteytymisen edettyä riittävän pitkälle, syntyi vielä viimeisessä vaiheessa rautapitoisia ja alkalialikylläisiä sulia (kvartsi-fyaliittijuonia), joihin rikastuivat REE, Zr ja Nb. Myöhäisvaiheen hydrotermiset prosessit aktivoivat uudelleen edellä mainittuja alkuaineita fluoriapatiiteissa (2,28 % RE₂O₃), jotka muuttuivat muiksi REE-mineraaleiksi (esim. britoliiteiksi, 42 % RE₂O₃) (Petrella *et al.* 2014).

Maailmanluokan peralkalikiviesiintymä Strange Lake (Kanada) on iältään 1240 Ma ja sen halkaisija on kuusi kilometriä (Miller *et al.* 1997). Esiintymässä on korkeita REE-, Zr- ja Nb-pitoisuuksia. Esiintymän tunnetut varannot ovat 278 Mt, jossa on 9,3 % RE₂O₃ (Quest Rare Minerals 2016). Strange Lake on ovaalin muotoinen plutoni, joka koostuu enimmäkseen peralkaligraniitista. Peralkaligraniitti on intrudoitunut gneisseihin ja montsoniitteihin ja kompleksin reunoilla on hematiitti-fluoriittibreksiaa. Malmivyöhykkeestä käytetään nimitystä B zone, jossa REE-malmi on peralkaligraniittipegmatiiteissa. Pegmatiitit ovat muodoltaan linssimäisiä ja loivakaateisia levyintruusioita. Pegmatiittien leveys vaihtelee muutamasta senttimetristä kymmeneen metriin. Strange Laken REE-esiintymän synty liittyy magmaattis-hydrotermisiin prosesseihin plutonin jäähtymisen viimeisissä vaiheissa (Gysi *et al.* 2016).

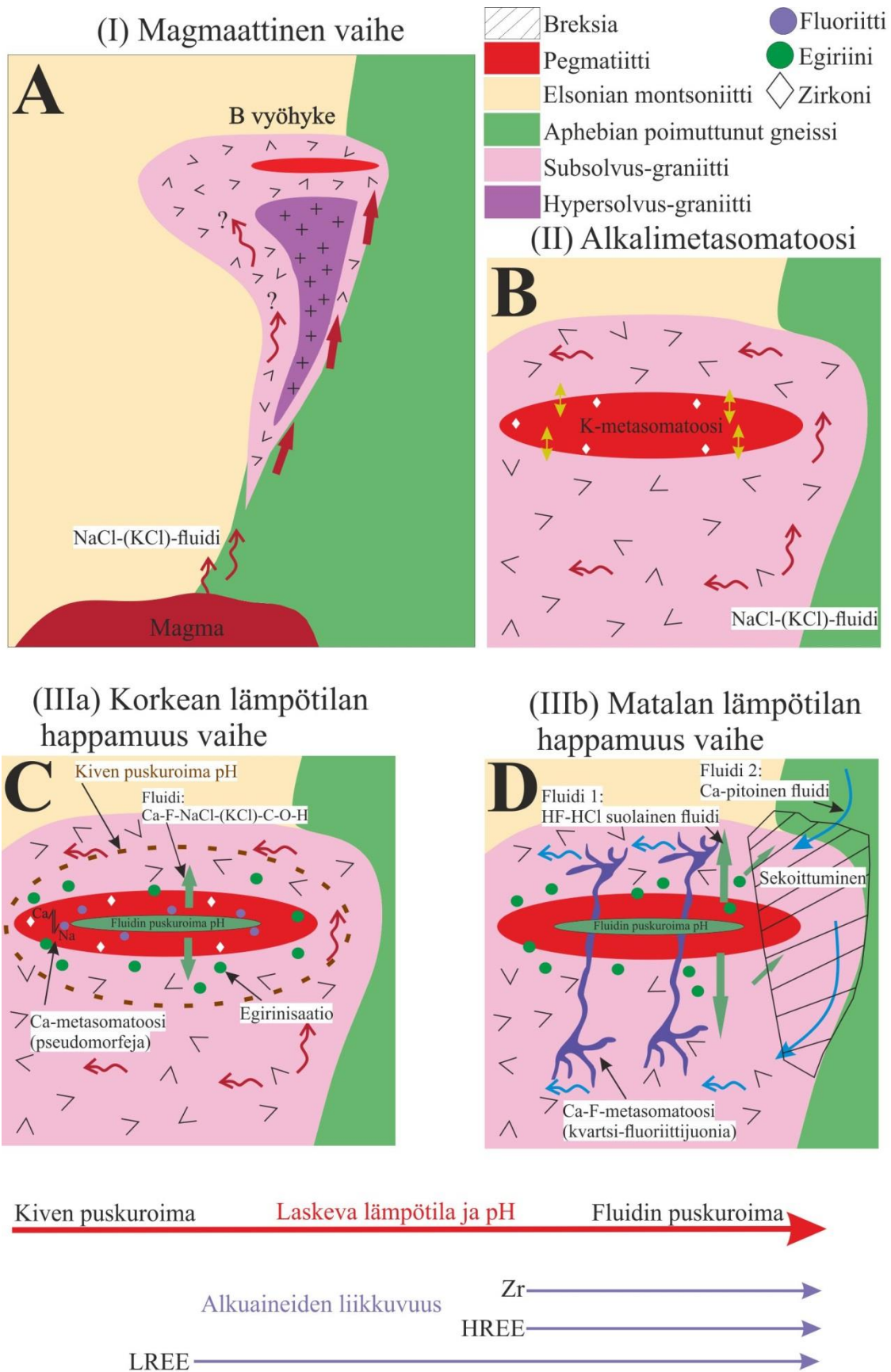
Gysin *et al.* (2016) esittämän geneettisen mallin (kuva 14) mukaan esiintymän synty sisältää useita vaiheita. Magmaattisessa vaiheessa (I) intrudoitui hypersolvus-graniittia gneissin ja montsoniitin kontaktissa olleeseen heikkousvyöhykkeeseen. Samalla kalimaasälpien fraktioituminen isäntämagmakammiossa johti veden kyllästymiseen, volatiilien ja yhteensopimattomien alkuaineiden pitoisuuden kasvuun sulassa. Seuraavaksi intrudoitui gneissiin, montsoniittiin ja hypersolvus-graniittiin subsolvus-graniittia, jonka synnyn aikana vapautui jatkuvasti volatiileja sulaan. Fluidit akkumuloituivat seinämäkiviin (fluoriitti-hematiittibreksia) ja intruusion kattopuolen pegmatiitteihin. Tämä fluidiakkumulaatio synnytti toistuvaa halkeilua kivissä. Fluidiakkumulaatio selittää myös vaaka-asentoisten

levymäisten pegmatiittien synnyn intruusion yläosassa. Tässä vaiheessa kiteytyi reunapegmatiitissa zirkonosilikaatteja, jotka ovat rikastuneet HREE:n suhteen, kun taas keskipegmatiitissa kiteytyi REE-F-(CO₂)-mineraaleja, jotka ovat rikastuneet F:n ja LREE:n suhteen. Gysi *et al.* (2016) jakavat pegmatiitin kahteen vyöhykkeeseen. Keskipegmatiitti sisältää kvartssia, zirkonia, fluoriittia ja REE-F-(CO₂)-mineraaleja. REE-F-(CO₂)-mineraaleja ovat mm. gagariniitti, bastnäsiitti ja fluoceritti. Reunapegmatiitti sisältää noin 1–5 cm:n kokoisia kalimaasälpäkiteitä, kvartssia, arfvedsoniittia ja gittinsiittia.

Esiintymästä on tunnistettu kaksi hydrotermistä vaihetta, jotka ovat alkalimetasomatoosi (II) ja alavaiheisiin jaetut korkean lämpötilan happamuusvaihe (IIIa) ja matalan lämpötilan happamuusvaihe (IIIb). Pegmatiittien hydroterminen muuttuminen alkoi alkalimetasomatoosilla (II), joka ei vielä liittynyt REE-mineraalien syntyyn. Alkalimetasomatoosin korkean lämpötilan fluidi oli mahdollisesti peräisin isäntamagmakammioista tai laaja-alaisesta Na-K-vaihtoreaktioista, jossa kalimaasälpjen reunat korvautuivat albiitilla subsolvus-graniitissa. K-metasomatoosin vaikutus näkyy vain pegmatiittien reunoilla (reunapegmatiitissa), eikä juurikaan sen keskiosassa (keskipegmatiitissa). Pegmatiittien reunat ehtivät kiteytyä kokonaan, kun alkoi uusi vaihe pegmatiittien keskiosassa. Magmassa muodostui eksoluutiassa vesi- ja hiilipitoinen fluidi (korkean lämpötilan happamuusvaihe IIIa), jolloin siirryttiin pegmatiittien keskiosassa suljettuun systeemiin. Pegmatiittien keskiosan REE-F-(CO₂)-mineraalit ja fluoriitti kokivat muuttumista, koska pegmatiitin reunaosien pseudomorffisten zirkonosilikaattien ylimääräinen kalsium vapautui Ca-Na-korvautumisreaktiossa (Ca-metasomatoosi). Jälkimmäinen prosessi johti fluorin määrän kasvuun fluidissa. Korkean lämpötilan happamuusvaiheessa viereisen graniitin ja pegmatiitin rajalle syntyi muuttuneisuusvyöhyke (hematiittiutuminen ja egrinisaatio), kun hematiitti ja/tai egriniini syrjäyttivät arfvedsoniittia. Fluidin ja mineraalien reaktiossa vapautui piitä, natriumia ja rautaa, jotka johtivat hydrotermisen kvartsin ja hematiitin muodostumiseen (Gysi *et al.* 2016).

Jäähtymisen edettyä riittävästi suljetussa systeemissä, pegmatiittiset fluidit tulivat entistä happamimmiksi ja niistä muodostui HF-HCl-pitoinen fluidi (1). Viereisen graniitin kvartsi-fluoriittijuonet ovatkin todisteita systeemin muuttumisesta avoimeksi, jossa HF-HCl-pitoinen fluidi vapautui kiviin. Tämän prosessin aikana matala lämpötila ja pH sekä vapaiden Zr ja F⁻-kompleksien määrät johtivat zirkonosilikaattien epätasapainoon pegmatiitissa. HF-HCl-pitoinen fluidi aktivoi pegmatiitin sisältämän HREE:n ja zirkonosilikaattien Zr:n viereiseen

graniittiin. Kun tähän fluidiin vielä sekoittui, matalan lämpötilan kalsiumpitoisia meteorisia fluideja (2) suuressa mittakaavassa, saostui mm. gittinsiittiä, fluoriittia, gadoliniittia ja ferriallaniittia. Aivan lopussa muodostui hydrotermistä breksiaa heikkousvyöhykkeessä (Gysi *et al.* 2016).



Kuva 14. Skemaattinen malli Strange Laken peralkalisen graniittiplutonin (B zone) synnystä. **A)** Magmaattinen vaihe. **B)** Alkalimetasomatoosi. **C)** Suljettu systeemi; korkean lämpötilan happamuus vaihe. **D)** Avoin systeemi; matalan lämpötilan happamuus vaihe (Muokattu; Gysi et al. 2016).

4.5 Muut REE-malmityypit

IOCG (Iron oxide-copper-gold) on magmaattis-hydroterminen esiintymäluokka, jossa on hydroterminen hematitiitti ja/tai magnetiitti sekä alhainen titaniumpitoisuus (alle 2 p- % TiO_2), että alhainen sulfidipitoisuus. Myös rautasilikaatit voivat olla tyypillisiä. Esiintymillä on vahva rakenteellinen kontrolli ja niiden tärkeimmät arvometallit ovat kulta, kupari ja rauta. Breksioituminen ja metasomatoosi on systeemissä huomattavan laaja-alaista (10–100 km^2). IOCG-tyypille on tavallista I- tai A-tyypin magmaattinen aktiivisuus (Hitzman *et al.* 1992, Hitzman 2000, Williams *et al.* 2005, Groves *et al.* 2010). Suurin tunnettu IOCG-luokan esiintymä on Olympic Dam breksia-isäntäinen Cu-Au-U-malmi Etelä-Australiassa (Roberts ja Hudson 1983, Oreskes ja Einaudi 1990, 1992, Hitzman *et al.* 1992, Groves *et al.* 2010). Olympic Dam REE-varannot (submarginaaliset + päätellyt) ovat 53 Mt REO koostuen pääosin lantaanista (0,2 %) ja ceriumista (0,3 %) (Hoatson *et al.* 2011). Kaikista IOCG-luokan malmeista vain Olympic Dam on merkittävä REE-esiintymä tällä hetkellä, eikä sielläkään oteta REE:a talteen (Smith *et al.* 2016). Taulukossa 11 ja kuvassa 15 esitetään yhteenveto IOCG-tyypin tärkeistä piirteistä ja tektonisesta synty-ympäristöstä.

Tutkijoiden keskuudessa on epävarmuutta siitä, kuinka IOCG-tyypin alaluokat luokitellaan ja mitä niihin kulloinkin kuuluisi laskea. Esimerkiksi Corriveau (2006) mukaan IOCG-tyypin alaluokat ovat rautakarsi-, Kiiruna-, IOCG-, Cloncurry-, Phalaborwa- ja Bayan Obo-tyypit. Yksimielisyyttä ei ole kuitenkaan esimerkiksi siitä, mihin malmityyppiin tulisi lukea maailman suurin REE-esiintymä Bayan Obo (REE-Fe-Nb) (Wu *et al.* 1996, Smith ja Wu 2000, Wu 2008). Eräät tutkijat tulkitsevat sen kuuluvan IOCG-tyyppiin, toiset luokittelevat sen kuuluvaksi karbonaattiin. Hydrotermiset fluidit ovat Bayan Obossa peräisin mahdollisesti karbonaateista (Smith *et al.* 2000). Bayan Obon varat ovat 1500 Mt Fe (35 %), 48 Mt RE_2O_3 (6 %), 1 Mt Nb (0,13 %) (Gao 2009, MoLRPRC 2012). Edfelt (2007) ja Groves *et al.* (2010) epäilevät lisäksi kuuluuko Kiiruna-tyyppi ollenkaan IOCG-luokkaan.

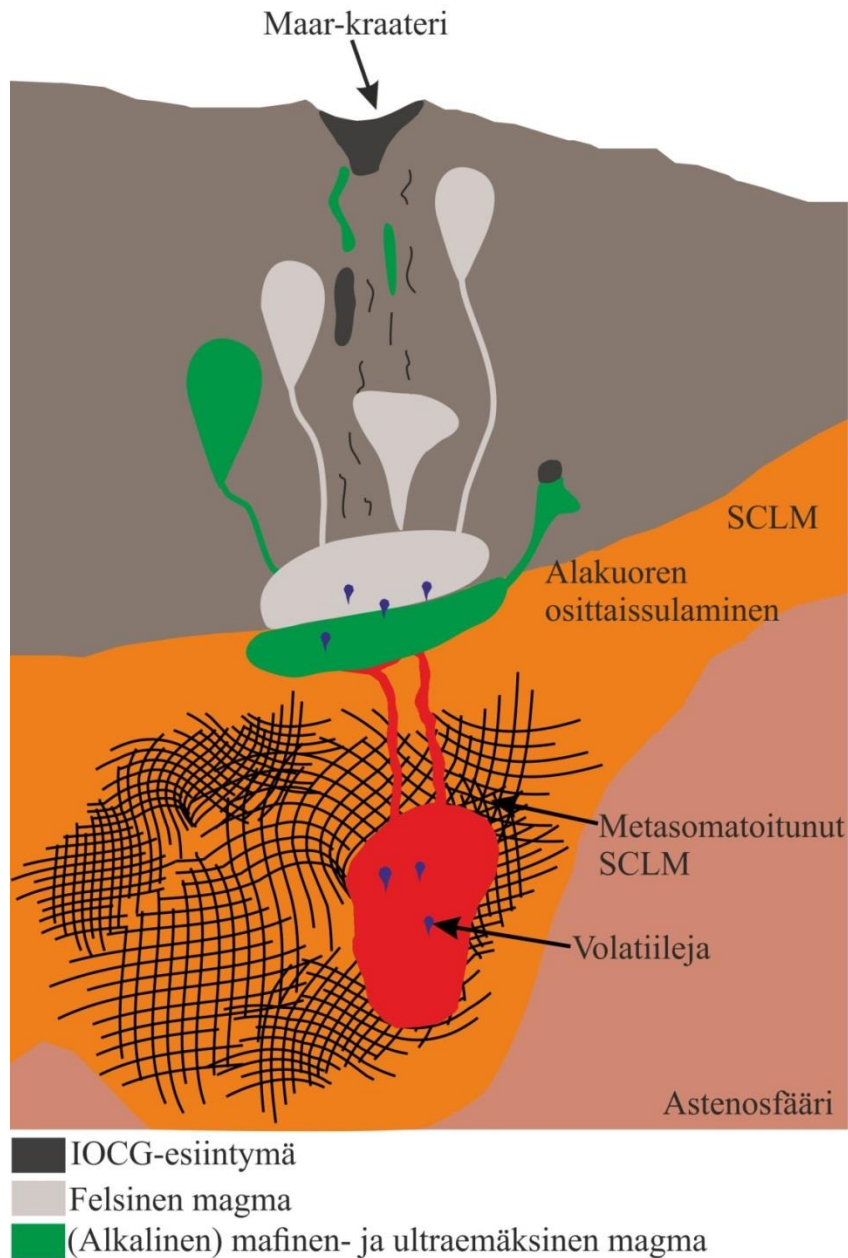
Taulukko 11. IOCG-, karsi- ja Kiiruna-tyypin esiintymien diagnostiset piirteet.

Kriittiset piirteet	IOCG¹	Karsi²	Kiiruna-tyyppi³
Tektoniikka	Vaihteleva; intrakratoninen, ekstensio, anorogeeninen	Magmaattiset kaaret, pääosin konvergentti, paikallinen ekstensio	Konvergentti tai intrakratoninen
Rakenteellinen kontrolli	Siirrokset, Maar-kaldera, hirtovyöhykkeet	Siirrokset	Kratonin reuna, siirrokset
Malmiutuminen	Magmaattis-hydrotermiset prosessit	Magmaattis-hydrotermiset prosessit, kontaktimetamorfoosi	Magmaattis-hydrotermiset prosessit
Mineraalit	Magneetiitti, hematiitti, skapoliitti, kloriitti, apatiitti, K-maasälpä, Cu-Fe-sulfidit	Ca-Fe-silikaatit: pyrokseeni, granaatti, flogopiitti, wollastoniitti; serpentiini, talkki, kuparikiisu, scheeliitti, kassiteriitti, magneetiitti	Magneetiitti, hematiitti, apatiitti, kalsiitti, aktinoliitti, diopsidi, skapoliitti, K-maasälpä, albiitti
Isäntäkivet	Dolomiitti, evaporiitit, mafiset–felsiset vulkaaniset kivet tai plutoniset kivet, metamorfiset kivet	Kalkkikivi, dolomiitti, savet, hiekkakivi, kalkki-alkaliset ja alkaliset vulkaaniset kivet	Alkaliset vulkaaniset kivet, kalkki-alkaliset vulkaaniset kivet
Muuttuminen	Fe, S, Na-Ca ja K, Na-Cl -metasomatoosi, serisiittyminen	Silisifikaatio; Ulkokarsi: granaatti > klinopyrokseeni > wollastoniitti > kalsiitti Sisäkarsi: biotiitti > amfiboli > pyrokseeni > granaatti Retrogradinen; kloriitti, aktinoliitti, epidootti	Silisifikaatio, epidoottiutuminen, albiittiutuminen, serisiittyminen
Arvometallit	Cu, Au, Fe, U ±REE, P	Fe, Cu, Zn, Mo, W, Te, Au, Pb, Ag, Sn, Y, Bi, REE, In, Mn	Fe ±P, REE

¹ Drew et al. 1990, Oreskes ja Einaudi 1992, Hitzman et al. 1992, Barton ja Johnson 1996, Hitzman 2000, Marschik ja Fontboté 2001, Corriveau 2006, Groves et al. 2010

² Meinert 1992, Holtstam et al. 2014

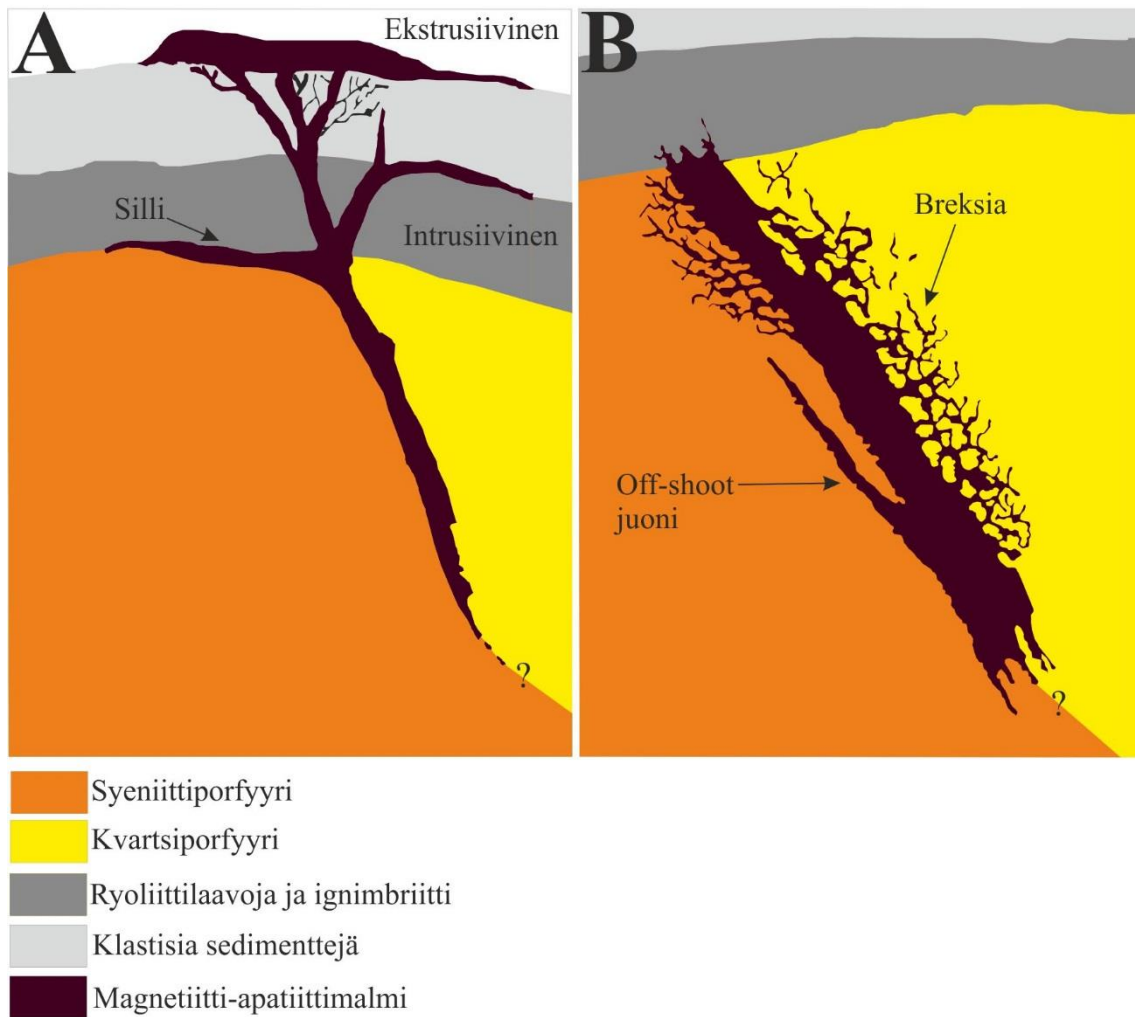
³ Frietsch ja Perdahl 1995, Jonsson et al. 2013



Kuva 15. IOCG-typin mahdollinen synty-ympäristö (Muokattu; Groves et al. 2010).

Kiiruna-typissä on runsaasti rautaoksideja (magneetiittia tai hematiittia), yleensä 1–3 t-%, apatiittia ja esiintymät ovat vahvasti liitetty alkali–subalkali -magmauviin (Carlson 2000, Nyström ja Henríquez 1994, Eldfelt 2007). Breksioituminen ja poimuttuminen ovat tavanomaisia piirteitä kivissä (Harlov et al. 2002). Kiirunavaaran esiintymän varat ovat 656 Mt ja 53,9 % Fe_2O_3 , 1,92 % P_2O_5 sekä 0,03 % RE_2O_3 (FODD 2015). Kiirunavaaran malmin monatsiitissa on korkeita pitoisuuksia (7000–8000 ppm) kevyitä harvinaisia maametalleja.

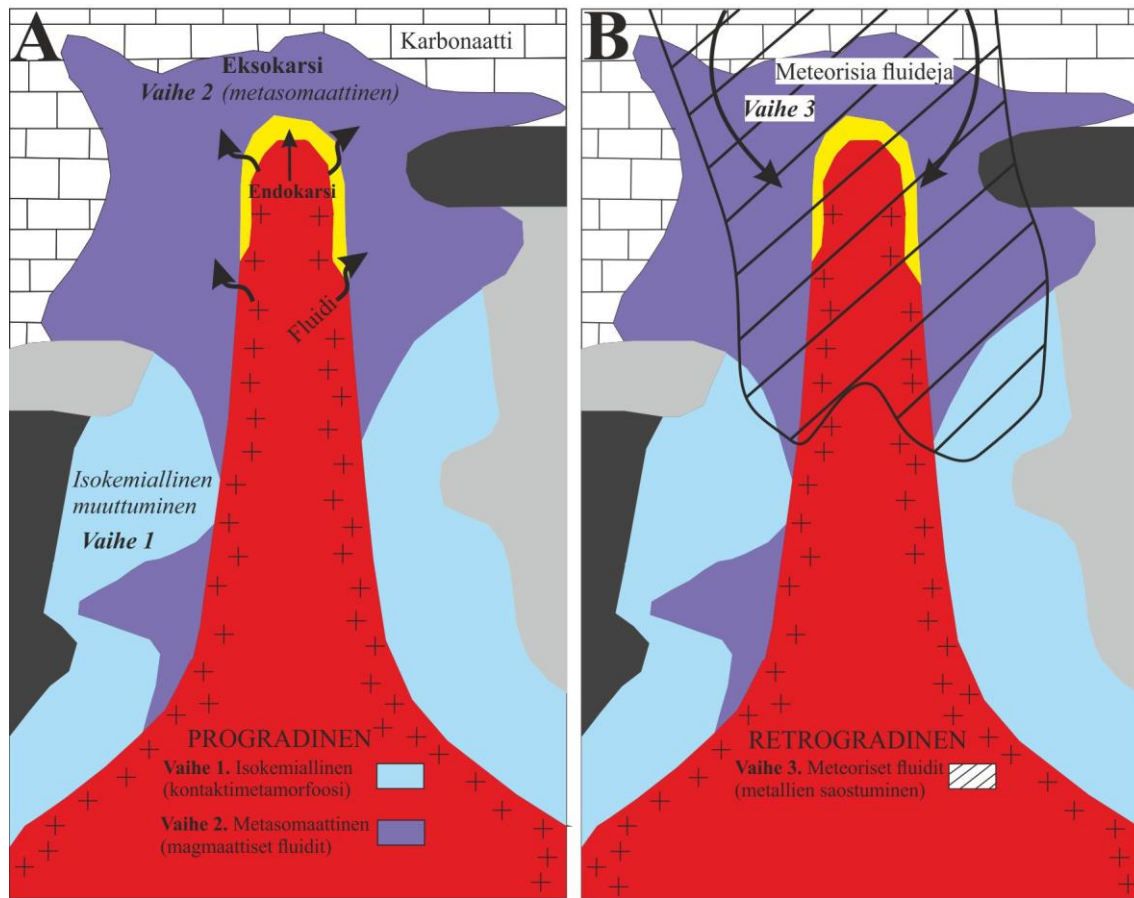
Tutkijat ovat väitelleet sadan vuoden ajan Kiiruna-tyyppin petrogeneesiksestä (Fredholm 1891, Geijer 1910, 1931, Parák 1975, Edfelt 2007). Esiintymäluokkaa on ehdotettu magmaattiseksi (Nyström ja Henríquez 1994, Broman *et al.* 1999, Naslund *et al.* 2002, Henríquez *et al.* 2003), mutta myös hydrotermiseksi (Hildebrand 1986, Hitzman *et al.* 1992, Rhodes ja Oreskes 1999, Rhodes *et al.* 1999, Sillitoe ja Burrows 2002). Magmaattisessa mallissa rautamalmin on syntynyt differentioimalla ja kiteytymällä myöhäisvaiheen rautapitoisista volatiileista (Bookström 1977). Toiseksi teoriaksi on esitetty magmojen sekoittumattomuutta, jossa sivukivestä on assimiloitunut rautapitoista materiaalia magmaan (Lundberg ja Smellie 1979). Nyström ja Henríquez (1994) esittävät, että sekoittumattomat, hyvin volatiilipitoiset rautasulat erkanivat alkali- ja kalkkialkalimagmoista jäähtymisen aikana. Magmateorian tueksi esitetään korkeaa kiteytymislämpötilaa, magmaattista tekstuuria (pylväs- ja dendriittitekstuurit) sekä volatiilipitoista rautamagmaa (Edfelt 2007). Hydrotermisen mallin mukaan myöhäisvaiheen rautapitoiset, suolaiset fluidit olisivat saostaneet malmin alhaisessa lämpötilassa, mitä tukevat kivien hydrotermiset tekstuurit, kuten breksioituminen ja metasomatoosi (Cliff *et al.* 1990, Cliff ja Rickard 1992, Sillitoe ja Burrows 2002). Taulukossa 11 esitetään yhteenveto tärkeistä piirteistä Kiiruna-tyyppille ja kuvassa 16 on malli tektonisesta synty-ympäristöstä.



Kuva 16. Kiiruna-tyyppi. **A)** Magmaattinen malli. **B)** Hydroterminen malli (Muokattu; Rutanen 2015).

Karret ovat syntyneet kontaktimetamorfoosissa, kun usein matalla syvyydellä jäähtyvistä lähdegranitoidi-intruusiosta on lähtenyt liikkeelle kuumia fluideja (Meinert 1992, Misra 2002). Joissain tapauksissa intruusion kehämäistä lämpövaikutusta voi olla vaikea nähdä kalkkikivissä, koska alueellinen metamorfoosi on saattanut vaikuttaa kivissä yhtä aikaa kontaktimetamorfoosin kanssa tai myöhemmin peittää kontaktimetamorfoosin vaikutuksia (Jansso ja Allen 2013). Magmasta lähtevät 300–700 °C:n NaCl-pitoiset fluidit (jopa 50 p- %) reagoivat sekä sivukivien että lähdeintruusion kanssa. Kiviin syntyy metasomaattinen vyöhykkeellisyys, kun magmasta lähteneet metallit ja hapan fluidi reagoivat kivien kanssa. Karret voidaan tarkemmin luokitella ekso- ja endokarsiin perustuen karren spatiaaliseen sijaintiin intruusion suhteen. Endokarsi muodostuu itse intruusion ja se koostuu metasomaattisesti muuttuneesta magmakivestä, kun taas eksokarsi muodostuu sivukiviin intruusion ulkopuolella ja se koostuu jostakin sedimenttikivestä (Meinert 1992, Misra 2002,

Meinert *et al.* 2005). Taulukossa 11 esitetään yhteenveto tärkeistä piirteistä karsi-tyypille ja kuvassa 17 on synty-ympäristö.



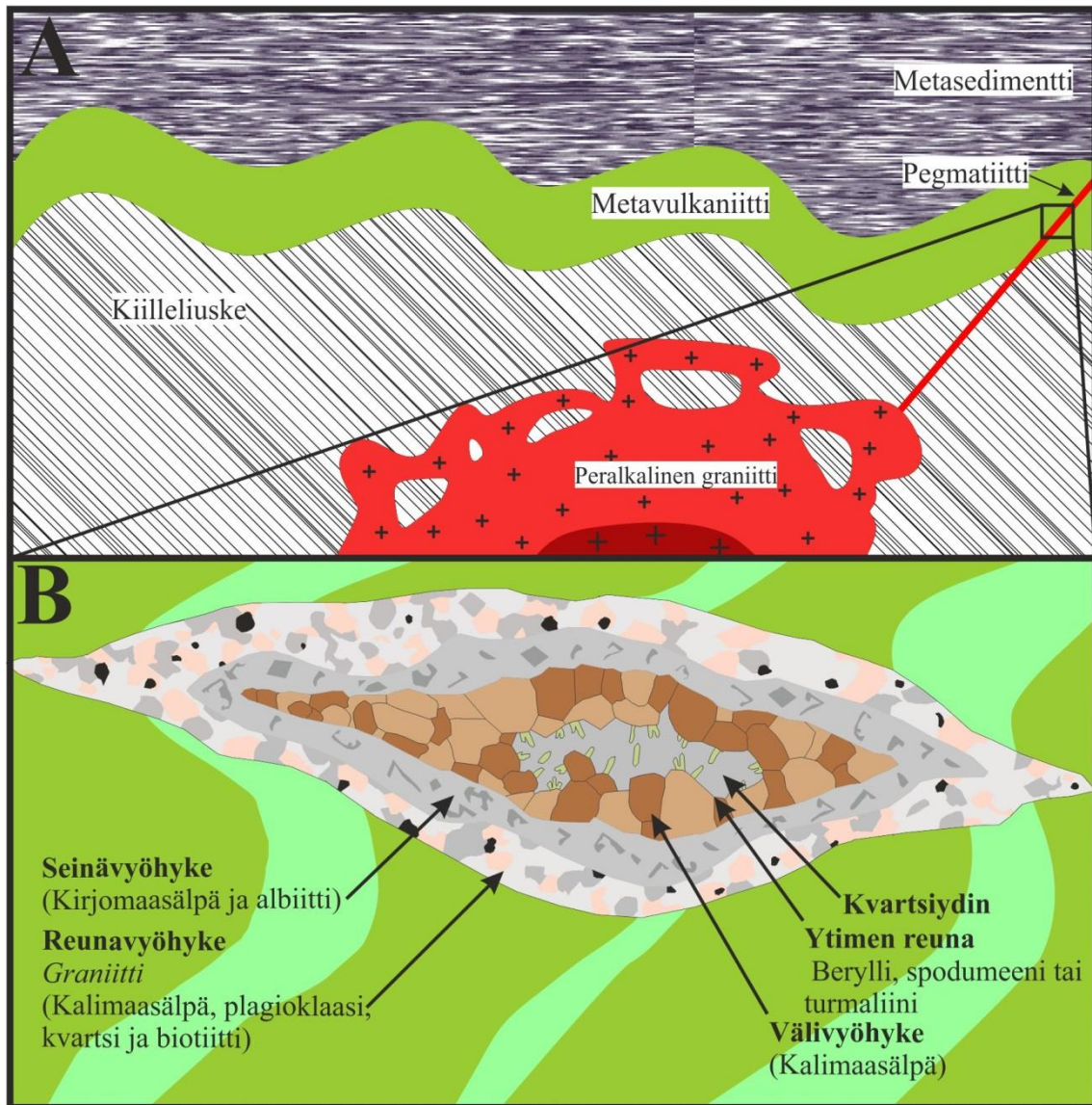
Kuva 17. Granitoideihin liittyvä karsisysteemi. **A)** Progradinen vaihe. **B)** Retrogradinen vaihe (Muokattu; Laurence 2005).

Karret voivat sisältää huomattavia pitoisuuksia REE:tä, kuten Australiassa sijaitseva Mary Kathleenin U-REE-karsi (Abeyinghe 1987), jossa on 4,48 % RE_2O_3 (Jaireth *et al.* 2014). Esiintymän isäntäkivet REE:lle ja U:lle ovat Ca-silikaattinen hornfelsi, marmori, kvartsiitti ja karsi (Jaireth *et al.* 2014). Bastnäs-tyypin Fe-REE-(Cu-Mo-Bi-Au) -karsissa (Cronstedt 1751, Geijer 1961, Holtstam ja Broman 2002, Holtstam *et al.* 2014) on vaihtelevia (6–51 %) RE_2O_3 -pitoisuuksia (Jonsson *et al.* 2014). Bastnäs-tyypissä voi olla korkeita pitoisuuksia ceriumia (148 000 ppm) ja lantaania (70 440 ppm).

Pegmatiitit ovat erittäin karkearakeisia tai karkearakeisia, monasti graniittisia magmakiviä (juonikiviä). Pegmatiiteille on tunnusomaista sisäinen rakenne, joka voi olla kerroksellinen, vyöhykkeellinen (kuva 18) tai homogeeninen (Černý 1991a, b). Pegmatiitteja kiteytyy silikaattisulasta, joissa on mukana vesifaasi (Thomas ja Davidson 2012). Intrudoituminen

tapahtuu nopeasti ja suhteellisen lyhyessä ajassa, jopa 14 päivässä magma on jäähtynyt (Simmons ja Webber 2008, Sirbescu *et al.* 2008). Isäntäkiven ja juonen välinen lämpötilaero on suuri, joka edesauttaa magman jäähtymistä nopeasti reunoilta. Magma on läheltä olevasta intruusiosta erkaantunutta volatiilipitoista, alijäähtynyttä jäännössulaa (Sirbescu ja Nabelek 2003, London 2008, 2009, Nabelek *et al.* 2010).

Pegmatiittien luokittelu on hyvin monipuolista, mutta REE-esiintymänä merkittäviä ovat lähinnä vain REL-pegmatiitit (*engl.* rare element pegmatites). REL-pegmatiittien alaluokat ovat REL-REE ja REL-Li (taulukot 12 ja 13). REL-pegmatiitit ovat syntyneet 2–4 kb:ssa ja 500–650 °C:ssa (Ercit 2005, London 2008, 2009, Bradley ja McCauley 2013). REL-REE alaluokan pegmatiitit liittyvät yläkuoren ekstensioon ja ne ovat syntyneet alun perin A-tyypistä tai peralumiinisista lähdegraniiteista. REL-Li-alaluokan pegmatiitit liittyvät laattojen törmäysympäristöihin ja ne ovat syntyneet peralumiinisista S-tyypin lähdegraniiteista (Černý 1991a, b).



Kuva 18. A) Pegmatiittijuonen syntyminen graniitti-intruusion läheisyydessä. **B)** Pegmatiitin sisäinen vyöhykkeellisyys (Muokattu; Černý 1991a, Martikainen 2012).

Taulukko 12. REL-pegmatiittien luokittelu. NYF=(Niobium-Yttrium-Fluori) ja LCT=(Litiumi-Cesium-Tantaali) (Černý ja Ercit 2005).

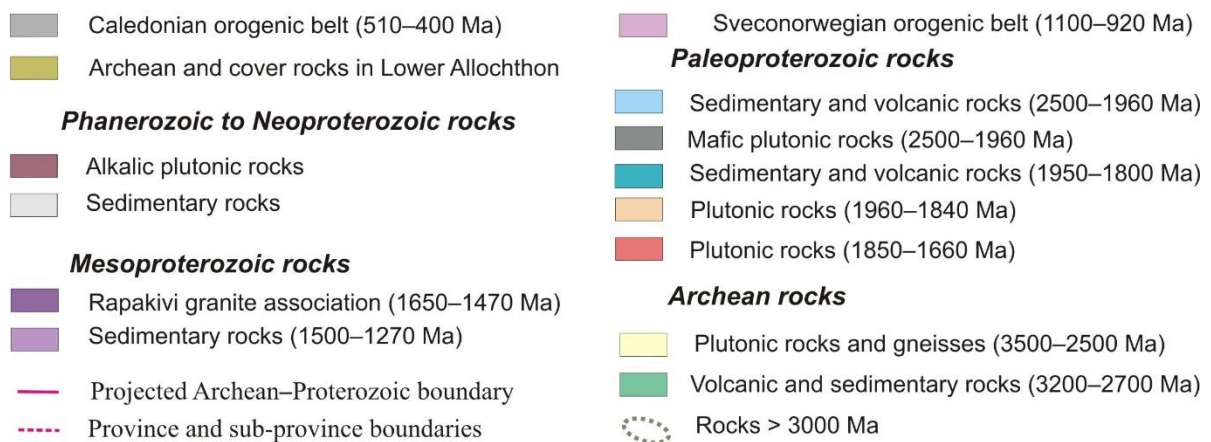
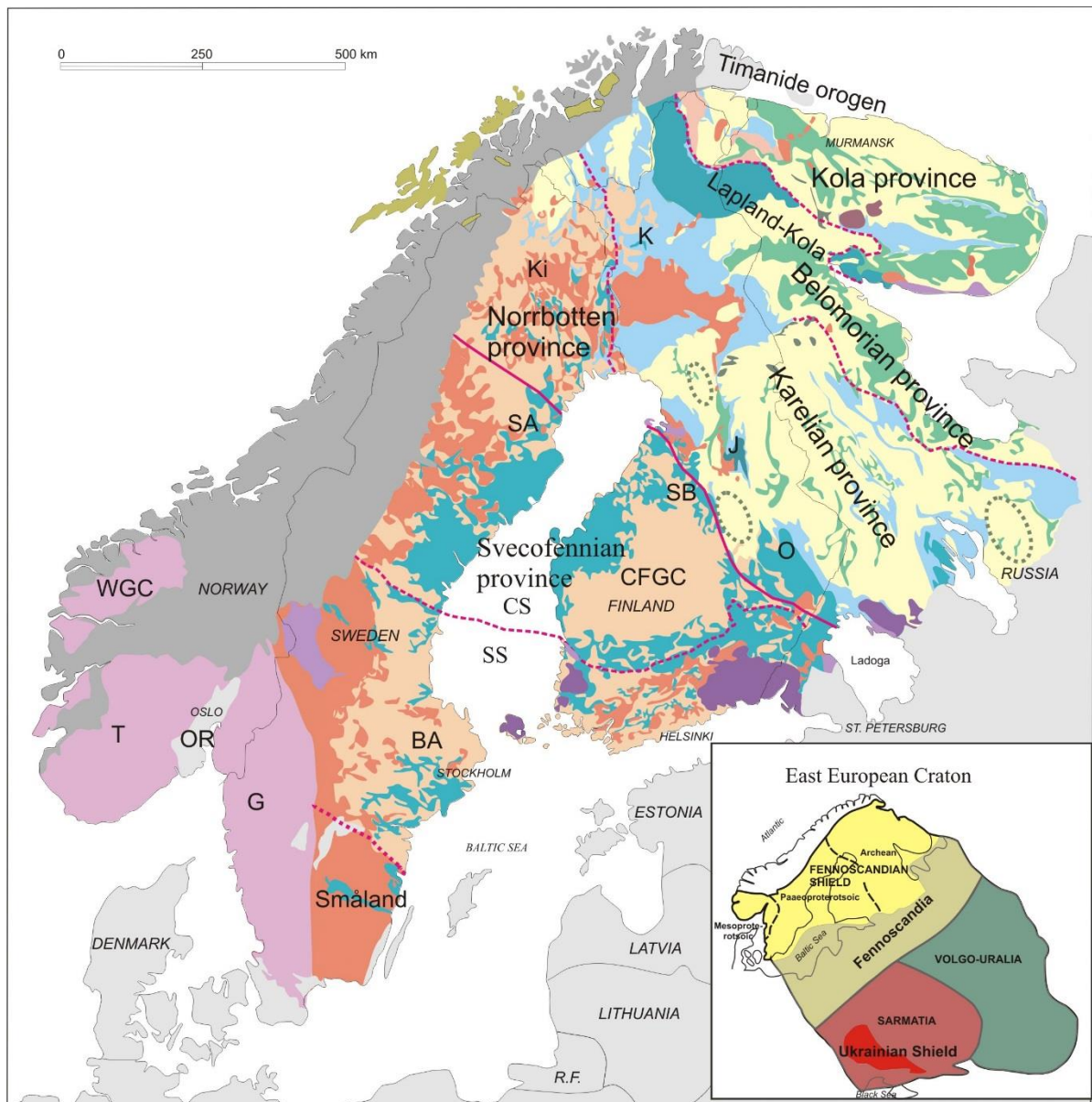
Alaluokka	Tyyppi	Alatyppi	Perhe
REL-REE	Allaniitti-monatsiitti		NYF
	Eukseniitti		NYF
	Gadoliniitti		NYF
REL-Li	Berylli	Berylli-kolumbiitti	LCT + NYF
		Berylli-kolumbiitti-fosfaatti	LCT
	Kompleksi	Spodumeeni	LCT
		Petaliitti	LCT
		Lepidoliitti	LCT
		Elbaiitti	LCT
		Amblygoniitti	LCT
		Albiitti-spodumeeni	LCT
	Albiitti	LCT	

Taulukko 13. REL-pegmatiittien jaottelu NYF- (Niobium-Yttrium-Fluori) ja LCT (Litiumi-Cesium-Tantaali) -perheisiin. Hybridiperhe (NYF + LCT) on rajattu pois tästä taulukosta yksinkertaisuuden vuoksi. Hybridiperhe on sekoitus molempien perheiden tärkeitä piirteitä (Muokattu; Černý 1991a, b, 1992, Ercit 2005).

Kriittiset piirteet	NYF-perhe	LCT-perhe
Tektoninen ympäristö	Törmäyksen jälkeen, anorogeeninen, riftiytyminen tai kuuma piste	Konvergentti, orogeenian myöhäisvaihe
Rakenteellinen kontrolli	Siirrokset	Siirrokset, raot, poimut
Malmiutuminen	Magmaattis-hydroterminen; A- ja (I)-tyypin graniittien yhteydessä	Magmaattis-hydroterminen, anatektinen sulaminen; S- ja (I)-tyypin graniittien yhteydessä
Mineraalit	Kvartsi, K-maasälpä, albiitti, biotiitti, muskoviitti ja berylli, topaasi, spessartiini	Kvartsi, K-maasälpä, albiitti, biotiitti, muskoviitti ja lepidoliitti, spodumeeni, petaliitti, berylli, kolumbiitti-tantaliitti, elbaiitti
Isäntäkivet	Graniittigneissit, granitoidit, metavulkaaniset kivet, metasedimenttikivet	Metasedimenttikivet, granitoidit
Arvometallit	Nb, Y, F ja Be, HREE, Sc, Ti, Zr, Th, U	Li, Cs, Ta ja (REE), Rb, Be, Sn, B, P, F

5 SUOMEN KALLIOPERÄN KEHITYS

Suomen prekambriinen peruskallio kuuluu Fennoskandian kilpeen. Se voidaan jakaa arkeiseen Karjalan ja Kuolan sekä Belomorian provinssiin, proterotsooiisiin Svekofennian provinssiin ja Transscandinavian magmaattiseen vyöhykkeeseen (kuva 19; Gaál ja Gorbatshev 1987, Nironen 1997, Laajoki 2005). Luoteessa ja lännessä Kaledonisen orogenian kiviä on ylityöntynyt arkeisten ja paleoproterotsooisten kivien päälle, ja Virosta etelään Fennoskandian kilpeä peittävät nuoremmat fenerotsooiset sedimenttikivet. Svekofennista ja Karjalaista provinssia erottaa Suomessa toisistaan Raahe-Laatokka -suturaivyöhyke (Gaál ja Gorbatshev 1987, Lahtinen *et al.* 2005, Sorjonen-Ward ja Luukkonen 2005, Hölttä *et al.* 2008, Vaasjoki *et al.* 2005, Lahtinen *et al.* 2008).



Kuva 19. Fennoskandian kallioperäkartta. CS=Keski-Svecofennia; SS= Eteläinen Svecofennia; BA=Bergslagenin alue; G=Gothian terraanit; J=Jormuan ofiolitti; K=Kittilä; Ki=Kiiruna; O=Outokumpu; OR=Oslo rifti; SA=Skelleften alue; SB=Savon liuskealue; T=Telemarkian terraanit; WGC=Läntinen gneissikompleksi (Lahtinen 2012).

Vanhin tunnettu mantereinen kuori Fennoskandian kilvellä muodostui Saamilaisessa orogeniassa 3.1–2.9 Ga, jolloin syntyi tonaliitti-tronhjemiitti-granodioriittisarja (TTG). Loppilaisessa orogeniassa 2.9–2.6 Ga muodostui rifti- ja saarikaarimagmatismissa suprakrustisia ja TTG-sarjan kiviä (Gaál 1990). Hyvin varhaisessa vaiheessa proterotsooista eonia arkeinen kuori alkoi riftiytymään (2.5–2.1 Ga) alueellisesti. Syntyi mafisia kerrosintrusioita ja tholeiittisia juoniparvia sekä graben-rakenteita, joihin kerrostui karbonaatteja ja klastisia sedimenttejä Punaisen Meren kaltaisiin altaisiin (Gaál ja Gorbatshev 1987, Huhma *et al.* 1990, Nykänen *et al.* 1994). Mantereisen kuoren laajempi repeäminen ajoitetaan ~2.2 Ga aikoihin SW Karjalan provinssissa (Korja *et al.* 2006). Jormuan–Outokummun riftin merenpohjan magmatismi ajoittuu välille 1.97–1.95 Ga (Huhma 1986, Kontinen 1987, Peltonen *et al.* 1998). Svekofennisen orogenian päätellään kuuluvan akkreetio-orogeniassa syntyneeksi, missä vaihtelevasti juveniilit saarikaarikompleksit, mikrolaatat ja merellinen kuori kasaantuivat yhteen muodostaen mantereista kuorta, joka kiinnittyi arkeeseen kratoniin. Tämä tapahtui viidessä erillisessä vaiheessa (kuva 20; Kähkönen 2005, Lahtinen *et al.* 2005, 2008).

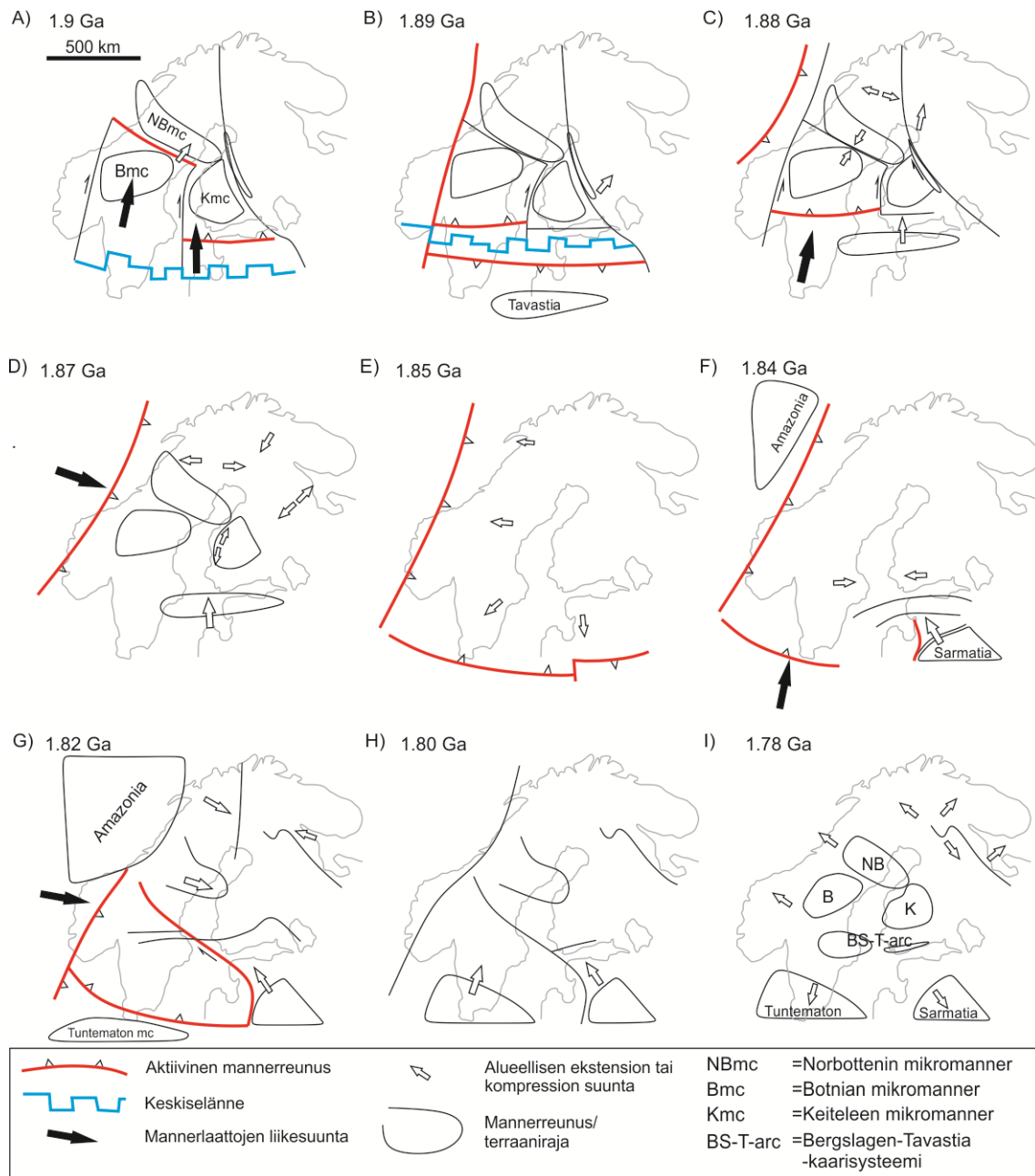
Ensimmäinen svekofennisen orogenian vaihe oli Lappi-Kuola pohjoisessa (~1.94–1.91 Ga), missä subduktiomagmatismia ja kaarentausta-altaan riftiytymistä tapahtui Inarin alueen ja Terskin terraanin osalta ennen kompressiota. Lapin granuliittivyöhyke työntyi Keski-Lapin päälle noin 1.93–1.91 Ga aikoihin. Lappi-Kuola -orogenian romahtaminen tapahtui ~1.88–1.87 Ga, jonka jälkeen Lapin granuliittivyöhykkeen kehittyminen oli viimeinen vaihe Lappi-Kuola -orogeniassa (Daly *et al.* 2006, Lahtinen *et al.* 2009).

Toinen vaihe svekofennisessä orogeniassa alkoi osittain samanaikaisesti Lappi-Kuola -orogenian kanssa, kun Kittilän alloktoninen vihreäkivivyöhyke ylityöntyi arkeiseen pohjakompleksin päälle Lappi-Savo -orogeniassa (~1.92–1.91 Ga). Norrbottenin mikromanner kiinnittyi Kittilän alloktonin ja samalla Knaftenin vulkaaninen kaari alkoi muodostua Norrbottenin eteläpuolella. Norrbottenin ja Knaftenin mikromantereet törmäsivät keskenään (~1.92–1.89 Ga). Savon liuskealue (primitiivinen kaarikompleksi) oli vulkaaninen saarikaari, joka syntyi Karjalan kratonin reunalla 1.93 Ga alkaen (Korsman *et al.* 1984). Subduktiomagmatismi oli edelleen aktiivista, kun Savon liuskealue kiinnittyi Keiteleen mikrolaattaan, ja nämä yhdessä törmäsivät manner-mikromanner-törmäyksessä arkeeseen Karjalan kratoniin noin 1.92 Ga. Jormuan–Outokummun ofioliittien obduktio Karjalaisen

kratonin päälle merkitsi meren lopullista sulkeutumista noin 1.90 Ga (Claesson *et al.* 1993, Lahtinen *et al.* 2009).

Kolmas vaihe svekofennisessa orogeniassa oli Fennian-orogenia (~1.89–1.86 Ga), missä Keiteleen mikrolaatta akkreditoiti Karjalan kratoniin. Keiteleen mikrolaatan eteläpuolella ekstension tuloksena merellisen kuoren määrä kasvoi. Syntyi Hämeen saarikaarikompleksi, jota Berslagen mikromanner lähestyi etelässä. Keski-Svekofenninen kaarikompleksi (CS) ja Eteläinen Svekofenninen kaarikompleksi (SS; kuva 20) akkreditoituivat yhteen 1.87–1.86 Ga. Samoihin aikoihin Lappi-Savo -orogenia alkoi romahtaa ja synnytti granitoidimagmatismia Keski-Suomen granitoidikompleksissa. Fennia oli svekofennisessa orogeniassa kuoren lyhentymisen sekä paksuuntumisen että kuoren volyymin lisäyksen päävaihe (Lahtinen *et al.* 2009).

Neljäs vaihe svekofennisessa orogeniassa oli Svekobaltian-orogenia (~1.84–1.80 Ga). Siinä Sarmatian manner törmäsi Fennoskandian mantereeseen eteläosaan viistosti kaakosta ja törmäyksessä syntyi laaja-alaista sivuttaissiirrostumista. Kompressiossa kuori paksuuntui ja kuoressa lämpötila kohosi. Myöhäis-orogeeninen lämpövuoto aiheutti S-tyypin graniittien intrudoitumisen kuoreen ja migmatoitumista laajoilla alueilla 1.84–1.81 Ga. Svekofennisen alueen eteläisintä osaa kutsutaan Etelä-Suomen myöhäis-Svekofenniseksi graniittimigmatiittivyöhykkeeksi (LSGM) (Ehlers *et al.* 1993, Väisänen *et al.* 2002, Lahtinen *et al.* 2009). Viides vaihe Svekofennian orogeniassa oli Nordic-orogenia (~1.82–1.79 Ga), jolloin ilmeisesti Amazonian kratoni törmäsi Fennoskandiaan lännessä. Nordic-vaiheen orogenian romahtaminen tapahtui välillä 1.79–1.77 Ga (Lahtinen *et al.* 2009).



Kuva 20. Svekofennian orogenia 1.90–1.78 Ga Lahtisen et al. (2005) mukaan. **A–B)** Lappi-Savo -orogenia on jo pääosin tapahtunut. **C)** Fennian-orogenian kasvu, Svekofennian orogenian kasvun huippuvaihe. **D)** Fennian-orogenian romahtaminen. **E–F)** Svekobaltian orogenia. **G)** Nordic-orogenia alku. **H)** Paleoproterotsooinen supermanner Columbia muodostuu, kun Sarmatia, Fennoskandia, Amazonia ja Laurentia mantereet kasautuvat yhteen. **I)** Orogenian romahtaminen ja kuoren pitkäaikainen stabiloituminen alkaa (Aho 2015).

Goottilainen evoluutio 1.73–1.55 Ga oli viimeisiä vaiheita Suomen kallioperän kehityksessä, minkä aikana ainakin svekonorjalainen-orogenia deformoi Fennoskandian lounaassa. Kaledoninen orogenia muovasi edelleen goottilaisen orogenian aikana syntyneitä kuoria. Goottilainen evoluutio ei ole yksittäinen orogenia vaan sarja tektono-magmaattisia vaiheita, aivan kuten svekofennianin evoluutio (Gaal ja Gorbatshev 1987, Åhäll ja Larson 2000). Rapakivimagmatismia syntyi välillä 1.62–1.55 Ga ja magmatismiin liittyivät anortosiitti- ja

gabroplutonit (Vaasjoki 1977, Rämö 1991, Eklund 1993, Rämö ja Haapala 1996, Åhäll *et al.* 2000, Åhäll ja Larson 2000). Rapakivet intrudoituivat ekstensionaalisessa ympäristössä, jossa mahdollisesti syvältä vaipasta kohosi pluumi (Haapala ja Rämö 1999). Ekstensiossa syntyneet intrakratoniset riftiytymisaltaat (~1600–1300 Ma) alkoivat täyttyä paksuilla fluviaalisilla sedimenteillä, joihin Suomessa kuuluvat Satakunta- ja Muhosmuodostumat (Neuvonen 1973, Pesonen *et al.* 1989). Juveniilit oliviinidiabaasit ~1265 Ma ja 1100–1000 Ma ikäisten mafisten juoniparvien intrudoituminen olivat viimeisiä merkittäviä tapahtumia kuoren volyymin lisäyksen kannalta Suomessa (Kohonen ja Rämö 2005). Aivan viimeisiä magmaattisia vaiheita Suomen alueella edustavat karbonatiittien ja alkalikivien intrudoituminen ~380–360 Ma (Kramm *et al.* 1993). Tämä Kuolan alkalikivimagmatismi liittyy intrakontinentaaliseen riftiytymiseen ja Soklin karbonatiittikompleksin ja Iivaaran alkalikivikompleksin synty ovat osa tätä tapahtumaa (Kukharensko *et al.* 1971, Vartiainen ja Paarma 1979, Kramm *et al.* 1993, O'Brien *et al.* 2005).

6 SUOMEN KARBONATIITIT

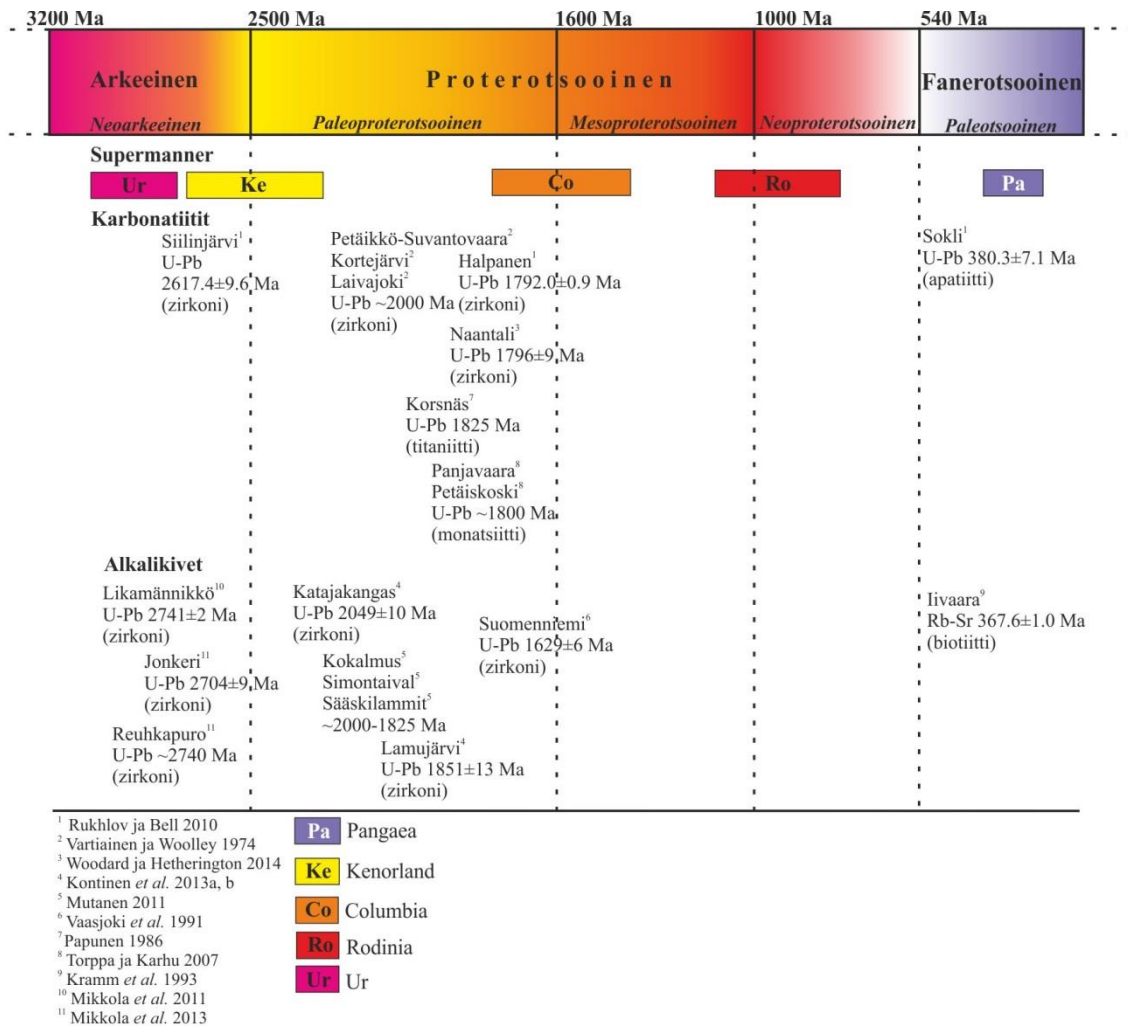
6.1 Yleistä

Tässä luvussa kerrotaan yleisesti Suomen karbonaattiesiintymien geologiasta, malminetsinnän historiasta ja niiden REE- ja P-varannoista. Suomesta tunnetaan kymmenen karbonaattiesiintymää (taulukko 14), jotka ovat iältään neoarkeaiselta eonilta devonikaudelle (kuvat 21 ja 22). Karbonaattiteja on Suomessa pinta-alallisesti vähän, eivätkä intruusiot ole kovinkaan suuria (kuva 21). Soklin ja Siilinjärven intruusiot ovat suurimmat. Karbonaattintruusiot ovat usein ovaalin tai lautasmallin muotoisia suppilomaisia plutoneita (O'Brien *et al.* 2005). Juoniparvet ja nauhamaiset intruusiot ovat myös yleisiä. Kaikki karbonaattiesiintymät eivät ole taloudellisesti kannattavien malmien isäntiä ja suurin osa esiintymistä onkin vain tieteellisen tutkimuksen kannalta mielenkiintoisia.

Suomessa oli 45 kaivosta vuonna 2015 (Tukes 2016), joista Siilinjärven kaivos on ainoa karbonaattitissa oleva. Siilinjärven esiintymässä on ainoa apatiittikaivos Euroopan union alueella (Kankaanpää 2013, Rissanen ja Peronius 2013). Soklia on tutkittu kaivoshankkeena jo 1960-luvulta asti (Rissanen ja Peronius 2013). Potentiaalisia REE-malmeja tunnetaan Laivajoelta, Kortejärveltä ja Soklista, jotka ovat olleet koelouhinnassa (Sarapää *et al.* 2013, Lintinen 2015). Myös Korsnäsin lyijykaivos, joka oli tuotannossa vuosina 1961–1972, tuotti pienen määrän REE-rikastetta (Sarapää *et al.* 2013).

Taulukko 14. Suomen tunnetut karbonatiittiesiintymät.

Nro	Esiintymä	Ikä (Ma)	Mt	P ₂ O ₅ p- %	RE ₂ O ₃ ppm	Muut arvometallit	Malmimineraalit	Lähteet
1	Likamännikkö	2741		4.4	1000– 1300	Sr, U, Th	Allaniitti, fluoriapatiitti	Mikkola <i>et al.</i> (2011)
2	Siilinjärvi	2617	1878	3.8			Apatiitti, fluoriapatiitti, baddeleyiitti, monatsiitti, Nb- pyrokloori, strontianiitti	Yara (2009), Al-Ani (2013)
3	Petäikkö– Suvantovaara	2000		4.7– 9.0	1000			Sarapää <i>et al.</i> (2013, 2015), Lintinen (2015)
4	Kortejärvi	2000	100	2.2– 8.1	800		Allaniitti, apatiitti, bastnäsiitti, monatsiitti, kolumbiitti	Sarapää <i>et al.</i> (2013, 2015), Lintinen (2015)
5	Laivajoki	2000		<1	1600		Allaniitti, apatiitti, bastnäsiitti, monatsiitti	Sarapää <i>et al.</i> (2013, 2015), Lintinen (2015)
6	Korsnäs	1825	0.83		8600	Pb, Ce, Nb	Apatiitti, monatsiitti, lyijyhohde	Papunen (1986), Al- Ani <i>et al.</i> (2010), Sarapää <i>et al.</i> (2013)
7	Panjavaara– Petäiskoski	1800				Sr, Ba		Torppa ja Karhu (2007)
8	Naantali	1796			5300– 118000	Sr, Y	Allaniitti, apatiitti, bastnäsiitti, monatsiitti, zirkoni	Woodard (2010), Woodard ja Hetherington (2014)
9	Halpanen	1792			6500	Sr, Ba	Apatiitti, fluoriitti, magnetiitti, rikkikiisu	Hugg (1980), Puustinen (1986), Puustinen ja Karhu (1999), Torppa ja Karhu (2007), Rukhlov ja Bell (2010), Sarapää <i>et al.</i> (2013)
10a	Sokli	380	12000	3.8		Nb	Apatiitti, baddeleyiitti, baryytti, francoliitti, magnetiitti, rapdofaani, tetraferriplogopiitti	Vartiainen ja Paarma (1979), Vartiainen (1980), Pöyry (2009), Rukhlov ja Bell (2010)
10b	Kaulus ja Jammi	380				Nb	Apatiitti, ankyliitti, baryytti, bastnäsiitti, monatsiitti	Sarapää <i>et al.</i> (2013, 2015), Pynttari (2015)



Kuva 21. Suomen karbonatiitti- ja alkalikiviesiintymät geokronologisessa järjestyksessä.



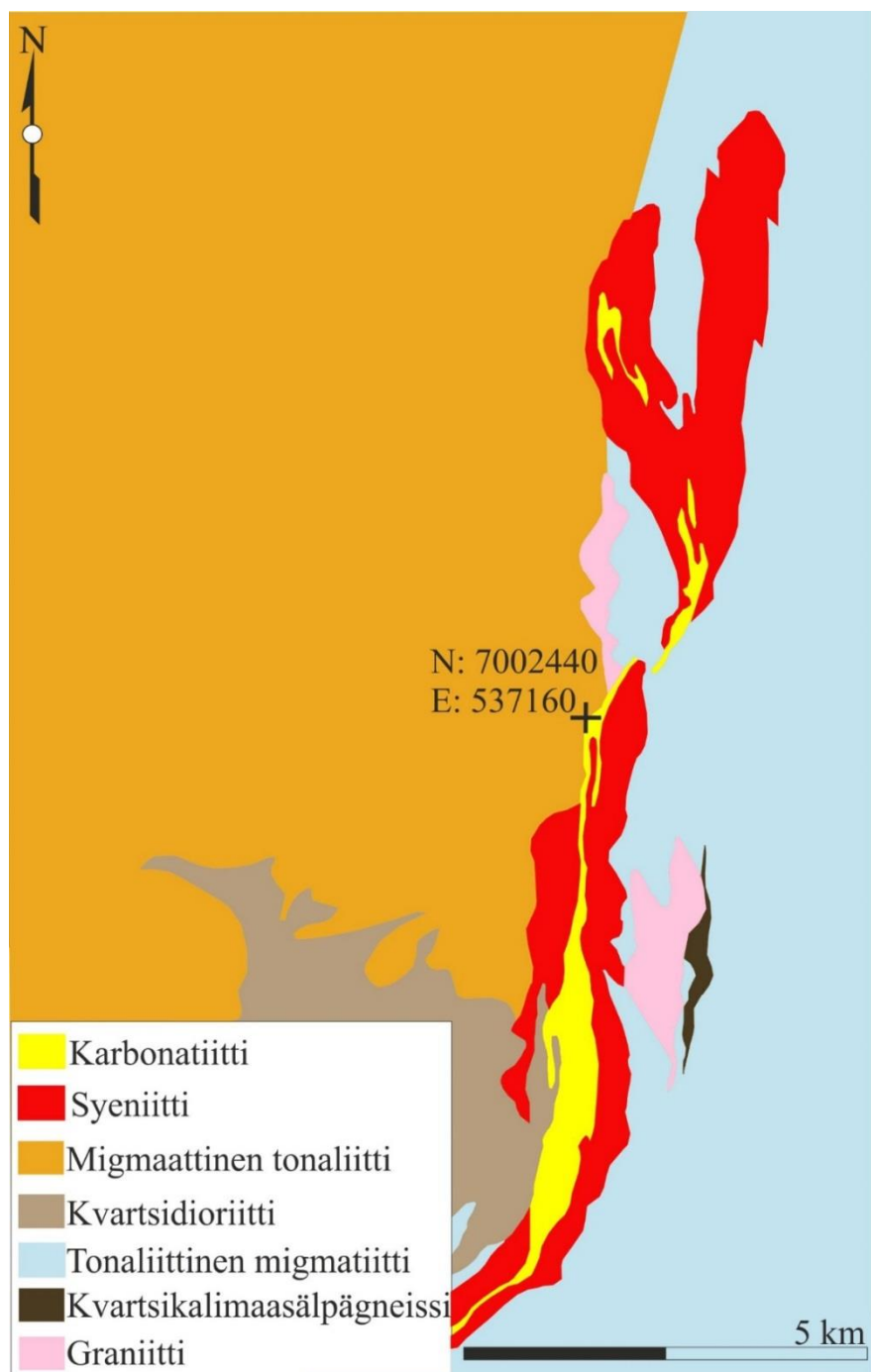
Kuva 22. Suomen tunnetut alkalikivi- ja karbonaatti-intruusiot sekä Kuolan alkalikiviprovinssi. Lyhenteet: H=Halpanen, I=Iivaara, J=Jammi, Ka=Kaulus, Ko=Kokalmus, Kor=Korsnäs, K=Kortejärvi, L=Laivajoki, La=Lamujärvi, Li=Likamännikkö, Jo=Jonkeri, N=Naantali, Pa=Panjavaara, Pe=Petäiskoski, P-S=Petäikkö-Suvantovaara, O=Otanmäki (Katajakangas), R=Reuhkapuro, Sii=Siilinjärvi, Si=Simontaival, So=Sokli, Su=Suomenniemi, Sä=Sääskilammit. Jammi ja Kaulus ovat osa Soklia ja siksi kaikki kolme lasketaan yhdeksi esiintymäksi tässä tutkielmassa (Muokattu; Rämö 1991, Kramm et al. 1993, Korsman ja Koistinen 1998, Woodard 2010, Mikkola et al. 2011, 2013, Sarapää et al. 2015).

6.2 Siilinjärven arkeinen karbonatiitti

Siilinjärven karbonatiittikompleksi sijaitsee Itä-Suomessa lähellä Kuopiota. Kuuslahden esiintymä löydettiin 1950-luvulla, kun rakennusmestari Jorma Hakala löysi apatiittia rataleikkauksesta, GTK tutki kiviäytteen, minkä jälkeen ensimmäiset kairaukset suoritettiin vuonna 1958 (O'Brien *et al.* 2015). Kaivos aloitti tuotannon vuonna 1979 ja oli suomalaisomistuksessa vuoteen 2007 saakka, jolloin Kemira Grow How myi kaivoksen norjalaiselle Yara International ASA -yhtiölle. Kaivoksen omistaa nykyään Yara Suomi Oy, joka tuottaa apatiittimalmista fosforihappoa ja lannoitteita (Härmälä ja Liferovich 2001).

Siilinjärven karbonatiitti sijaitsee arkeisen Iisalmen terraanin eteläosassa (kuva 23; Puustinen 1971, 1972, Tichomirowa *et al.* 2006, 2013). Karbonatiitti on jyrkkäasentoinen, linssimäinen, 16 km pitkä ja 1,5 km leveä muodostuma, joka on pinta-alaltaan 14,7 km² (Vartiainen 1998, O'Brien *et al.* 2015). Esiintymän zirkonista on määritetty U-Pb-ikä 2617.4±9.6 Ma (Rukhlov ja Bell 2010). Esiintymä koostuu kalsiitti-dolomiitti-karbonatiittikivestä, jossa glimmeriittiä (tetraferriiflogopiitti) on ohuina vertikaalisina tai subvertikaalisina raitoina. Karbonatiitti-glimmeriittikeskus on 900 m leveä ja 14,5 km pitkä ja sitä reunustaa Na-K-metasomatoosissa syntynyt feniittikehä (O'Brien *et al.* 2005, Heilimo *et al.* 2015, O'Brien *et al.* 2015).

Siilinjärven karbonatiiteissa ja glimmeriiteissä on keskimäärin 10 t- % apatiittia ja apatiitissa keskimäärin 42 p- % P₂O₅. Eniten apatiittia on apatiittijuonissa, joiden leveys vaihtelee 10–50 cm:n välillä ja juonissa voi olla jopa 80 t- % apatiittia. Fluoriapatiitissa on keskimäärin 3,2 p- % fluoria. Kalsiitissa tai apatiitissa usein sulkeumina REE-mineraaleja, muun muassa monatsiittia (67 % RE₂O₃), Nb-pyroklooria (77 % Nb₂O₅ ja 3 % RE₂O₃), baddeleyiittia ja strontianiittia (0,25–1,5 % RE₂O₃). Monatsiiteissa on jopa 23 % La₂O₃ ja 40 % Ce₂O₃ (Al-Ani 2013).



Kuva 23. Siilinjärven karbonatiittikompleksi. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

Siilinjärven karbonatiitti-intruusion ympärillä oleva feniittikehä kostuu mikrokliinistä, amfiboleista, pyrokseeneista, karbonaateista, kvartsista sekä apliiteista ja kvartsi-egiriinisyyeniiteistä (O'Brien *et al.* 2015). Feniittikehän amfibolien zirkoneista ja apatiiteista on määritetty feniittiytymiseen liittyvän fluidin koostumus. Na-K-metasomatoosissa muodostui kaksi fluidia. Tyypin (I) vähäsuolainen fluidi koostui H₂O-CO₂ sekoituksesta (1–4 p- % NaCl) ja tyypin (II) suolaisempi fluidi oli alkali- ja H₂O-pitoinen (7–18 p- % NaCl).

Myöhäisvaiheen tyyppin (II) fluidin epäillään muodostaneen feniittikehän. Kantamagman intrudoituminen hiertovyöhykettä pitkin saattoi helpottua, kun H₂O-fluidi mursi kiveä hydraulisesti aiheuttaen samalla fenitisaatiota kivissä (Poutiainen 1995, O'Brien *et al.* 2005, O'Brien *et al.* 2015). Koko Siilinjärven magmaattista kompleksia halkovat diabaasijuoniparvet ja kompleksi on deformatunut vähintään kahdesti. Ainakin svekofenninen orogenia deformati intruusiota, mutta vanhemmista deformaatioista ole suurta varmuutta (O'Brien *et al.* 2005, O'Brien *et al.* 2015).

Kaivoksen varannot olivat vuonna 2015 1878 Mt keskipitoisuudella 3,8 % P₂O₅ (FODD 2015, Yara Suomi 2015). 2000-luvulla yhtiö louhi apatiittimalmia noin 9,2–11 Mt vuodessa ja vuonna 2012 yhtiö teki louhintaennätyksen 22,2 Mt. Vuoden 2014 loppuun mennessä malmin oli louhittu 300 Mt. Siitä oli saatu 19,5 Mt apatiittirikastetta (P₂O₅), jota nykyisin tuotetaan vuosittain noin 800 000 tonnia (Stén *et al.* 2003, O'Brien *et al.* 2005, Kankaanpää 2013, Reichl *et al.* 2014, Lintinen 2015). Kaivosyhtiö louhii malmin Särkijärven päälouhoksesta ja pienemmästä Saarisen satelliittilouhoksesta (Kankaanpää 2013).

6.3 Proterotsooiset Laivajoen, Kortejärven, Petäikkö-Suvantovaaran ja Halpasen intruusiot

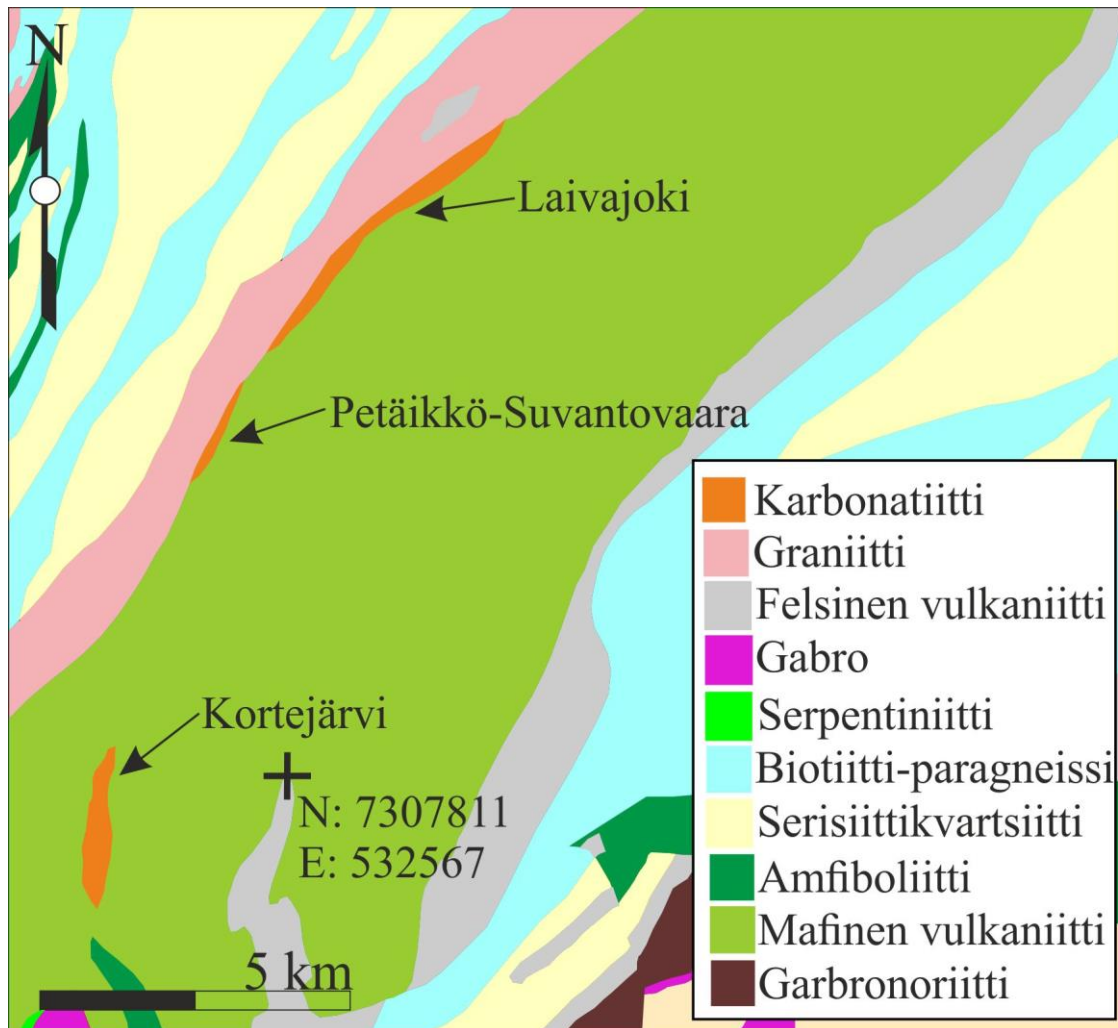
Kortejärven, Laivajoen ja Petäikkö-Suvantovaaran karbonaatti-intruusiot ovat Pudasjärvellä (kuva 24). Esiintymien tutkiminen aloitettiin vuosina 1971–1972, jolloin Rautaruukki Oy kairasi niitä. Vuonna 2014 GTK kairasi lisää alueella, ja tulkitsi esiintymien geofysiikkaa sekä määritteli esiintymien REE- ja P-pitoisuuksia. Kaikki kolme pitkänomaista ja kapeaa intruusiota ovat voimakkaasti magneettisia, ja ne ovat intrudoituneet paleoproterotsoosiin mafisiin vulkaanisiin kiviin Hirvaskosken hiertovyöhykkeessä Kuhmon ja Pudasjärven blokkien välissä. Intrusioiden yhteiseksi iäksi on zirkonista määritetty U-Pb-ikä 2020 Ma (Sarapää *et al.* 2013, 2015, Lintinen 2015).

Kortejärven intruusio on kaksi kilometriä pitkä ja 30–120 metriä leveä. Se koostuu kalsiitti- ja dolomiittikarbonaattista, flogopiitista (glimmeriitti) sekä oliviini-magnetiittikarbonaattista. Oliiviini on yleisesti serpentiiniytynyttä. Apatiittia on myös runsaasti dolomiitti-kalsiittikarbonaateissa, joiden P₂O₅-pitoisuus on 2,2–8,1 % vastaten 10 %:n apatiittipitoisuutta. Korkeimmat P₂O₅-pitoisuudet on mitattu dolomiittikarbonaattista.

Tärkeimmät REE-mineraalit ovat apatiitti, allaniitti, monatsiitti, bastnäsiitti ja kolumbiitti. Kortejärven karbonatiitissa on 0,08 % RE_2O_3 (Sarapää *et al.* 2013, 2015, Lintinen 2015).

Laivajoen intruusio on neljä kilometriä pitkä ja noin 20 metriä leveä. Se koostuu tremoliitti-pitoisesta karbonatiitista, jossa on kohtalaisen paljon magnetiittia, mutta ei kovinkaan paljoa apatiittia. Esiintymän P_2O_5 -pitoisuus on alle 1 %. Intruusiossa on myös serpentiini-talkki-karbonatiittia, jossa oliiviini on hydrotermisesti muuttunut. Tärkeimmät REE-mineraalit ovat allaniitti, apatiitti, monatsiitti ja bastnäsiitti. Intruusion RE_2O_3 -pitoisuus on 0,16 % (Sarapää *et al.* 2013, 2015, Lintinen 2015).

Petäikkö-Suvantovaaran karbonatiitti on tektonisesti pilkkoutunut esiintymä, joka koostuu 1–10 metriä pitkistä kaistaleista mafisessa vulkaanisessa kivessä. Petäikkö-Suvantovaarassa on puhdasta karbonatiittia vähiten Pudasjärven esiintymistä. Intruusion P_2O_5 -pitoisuus on 4,7–9,0 % vastaten 12–21 %:n apatiittipitoisuutta. Intruusion RE_2O_3 -pitoisuus on 0,1 % (Sarapää *et al.* 2013, 2015, Lintinen 2015).



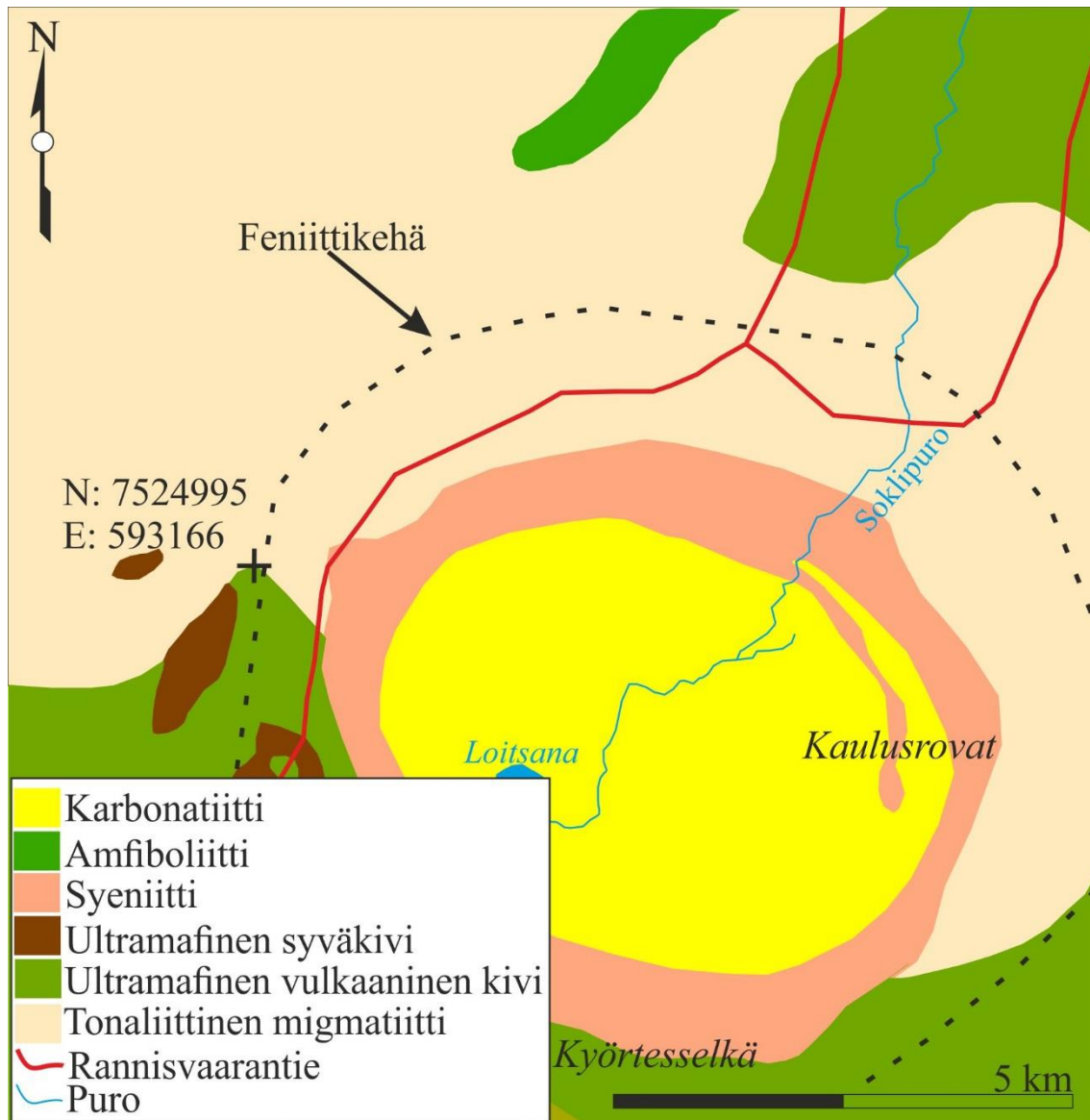
Kuva 24. Yleistetty kallioperäkartta Pudasjärven intruusioiden esiintymäalueesta. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

Halpasen kalsiittinen karbonatiitti-intruusio sijaitsee Etelä-Suomessa, 12 kilometriä koilliseen Mikkelistä. Rautaruukki Oy löysi esiintymän malminetsinnän yhteydessä vuonna 1979 (Hugg 1980, Puustinen 1986, Puustinen ja Karhu 1999). Halpasen karbonatiitti on 10 metriä leveä ja 1,5 kilometriä pitkä juoni, jossa on paikoin 10 senttimetriä leveitä apatiittipitoisia raitoja. Kalsiittikarbonatiitti on heikosti poimuttunut ja siinä on apatiittia, magnetiittia ja rikkikiisua sekä fluoriittia (O'Brien 2015). Juonta ympäröi 1–5 m leveä Na-K-metasomaattinen kehä. Halpasen karbonatiitissa on 3,63 % SrO, 0,63 % BaO ja 0,65 % RE₂O₃ (Torppa ja Karhu 2007, Sarapää *et al.* 2013). Halpasen karbonatiitin zirkonista on määritetty U-Pb-ikä 1792.0±0.9 Ma (Rukhlov ja Bell 2010).

6.4 Devonikautinen Soklin karbonaatti-kompleksi

Soklin karbonaatti-kompleksi (Paarma 1970, Vartiainen 1980, 1998, 2001a) sijaitsee Savukoskella Itä-Lapissa. Esiintymän löysi Rautaruukki Oy, kun yhtiö etsi rautamalmia alueelta ja se paikannettiin lentofysikaalisin mittauksin ja raskasmineraalivaskausmenetelmillä (Vartiainen 2001a, b, 2012, Vartiainen *et al.* 2014). Soklissa tehtiin tutkimuksia vuosien 1967–1989 aikana. Tutkimukset huipentuivat tutkimusrikastamon perustamiseen. Vuoden 1989 aikana tultiin siihen tulokseen, että Soklista ei saada aikaiseksi taloudellisesti kannattavaa kaivosta. Syinä olivat muiden muassa korkeat infrastruktuuri- ja logistiikkakulut, korkeat tuotantokustannukset fosfaatin rikastamisessa sekä ensimmäiset merkit 1990-luvun maailmanlaajuisesta taloudellisesta lamasta. Vuodet 1990–2006 olivat niobiummalmien tutkimista, ja harvinaiset maametallit ovat olleet aivan viime vuosien tutkimusaiheita. Soklin merkitys mahdollisena monipuolisena raaka-ainelähteenä vaikuttaa tärkeältä ennen kaikkea Nb:n, Ta:n, U:n, Cu:n, P:n, REE:n ja vermikuliitin osalta (Korsakova *et al.* 2012). Soklin potentiaalisuutta onkin selvitetty uudelleen vuosien 2007–2014 aikana (Vartiainen *et al.* 2014).

Soklin kompleksi kuuluu devonikautiseen Kuolan alkalikiviprovinssiin, joka 100 000 km²:n laajuinen ja muodostuu 22:sta intrusiivista, joiden ikä vaihtelee 382–362 Ma välillä (Kramm *et al.* 1993, Kramm ja Sinder 2004). Kuolan alkalikiviprovinssi on tunnettu ultra-, alkali- ja karbonaattimagmatismista, joiden volyymiksi on laskettu vähintään 15 000 km³ (Arzamastsev *et al.* 2001). Soklin karbonaatti-kompleksi on muodoltaan piippumainen ja sen pinta-ala on yli 30 km² ilman feniittikehää. Feniittikehä on noin 2–3 km:n levyinen (kuva 25; O'Brien ja Hyvönen 2015, GTK 2016). Feniittikehän sisimmässä reunassa, lähellä karbonaattikeskusta, on karbonaattibreksiaa 200–700 metriä leveällä kaistaleella (Vartiainen ja Woolley 1976). Geofysiikalla Soklin kompleksin syvyydeksi on arvioitu kuusi kilometriä ja se on alaspäin kapeneva suppilomainen muodostuma. Kompleksin keskellä sijaitsee magmaattinen karbonaattikeskus (Ø=2,5 km) (Vartiainen ja Paarma 1979, O'Brien ja Hyvönen 2015). Soklin kompleksin apatiitista on määritetty U-Pb-ikä 380.3±7.1 (Rukhlov ja Bell 2010).



Kuva 25. Soklin karbonatiittikompleksi. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014, Sarapää et al. 2015).

Proterotsooinen Kantalahden syvämurrosvyöhyke on yhtäjaksoinen rakenne, joka on aktivoinut neo- ja mesoproterotsooiset Kantalahti–Onega -hautavajoamat. Kantalahden syvämurrosvyöhyke on kontrolloinut Soklin, Kovdorin, Kandagubskiin ja Turjan kompleksien intrudoitumista (Kukhareno *et al.* 1965, Vartiainen ja Paarma 1979). Kantalahden hautavajoama on 300 kilometriä pitkä ulottuen Arkangelista (ven. Архангельск) Kantalahdelle (ven. Кандалákша) (Kukhareno *et al.* 1965, Kogarko *et al.* 1995, Paarma ja Vartiainen 1996).

Soklin karbonatiitti on intrudoitunut viidessä eri vaiheessa arkeeesiin (2,8–2,6 Ga) graniittigneisseihin (Vartiainen ja Woolley 1974). Kompleksin kivilajit ovat vanhimmasta

nuorimpaan (I) feniitit (metasomatoituneet graniittigneissit, graniitit, amfiboliitit ja sarvivälkeliuskeet), (II) metasomatiitit (metapyrokseniitteja, metakiilleamfiboliitteja ja metakiillekiviä), (III) metakarbonatiitit (metasomatoituneita ja karbonaattiutuneita magnetiitti-duniitteja) sekä (IV) karbonatiitit ja (V) alkalilamprofyyrit (Vartiainen *et al.* 1978, Vartiainen 2001a). Kuvassa 12 esitetään pinta- ja pystyleikkausmalli Soklin kompleksin geologiasta.

Karbonatiittimagmaasta muodostuneet Ca-pitoiset fluidit muuttivat sivukiviä feniiteiksi, metasomatiiteiksi ja metakarbonatiiteiksi. Muuttuminen näkyy kivissä asteittaisena, ja paikoin vaihtumisvyöhykkeen kontaktin havaitseminen on mahdotonta. Intensiivisin feniittiytyminen näkyy lähimpänä intruusiota (Vartiainen ja Paarma 1979). Soklin feniitit (I) jaetaan alhaisen ja keskiasteen feniitteihin sekä syeniittifeniitteihin. Alhaisen ja keskiasteen feniitit ovat säilyttäneet alkuperäisen mafisen tai felsisen mineralogiansa, kun taas syeniittifeniitit ovat täysin muuttuneita kiviä, joissa on runsaasti alkali-amfibooleja ja albiittia. Graniitit ja graniittigneissit kuuluvat alhaisen asteen feniitteihin, joissa maasälvät ovat albiittiutuneet ja rauta hapettunut. Kvartsin häviäminen kivistä on tavallista ja egiriini-alkali-amfibooleja on kivissä kohtalaisesti (Vartiainen ja Woolley 1976, Vartiainen ja Paarma 1979). Syeniittifeniitit koostuvat kalimaasälvästä, pyrokseeneista (egiriini-augiitti), alkali-amfibooleista (arfvedsoniitti ja eckermanniitti) ja flogopiitista (O'Brien ja Hyvönen 2015, Pynttari 2015).

Vartiainen (1980) mukaan metasomatiitit ovat syntyneet kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa feniitit ja amfiboliitit muuttuivat kiilleamfibooleiksi. Toisessa vaiheessa nämä muuttuivat edelleen metasilikokarbonatiiteiksi (Vartiainen ja Paarma 1979, Vartiainen 1980, Pynttari 2015).

Metakarbonatiitit (III) ovat syntyneet karbonatiittimagmaasta erkaantuneiden CO₂-pitoisten fluidien vaikutuksesta. Fluidit metasomatoivat pyrokseniitteja, magnetiitti-duniitteja ja amfiboliitteja vähentäen silikaattien osuutta karbonaattien kustannuksella. Pääosin metakarbonatiitit ovat metasilikosöviittejä ja metafoskoriitteja. Metafoskoriitit ja metakarbonatiitit ovat olleet ennen karbonatiittien intrudoitumista yhtenäinen vyöhyke, mutta breksioituivat myöhäisemmissä liikunnoissa. Metafoskoriitit (fosforimalmi) ovat metasomatiitti- ja metakarbonatiittivyöhykkeissä (Vartiainen ja Paarma 1979, Pynttari 2015).

Karbonatiitit (IV) jaetaan rikki-isotooppikoostumuksen perusteella viiteen magmaattiseen vaiheeseen, jotka on tunnistettu laskemalla sulfidimineraalien fraktioitumislämpötilat. Sulfidimineraalien rikki-isotooppien delta-arvot ($\delta^{34}\text{S}$) ovat -0,6 – -5,6 ‰ ja näiden aritmeettinen keskiarvo on -2,4 ‰. Sulfidimineraalien fraktioitumislämpötilat vaihtelevat välillä 300–600 °C. Taulukossa 15 on yhteenveto Soklin magmaattisen karbonatiitin petrografiasta ja kuvassa 26 on Soklin magmaattisen karbonatiitin suhteelliset ikävaiheet (Mäkelä ja Vartiainen 1978).

Soklin alkalilamprofyrijuonet (V) jaetaan massamaiseen, kiillepitoiseen, ksenoliittiseen ja porfyryriseen tyyppiin. Alkalilamprofyrijuonien mineraalikoostumus vaihtelee paljon, mutta juonet koostuvat pääosin flogopiitista, pyrokseeneista ja alkaliambioleista (sarvivälke) sekä perusmassasta, jonka päämineraalit ovat opaakit, flogopiitti, kalsiitti ja richteriitti. Pseudomorfinen oliiviini on voimakkaasti muuttunut, eikä sitä perusmassassa juurikaan ole (Vartiainen 1998). Alkalilamprofyrit ovat juoniparvina ja edustavat viimeisiä vaiheita Soklin kompleksin muodostumisessa. Juonet leikkaavat myös kompleksin ulkopuolisia kiviä useamman kilometrin päässä kompleksista. Mahdollisesti alkalilamprofyrijuonia on intrudoitunut kompleksin varhaisista vaiheista aina myöhäisvaiheisiin asti. Karbonatiitit näyttävät paikoin leikkaavan alkalilamprofyrijuonia kompleksin magmaattisessa keskiosassa (O'Brien ja Hyvönen 2015). Harvinaiset maametallit ovat rikastuneet myös alkalilamprofyreihin (Vartiainen *et al.* 1978): esimerkiksi Soklin kompleksin allikiiteissa on 0,09 % RE_2O_3 (Lee *et al.* 2003).

Taulukko 15. Soklin magmaattisen karbonaatin petrografisia piirteitä (O'Brien et al. 2005).

Magmaattinen vaihe ¹	Kivilajit ²	Mineraalit ²	Tekstuuri ²
I. Karbonaatti-magman muodostuminen	Foskoriitteja	Oliiviini, flogopiitti, magnetiitti, kalsiitti, apatiitti, U-Ta-pyrokloori, baddeleyiitti	Massamainen, karkearakeinen
II. Hidas intrudoituminen ja kiteytyminen	Kalsiittikarbonaatti-iteja	Kalsiitti, flogopiitti, oliiviini, magnetiitti, U-pyrokloori, baddeleyiitti	Massamainen, keski- tai karkearakeinen
III.* Hydroterminen vaihe	Muuttuneita foskoriitteja	Tetraferriiflogopiitti, klinohumiitti, richteriitti, iddingsiitti, oliiviini, magnetiitti, apatiitti, sulfidit, pyrokloori, zirkoni	Massamainen, keski- tai karkearakeinen
IV. Nopea volatiilipitoisen magman intrudoituminen	Kalsiitti- ja dolomiitti-karbonaatti-iteja	Dolomiitti, kalsiitti, tetraferriiflogopiitti, richteriitti, apatiitti, magneettikiisu, pyrokloori, zirkoni	Suuntautunut, raitainen, hieno- tai keskirakeinen
V. Jäännössulien kiteytyminen	Dolomiitti- ja REE-karbonaatti-iteja	Dolomiitti, barytokalsiitti, sulfidit, hematitiitti, ankyliitti	Massamainen, paikoin ontelomainen, keski- tai karkearakeinen

Lisätieto:

*=pneumatolyttis-hydroterminen vaihe

¹ Vartiainen ja Paarma 1979

² Vartiainen 1998, O'Brien 2005



Kuva 26. Soklin kompleksin magmaattisen karbonaatin kiteytymislämpötilat ja viiden magmaattisen vaiheen suhteellinen ikäjärjestys. Lämpötilat ovat laskettu sulfidimineraalien rikki-isotooppien delta-arvoilla ($\delta^{34}S$) (Mäkelä ja Vartiainen 1978).

Soklin karbonaattimassioivia peittää rapakallio, joka on keskimäärin 26 metriä paksu (Pehkonen-Ollila ja Gehör 2007). Rapakallio on syntynyt primäärien karbonaattien liuettua sekä flogopiitin muututtua vermikuliitiksi että oliiviinin muututtua serpentiniitiksi ja

iddingsiitiksi. Magnetiitti on muuttunut rapakalliossa osittain hematiitiksi, myös pyrokloori on muuttunut, ja sulfidimineraalit ovat tyystin hävinneet (O'Brien ja Hyvönen 2015). Punainen regoliitti on syntynyt monimutkaisissa rapautumisprosesseissa pitkän ajan kuluessa trooppisissa ilmasto-oloissa. Samalla tapahtui rikastumista P:n suhteen. Kun rapautumattomassa karbonatiitissa on 4–5 p- % P_2O_5 , on regoliitissa jopa 30 p- % P_2O_5 (Vartiainen 1998).

Soklin regoliitti jaetaan kolmeen alatyyppeihin; 1) lateriittisiin fosforimalmeihin, jotka ovat rapautuneet karbonatiiteista, 2) silikaattisiin apatiittimalmeihin, jotka ovat rapautuneet metasomatiiteista ja feniiteistä, ja 3) palarapakallio, joka koostuu erikokoisista lohkarista ja pehmeistä tai puolikovista rapautumismateriaaleista. Korkeimmat fosforipitoisuudet ovat lateriittisissä ja silikaatti-apatiittimalmeissa. Palarapakallioissa fosforipitoisuus on 4–7 % P_2O_5 , mutta se on rikastunut Nb:n suhteen 5–20 metrin paksuisina kerroksina (Vartiainen 1998, Pöyry 2009, Vartiainen *et al.* 2014).

Soklin kompleksiin on kairattu yli 1000 kairareikää ja kovasta kalliosta ja rapakalliosta on tehty yli 10 000 näyteanalyysia. Soklin fosforimalmivarannoista (taulukko 16) on esitetty useita arvioita; pehmeästä kalliosta on esitetty arviot 110 Mt ja 16,5 % P_2O_5 (Vartiainen 1989), 115 Mt ja 16,5 % P_2O_5 (Vartiainen *et al.* 2014) Uusin arvio Soklista on 12 000 Mt ja 4,0 % P_2O_5 kovasta kalliosta (Pöyry 2009). Soklin kompleksin myöhäisvaiheen karbonatiittijuonissa (Jammi ja Kaulus) on 1–10 % RE_2O_3 (Sarapää *et al.* 2015). Soklin malmivarannot on arvioitu 200 metrin syvyyteen seuraavasti; varsinaiset fosforimalmit 115–118 Mt ja 15,0–16,9 % P_2O_5 , rapakallio 128,3–350 Mt ja 4,0–5,6 % P_2O_5 ja kova kallio (karbonatiittimassiivi) 12 000–12 210 Mt ja 3,5–3,8 % P_2O_5 (Pöyry 2009, Siiramaa 2009, Vartiainen *et al.* 2014).

Pehmeän kallion fosforimalmin (110 Mt ja 15 % P_2O_5 , Gehör 2010) riittävyudeksi on arvioitu 20–22 vuotta suunnitteilla olleelle 300 hehtaarin avolouhokselle (Pöyry 2009, Vartiainen *et al.* 2014). Yara International ASA omistaa Soklin oikeudet ja yhtiö on tehnyt vuodesta 2007 tutkimusta fosforikaivoksen avaamiseksi Sokliin (Vartiainen *et al.* 2014, O'Brien ja Hyvönen 2015), mutta yhtiö keskeytti kaivoshankkeen vuoden 2015 lopussa kannattomuuden vuoksi. Eräitä syitä kannattomuuteen on rautatien rakentamisen kalleus erämaahan (Yle 2015a). Soklin karbonatiittikompleksi edustaa suurinta malmipotentialia fosforin osalta kaikista tämän tutkielman esiintymistä.

Taulukko 16. Soklin kompleksin varat pehmeässä kalliassa ja päätellyt varannot kovassa kalliassa (Pöyry 2009, Siiramaa 2009).

Malmityyppi	Mt	% P ₂ O ₅
PEHMEÄ KALLIO		
<i>Sokli</i>		
Lateriittiset malmit	36.7	18.7
Silikaatti-apatiittimalmit	19.3	11.0
Muut fosforimalmit	4.4	10.9
Rapakallion malmit	53.1	14.1
Niobiummalmit	1.9	6.7
<i>Kaulusrova</i>		
Rapakallion malmit	75.2	5.6
Yhteensä	190.6	11.2
KOVA KALLIO		
Magmaattinen keskus	3000	
Niobiummalmit	110	
Kaarimalmit	500	
Metakarbonatiitit	1800	
Metasomatiitit	6800	
Yhteensä	12 210	3.5

Jammin REE-karbonatiittijuonet kuuluvat Soklin kompleksiin, joskin ne sijaitsevat 4 km siitä etelään. Alueen kallioperä koostuu feniittiytyneistä arkeeisista mafisista vulkaanisista kivistä ja tonaliittigneisseistä, joita karbonatiittijuonet leikkaavat. Juonien REE-mineraaleja ovat muun muassa ankyliitti, bastnäsiitti, apatiitti, monatsiitti ja baryytti. Karbonatiittijuonissa on 0,50–1,83 % RE₂O₃ ja juonissa on jopa 19,9 % P₂O₅ (Sarapää *et al.* 2015).

Soklin kompleksissa sijaitsee myös Kauluksen rengasjuonirakenteinen P-REE-karbonatiitti, joka on voimakkaasti rapautunut. Rapautuneessa kalliassa on keskimäärin 4,7 % P₂O₅, maksimipitoisuuden ollessa 10–20 % P₂O₅ (Sarapää *et al.* 2015). Metakarbonatiiteissa (silikokarbonatiitit ja foskoriitit) on keskimäärin 0,09 % RE₂O₃. Karbonatiiteissa (Ca-, Mg, ferrokarbonatiitit) on keskimäärin 0,09 % RE₂O₃ ja Kyörtesselän alueella on rapautuneissa REE-karbonatiiteissa jopa 10,9 % RE₂O₃ (Pynttari 2015). Myöhäisvaiheen dolomiittisissa REE-karbonatiiteissa on keskimäärin 1,63 % RE₂O₃ (Pynttari 2015).

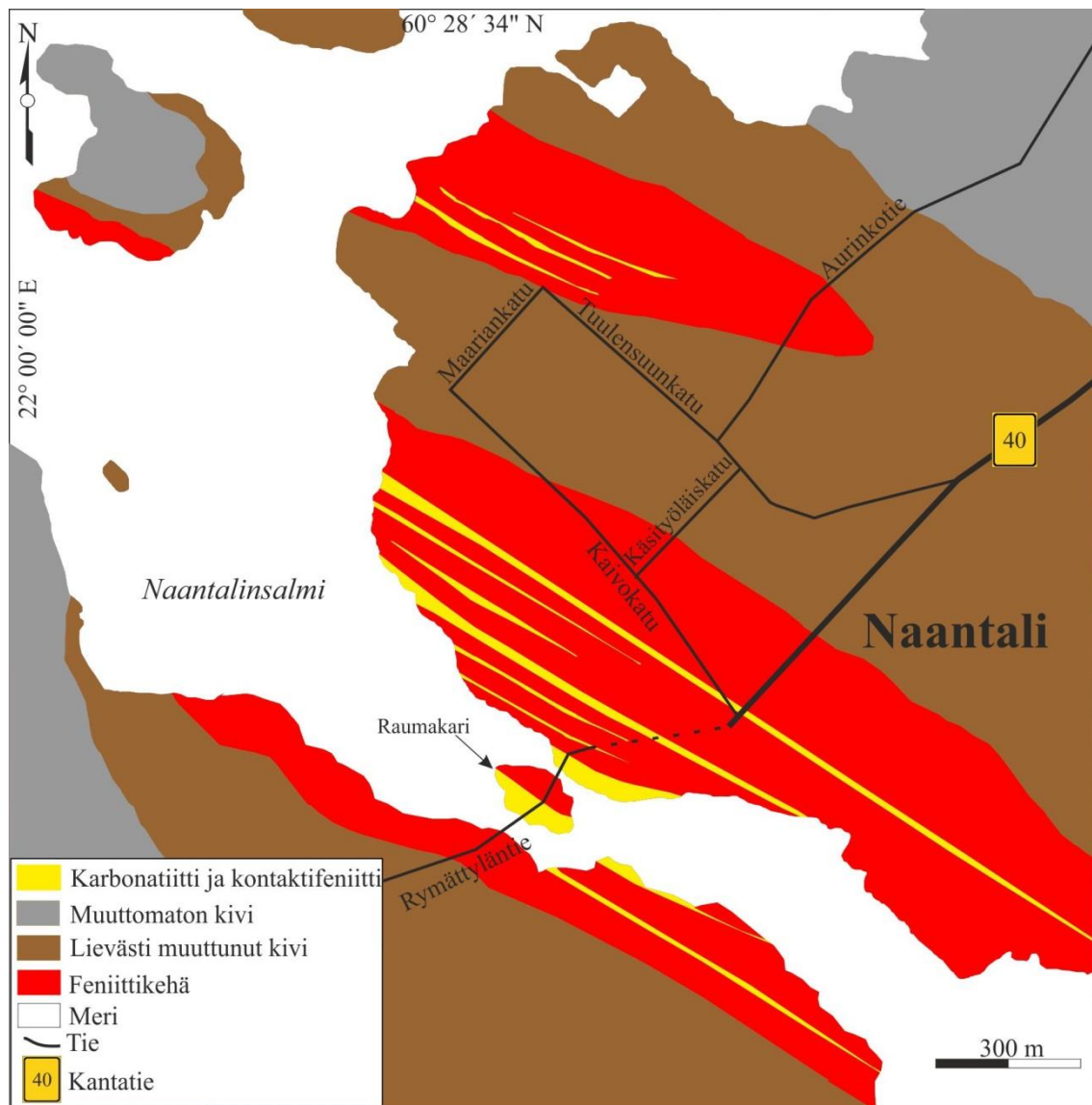
6.5 Naantali

Naantalien karbonatiittien (kuva 27) zirkonista on määritetty U-Pb-ikä 1796±9 Ma (Woodard ja Hetherington 2014). Karbonatiittijuonet (kaade 45° NE) ovat 2–60 senttimetriä leveitä. Niitä on intrudoitunut kilometrin pitkällä ja kilometrin leveällä alueella myöhäis-orogeenisessä hirtovyöhykkeessä (1794 Ma) (Woodard ja Hölttä 2005, Torvela *et al.* 2008,

Woodard *et al.* 2008, Woodard ja Hetherington 2014). Alueen kallioperä koostuu pyrokseenitonaliiteista, joihin karbonaattiitit ovat intrudoituneet (Väisänen *et al.* 2002). Karbonaattiitten ympärillä on noin kilometrin leveä feniittikehä (Woodard ja Hölttä 2005). Juonet koostuvat kalsiitista (90–95 t- %) ja vähäisistä määristä fluoriapatiittia (5–9 t- %) sekä aksessorisista määristä allaniittia, titaniittia ja paikoin diopsidia (Woodard ja Hetherington 2014). Karbonaattiijuonet ovat rikastuneet Sr:n, Y:n ja LREE:n suhteen ja niitä ympäröivä feniittikehä K, Ca, Mg, Sr, Ba ja LREE suhteen. REE-mineraalit ovat apatiitti, bastnäsiitti, monatsiitti ja zirkoni. Juonien fluoriapatiitissa on sulkeumina monatsiittia ja bastnäsiittia. Monatsiiteissa on 29,6 % P_2O_5 , 69,3 % RE_2O_3 , 573 ppm Y, 316 ppm Zr ja 11 390 ppm Th. Fluoriapatiiteissa on 11,8 % RE_2O_3 (Woodard ja Hetherington 2014).

Woodardin (2010) mukaan svekofennisessä orogeniassa tapahtui törmäyksen jälkeen (1.81–1.80 Ga) nopeaa kuoren ylöskohoamista (9–14 km), kun subduktoituva merellinen laatta katkesi. Kuuma astenosfääri pääsi kohoamaan ja pullistumaan, mikä synnytti alakuoreen merkittävän lämpövuon (Eklund *et al.* 1998, Väisänen *et al.* 2000). Naantalin karbonaattiitten synty selittyi, kun ensiksi subduktoituvan merellisen laatan mukaan joutuneet karbonaattisedimentit sulivat. Kylmä merellinen laatta lämpeni ympäröivän vaipan ansiosta, jolloin dehidrautumisreaktioissa vapautui vettä. Syntyi alkali- ja vesipitoinen silikaattisula, johon rikastuivat alkuaineet Al, Fe, K, Ba, Rb, P, Sr, Th, U, F ja LREE. Tämä sula kiteytyi metasomatiittisiksi juoniksi vaipassa. Tämän jälkeen korkeammassa lämpötiloissa osittaissulamissa syntyi karbonaattisulaa metasomatiittijuonista (Woodard ja Hetherington 2014, Woodard ja Huhma 2015).

Kokeellisilla tuloksilla on osoitettu, että jopa 70–80 % hiilestä päätyy vulkaanisilla kaarilla subduktiossa takaisin vaippaan (Thomsen ja Schmidt 2008). Hiilidioksidia sisältävästä metasomatoituneesta vaippakiilasta karbonaattisulat kulkeutuivat rakoja pitkin yläkuoreen ekstensionaalisessa ympäristössä. Naantalin karbonaattimagma muodostui osittaissulamissa noin 110 kilometrin syvyydessä vaipassa, ja karbonaattimagma intrudoitui 5 kilometrin syvyyteen (Woodard ja Hölttä 2005, Torvela *et al.* 2008, Woodard 2010, Woodard ja Hetherington 2014).



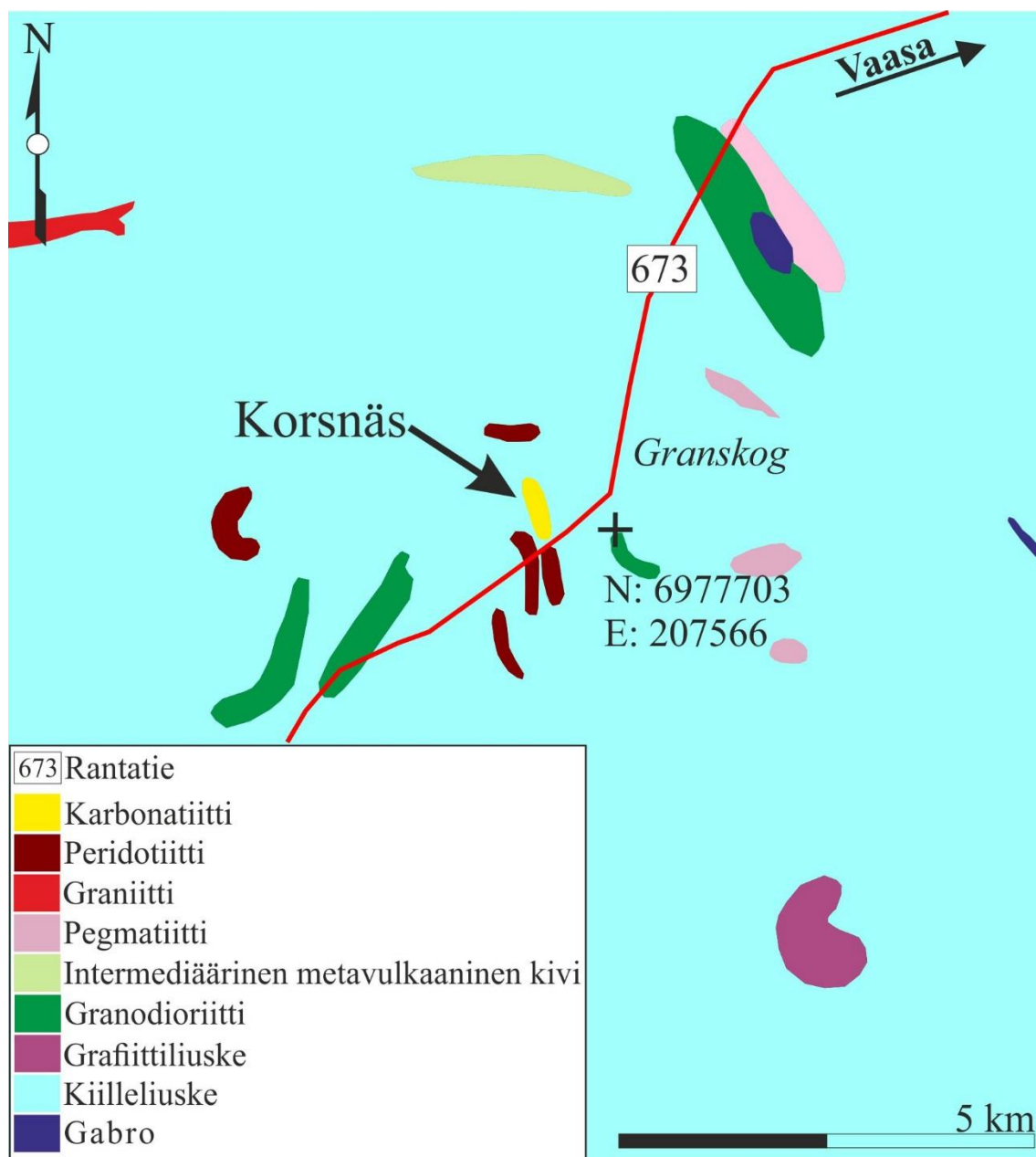
Kuva 27. Naantalinsalmi ja Naantalin karbonatiittijuonet. Muuttumaton kivi on pyrokseenitonaliitti (Muokattu; Woodard ja Holttä 2005).

6.6 Korsnäs

Korsnäsin Pb-REE-karbonatiittiesiintymä sijaitsee Etelä-Pohjanmaalla, Vaasasta 43 km etelään (kuva 28). Outokumpu Oy avasi esiintymään vuonna 1958 kaivoksen, josta tuotettiin vuosina 1961–1972 45 000 tonnia lyijyä ja 36 000 tonnia lantanidirikastetta pitoisuuksilla 3,57 % Pb ja 0,91 % RE₂O₃ (Sarapää *et al.* 2015). Tärkeimmät malmimineraalit ovat lyijyhohde, apatiitti ja monatsiitti. Esiintymään kuuluu useita pienempiä N-S -suuntaisia karbonatiittijuonia ja suurin juonista, Svartören, joka on leveydeltään 5–30 metriä ja pituudeltaan jopa 1,5 kilometriä. Ne kallistuvat 40–60 asteen kulmassa itään ulottuen noin 350 metrin syvyydelle ja ovat intrudoituneet Etelä-Pohjanmaan liuskevyöhykkeen

migmatiittigneissiin. Karbonatiittien zirkonista on määritetty U-Pb-ikä 1830 Ma (Lehtonen *et al.* 2005).

Korsnäistä on tunnistettu REE-mineraaleina muun muassa apatiitti, monatsiitti, britoliitti, bastnäsiitti, kalsio-ankyliitti ja baryytti (Al-Ani *et al.* 2010). Kalsio-ankyliitissa on 25–86 % RE₂O₃, bastnäsiitissa 21–75 %, monatsiitissa, 9–48 % ja britoliitissa 35 %. Apatiitin P₂O₅-pitoisuus vaihtelee välillä 38,5–55 % ja monatsiitissa on noin 28 % P₂O₅. Korsnäsin apatiitti sisältää 4,71–9,81 % RE₂O₃ (keskimäärin on 6 %) (Papunen 1986, Al-Ani *et al.* 2010, Sarapää *et al.* 2013), joista yleisimmät ovat Ce (9800 ppm), Nd (6290 ppm), ja La (3520 ppm). Lisäksi on anomaalisia määriä Sr, U ja Ti (Papunen 1986). Muutamasta uudelleen arvioidusta kairanäytteestä on saatu tulokseksi 2,3 % RE₂O₃ (Sarapää *et al.* 2013). Korsnäsin malmivarannot ovat 0,86 Mt ja 0,83 % RE₂O₃ (Himmi 1975).



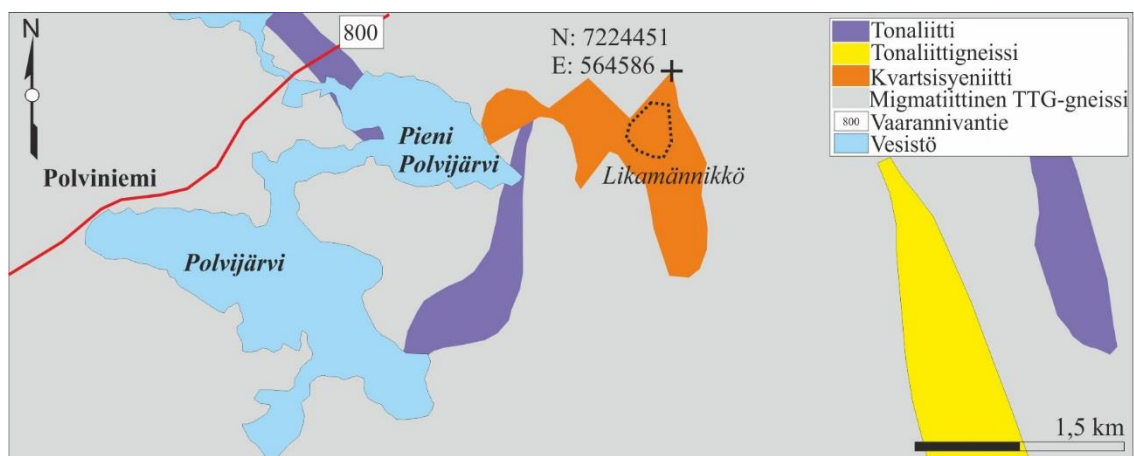
Kuva 28. Korsnäsin karbonatiittijuonet. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

6.7 Panjavaara ja Petäiskoski

Panjavaaran ja Petäiskosken karbonatiittijuonet sijaitsevat Juuassa Itä-Suomessa. Juonia on yhteensä ainakin 50 kappaletta. Juonien leveys vaihtelee välillä 2–60 senttimetriä ja ne ovat useita metrejä pitkiä. Niissä on korkeita pitoisuuksia SrO (2,3 %), BaO (3,9 %) sekä RE₂O₃ (10–15 %) (Tyni *et al.* 2003, Torppa ja Karhu 2007). Juonien fosforipitoisuudet eivät ole erityisen korkeita. Panjavaaran karbonatiitin monatsiitista on määritetty U-Pb-ikä 1800 Ma (Torppa ja Karhu 2007, Sarapää *et al.* 2015). Näin ollen niiden synty liittyy svekofenniseen orogeenian loppuvaiheisiin, ehkä Naantalın karbonatiittien tavoin.

6.8 Likamännikön kompleksi

Likamännikön kompleksi sijaitsee arkeoisella Suomussalmen alueella Itä-Suomessa (kuva 29). 2741 Ma ikäisiin kvartsi-alkalimaasälpäsyeniitteihin liittyy hyvin paikallisia karbonaattiteja, joiden halkaisija on 50 cm. Ne koostuvat 90 t- % kalsiitista ja fluoriapatiitista sekä aktinoliitista. Karbonaattiteista ei ole tehty ikämäärittystä, mutta ne ovat hyvin todennäköisesti kvartsi-alkalimaasälpäsyeniittien kanssa saman ikäisiä eli iältään noin 2741 Ma. Karbonaattiteissa on 0,13 % RE_2O_3 ja noin 4,4 % P_2O_5 . Esiintymän varantoja ei ole arvioitu (Mikkola *et al.* 2011).



Kuva 29. Likamännikkö-kompleksi. Katkoviivalla rengastetulla alueella on hajanaisesti muutamissa kohdissa karbonaattiteja. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

7 SUOMEN SILIKAATTISET ALKALIKIVET

7.1 Yleistä

Tässä luvussa kerrotaan yleisesti Suomen alkalikiviesiintymien geologiasta, malminetsinnän historiasta, ja niiden REE- ja P-varannoista. Suomessa on kymmenen tunnettua alkalikiviesiintymää (taulukko 17, kuva 21). Iältään ne ovat paleoproterotsooiselta eonilta paleotsooiselle ajalle (kuva 22). Alkalikivi-intruusiot ovat ovaalin muotoisia tai kapeita juoniparvia, ja ne ovat Iivaaraa lukuun ottamatta pieniä (Vartiainen 1998, O'Brien *et al.* 2005). Yksikään alkalikiviesiintymä ei toistaiseksi ole ollut taloudellisesti kannattava ja osa niistä onkin vain tieteellisen tutkimuksen kannalta mielenkiintoisia kohteita (Rämö 1991, Kontinen *et al.* 2013b). Iivaaran alkalikivikompleksi on klassinen esimerkki Suomen alkalikiviesiintymistä (Vartiainen 1998). Potentiaalisia REE-esiintymiä ovat Iivaara, Katajakangas ja Lamujärvi (Sarapää *et al.* 2013).

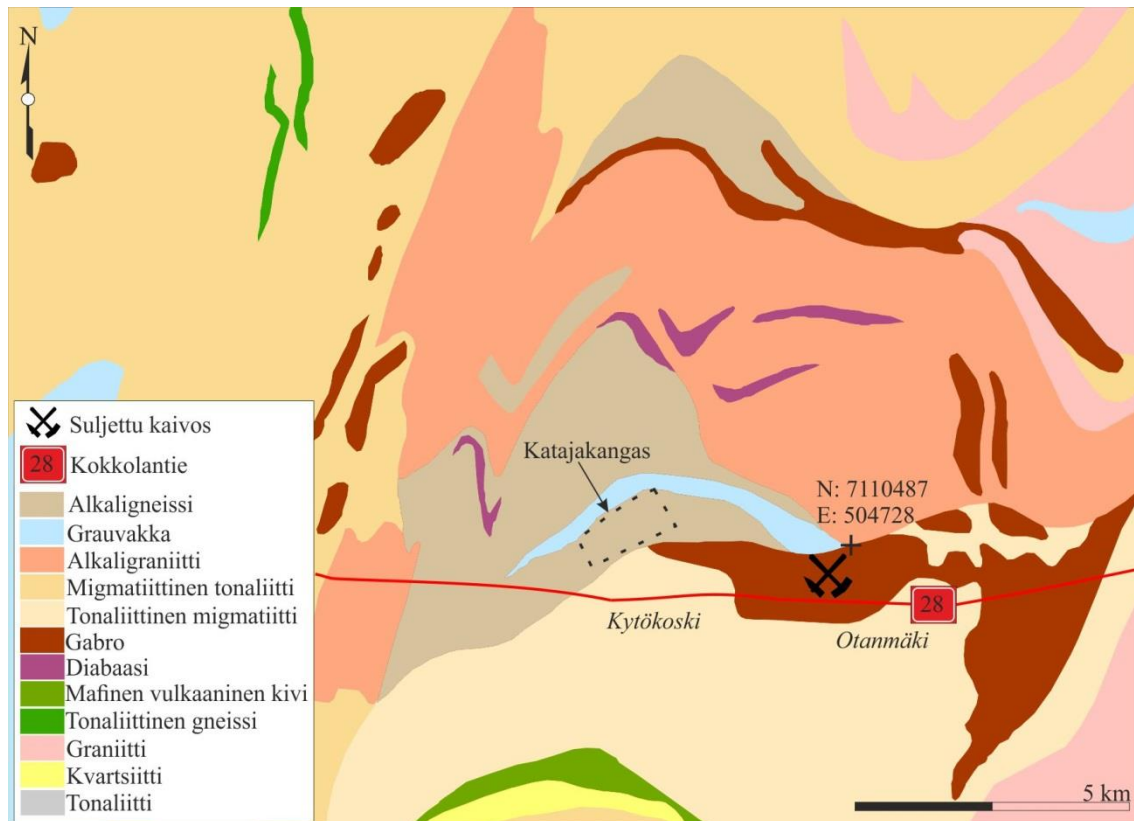
Taulukko 17. Suomen tunnetut alkalikiviesiintymät.

Nro	Esiintymä	Ikä (Ma)	Mt	P ₂ O ₅ p- %	RE ₂ O ₃ ppm	Muut arvometallit	Malmimineraalit	Lähteet
1	Likamännikkö	2741		0.28	412	Sr	Allaniitti, fluoriapatiitti, titaniitti, zirkoni	Mikkola <i>et al.</i> (2011)
2	Reuhkapuro	2740–2700				Sr	Titaniitti, zirkoni	Mikkola <i>et al.</i> (2013)
3	Jonkeri	2704				Sr	Allaniitti, magnetiitti, titaniitti	Mikkola <i>et al.</i> (2013)
4	Katajakangas	2049	0.46		27000	Zr, Nb, Dy	Allaniitti, bastnäsiitti, fergusonniitti, kolumbiitti, thoriitti, zirkoni	Al-Ani ja Torppa (2011), Al-Ani ja Pakkanen (2013), Sarapää <i>et al.</i> (2013)
5	Kokalmus	2000–1825				Zr	Apatiitti, ilmeniitti, magnetiitti	Mutanen (2008), Mutanen (2011), Lintinen (2015)
6	Simontaival	2000–1825		0.46–0.69	200	Zr, Nb, Sr	Apatiitti, ilmeniitti, magnetiitti	Mutanen (2008), Mutanen (2011), Lintinen (2015)
7	Sääskilammit	2000–1825		0.1–2.15		Zr, Nb, Sr	Apatiitti, ilmeniitti, magnetiitti	Mutanen (2008), Mutanen (2011), Lintinen (2015)
8	Lamujärvi	1851			5600	Zr, Nb, Ta	Allaniitti, monatsiitti	Al-Ani ja Torppa (2011), Kontinen <i>et al.</i> (2013b), Sarapää <i>et al.</i> (2013, 2015)
9	Suomenniemi	1629			400	Zr, Ba, Nb	Baddeleyiitti, monatsiitti, zirkoni	Rämö (1991), Vaasjoki <i>et al.</i> (1991)
10	Iivaara	367		3.52	200		Apatiitti, allaniitti	Kramm <i>et al.</i> (1993), O'Brien <i>et al.</i> (2005), Sarapää <i>et al.</i> (2013), Lintinen (2015)

7.2 Proterotsooiset Katajakankaan, Lamujärven ja Suomenniemen esiintymät

Vuolijoenlaakso, Kajaanista 38 km länteen, sijaitsee Katajakankaan Nb-REE-esiintymä. Otanmäen kaivos sijaitsee kolme kilometriä itään Katajakankaalta. Rautaruukki Oy löysi Katajakankaan esiintymän vuonna 1982 uraanin etsinnän yhteydessä, mutta esiintymää ei ole hyödynnetty. Vuodesta 2012 lähtien on uusi yhtiö, Otanmäki Mine Oy suunnitellut Otanmäen kaivoksen uudelleen avaamista ja mahdollisesti Katajakankaan esiintymän hyödyntämistä, koska REE-metallien hinnat ovat olleet nousussa (Yle 2015b).

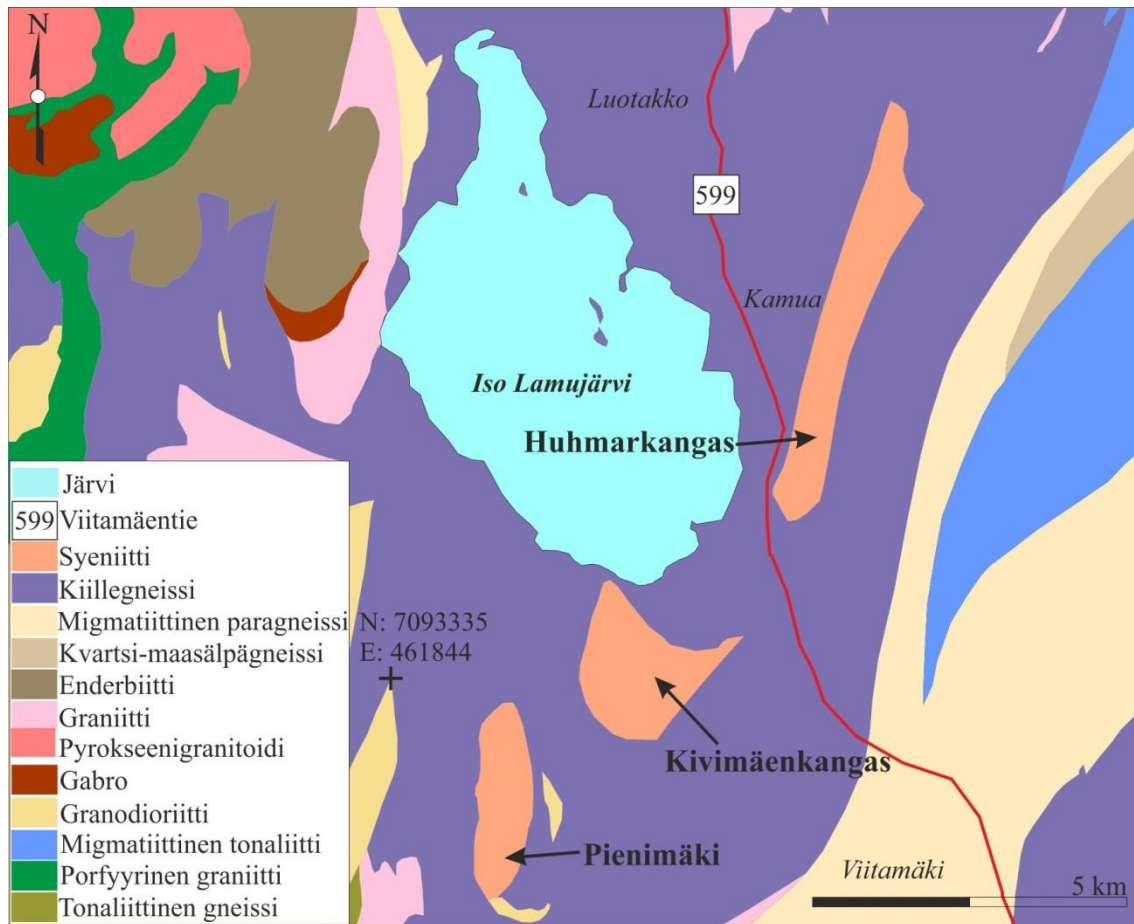
Otanmäen alueen kallioperä koostuu arkeisista graniittigneisseistä, joihin 2.05 Ga -ikäiset gabro-anortosiitit ja alkaligraniitit ovat intrudoituneet (Sarapää *et al.* 2015). Otanmäen kivet liittyvät Suomen kallioperän kehityksessä arkeisen kuoren 2.1–2.05 Ga ikäiseen riftitymistapahtumaan, jolle tyypillisiä ovat alkaliset ja mafiset-ultramafiset kivet (Lahtinen *et al.* 2012). Otanmäen suljetun kaivoksen lähellä on peralkalisia, peralumiinisia ja A-tyyppin graniitteja sekä metaturbidiitteja (kuva 30). Gabro-anortosiiteissa on Fe-Ti-V-malmeja, joista suurin osa kuuluu Otanmäen esiintymään. Katajakankaan esiintymä on kvartsi-maasälpagneisseissä alkaligneissien ja metasedimenttien kontaktissa (Marmo *et al.* 1966, Talvitie ja Paarma 1980, Kontinen *et al.* 2013a, Sarapää *et al.* 2015). Linssimäinen esiintymä on vain muutamien metrin levyinen koostuen hienorakeisista kvartsi-maasälpagneisseistä, joissa on myös riebeckiittia ja alkalipyrokseenia. Esiintymä sisältää REE-mineraaleista fergusoniittia, allaniittia, zirkonia, bastnäsiittia, kolumbiittia ja thoriittia (Al-Ani ja Torppa 2011, Al-Ani ja Pakkanen 2013, Sarapää *et al.* 2013, 2015). Kontionaho sijaitsee kilometrin pohjoiseen Katajakankaasta. Tärkeimmät REE-mineraalit ovat fergusoniitti ja kolumbiitti, joissa on pitoisuuksia Zr (6660 ppm), Nb (7090 ppm), Ce (12 000 ppm) sekä Dy (700 ppm) ja REE (27 014 ppm) (Sarapää *et al.* 2013). Katajakankaan ja Kontioahon esiintymien yhteenlasketut varannot ovat 4,5 Mt ja 2,4 % RE₂O₃ (FODD 2015).



Kuva 30. Katajakaan esiintymä. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014, Sarapää *et al.* 2015).

Lamujärven kolme syeniittiplutonia (kuva 31) sijaitsevat Pyhäntäällä Pohjois-Pohjanmaalla. Pienimäki, Kivimäenkangas ja Huhmarkangas ovat Iso Lamujärven lähellä. Syeniitit ovat intrudoituneet paleoproterotsoosiin (<1.92 Ga) kiillegneisseihin siirrosvyöhykkeessä. Pyhännän alueella on arkeisia TTG-kiviä ja svekofennisia suprakrustisia kiviä, minkä vuoksi alue on Svekofennian- ja Karjalan provinssien magmaattisen ja tektonisen kehityksen selvittämisessä tärkeä. Ylemmässä amfiboliittifasiyksessä deformoituneet syeniittiplutonit ovat 1–2 km leveitä ja 3–7 km pitkiä (Kontinen *et al.* 2013a, 2013b, Yang *et al.* 2016).

Lamujärven plutonien Pienimäen, Kivimäenkankaan ja Huhmarkankaan koostumukset vaihtelevat biotiitti-sarvivälkegabron, syeniitin, dioriitin ja montsoniitin välillä. Lamujärven kaikista kolmesta syeniittiplutonista ei ole onnistuneesti saatu määritettyä iäkiä paitsi Kivimäenkankaasta, jonka iäksi on määritetty U-Pb -menetelmällä 1851 ± 13 Ma (Kontinen *et al.* 2013b). Plutonien LREE/HREE on korkea ja Sm-Nb -isotooppikoostumus viittaa vaipasta tulleetseen magmaan, joka on rikastunut LREE:n suhteen ennen magman intrudoitumista (Kontinen *et al.* 2013b).

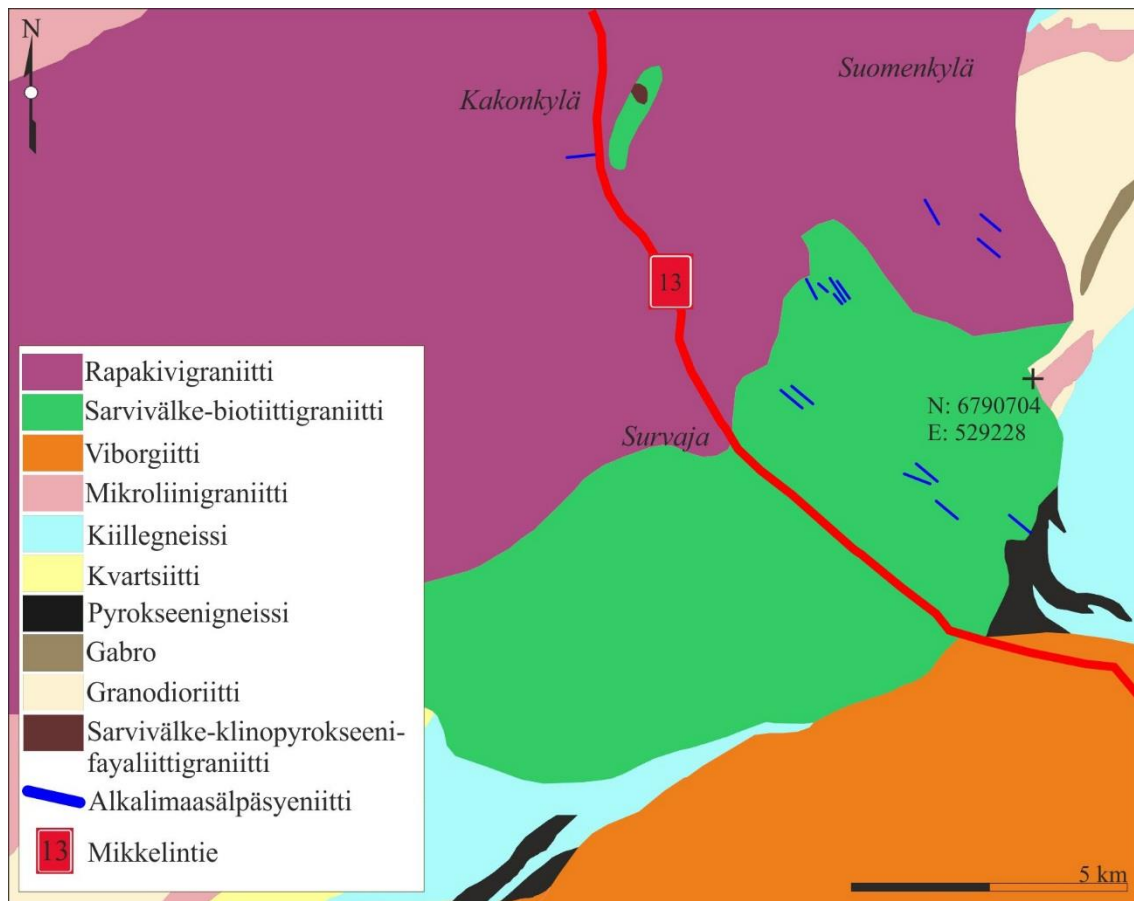


Kuva 31. Lamujärven kolme syeniittiplutonia; Pienimäki, Kivimäenkangas ja Huhmarkangas. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

Ison Lamujärven esiintymistä tunnistetut REE-mineraalit ovat allaniitti ja monatsiitti (Al-Ani ja Torppa 2011, Al-Ani ja Pakkanen 2013). Syeniittiplutonit sisältävät korkeimmillaan 1587–4000 ppm Zr, 685–700 ppm Nb, 80–82 ppm Ta ja 0,56 % RE₂O₃. Keskipitoisuudet on nähty liian pieninä, jotta esiintymät nykyisillään olisivat taloudellisesti kannattavia hyödyntää (Kontinen *et al.* 2013b, Sarapää *et al.* 2013, 2015, Yang *et al.* 2016).

Suomenniemen alkalimaasälpäsyeniitit sijaitsevat Mikkelissä, Etelä-Savossa. Ne ovat intrudoituneet Suomenniemen rapakivigraniittibatoliittiin (365 km²), joka sijaitsee Viipurin rapakivibatoliitin vieressä vähän pohjoisempana. Suomenniemen batoliitin ikä on 1640–1635 Ma, kivet ovat pääasiassa rapakiviä ja gabroideja (kuva 32). Alueen A-tyypin rapakivet leikkaavat terävästi svekofennistä kallioperää. Batoliitin itäosassa on ainakin 15 alkalimaasälpäsyeniittijuonta, jotka leikkaavat terävästi rapakivigraniittia ja biotiittisarvivälkegraniittia. Juonien leveys vaihtelee 1–6 m:n välillä ja ne ovat korkeintaan muutamia satoja metrejä pitkiä. Peralkaiset syeniitit koostuvat egiriini-augiitista, kalimaasälvästä ja albiitista (Rämö 1991, Vartiainen 1998). Syeniittien zirkonista on

määritetty U-Pb-ikä 1629 ± 6 Ma (Vaasjoki *et al.* 1991). REE-mineraalit ovat monatsiitti, zirkoni ja baddeleyiitti. Syeniiteissä on Zr (443–867 ppm), Nb (30–103 ppm) ja Ba (1420 ppm) sekä REE (269–415 ppm). Juonissa on keskimäärin 0,04 % RE_2O_3 (Rämö 1991).



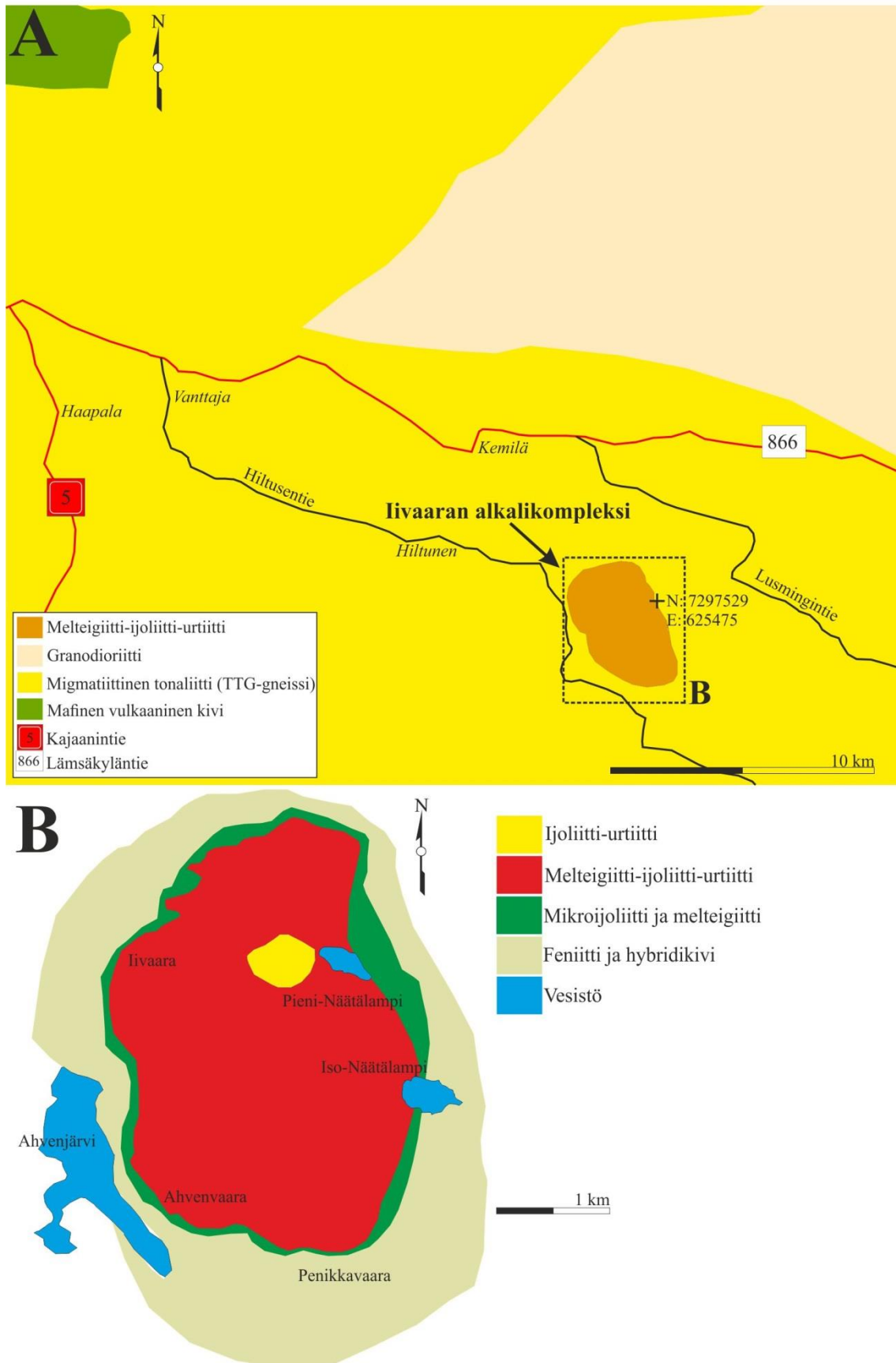
Kuva 32. Suomenniemen batoliitin alkalimaasälpäsyeniittijuonet. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Rämö 1991, Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

7.3 Devonikautinen Iivaaran alkalikivi-intruusio

Iivaaran alkalikompleksi Kuusamossa (kuva 33) kuuluu yhdessä Soklin kanssa Kuolan alkaliprovinssiin (Lehijärvi *et al.* 1960, O'Brien *et al.* 2005). Ovaalin muotoisen intruusion pinta-ala on noin $8,8 \text{ km}^2$ (O'Brien *et al.* 2005) ja feniittikehä mukaan lukien kompleksin pinta-ala on noin 13 km^2 (GTK 2016). Piippumaisen intruusion syvyydeksi on arvioitu 2,7 km (Turunen *et al.* 2014). Iivaaran kompleksiin luetaan Iivaara-, Penikkavaara- ja Ahvenvaara-intruusiot, mitkä ovat intrudoituneet arkeisiin Haasiavaara-sarjan TTG-gneisseihin (GTK 2016).

Iivaaran kompleksi muodostuu kolmesta osasta ja uloimmasta, kilometrin levyisestä feniittikehästä. Na-pitoiset fluidit ovat peräisin keski-intruusiosta ja lukuisista intruusiota leikkaavista juonista. Metasomatoosi näkyy sivukivessä (granodioriitti) egiriinin ja albiitin määrän kasvuna. Muita mineraaleja feniittikehässä ovat kankriitti, kalsiitti, wollastoniitti ja nefeliini. Kompleksin keskiosassa on mikroijoliitti-melteigiittivyöhyke, joka on 50–100 metriä leveä ja siinä on biotiittia, egiriini-augiittia, plagioklaasia, kankriittia, nefeliiniä ja wollastoniittia. Kompleksin ydinosa koostuu nefeliini-pyrokseeneista ja melteigiitti-ijoliitti-urtiitti-sarjan kivistä, joista ijoliittia on eniten (85 t- %). Nefeliiniä on urtiitissa 70 t- %, ijoliitissa 30–70 t- % ja melteigiitissä alle 30 t- % (O'Brien *et al.* 2005). Iivaaran kompleksin iäksi on määritetty biotiitista Rb-Sr -menetelmällä 367.6 ± 1.0 Ma (Kramm *et al.* 1993).

Iivaaran kompleksin P_2O_5 -pitoisuus vaihtelee välillä 1–5,54 % ja kairanäytteiden (35,30–201,75 m) keskiarvo on 3,52 %. Suurin P_2O_5 -pitoisuus on 14,5 %, joka vastaa 30 %:n apatiittipitoisuutta. Iivaaran kompleksissa on 0,02 % RE_2O_3 (Sarapää *et al.* 2013, Lintinen 2015).

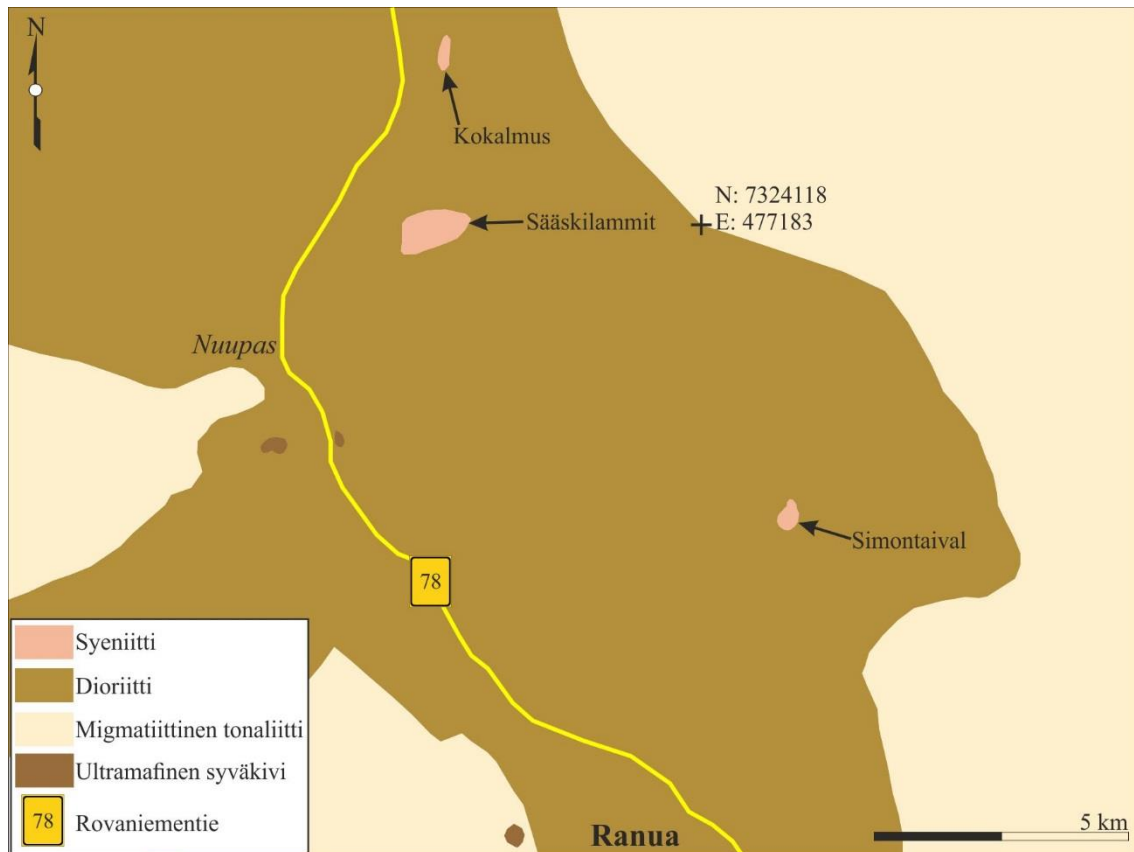


Kuva 33. Iivaaran alkalikivikompleksin kallioperäkartat. **A)** Alueellinen. **B)** Paikallinen. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Vartiainen 1998, Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

7.4 Simontaival, Säaskilammit ja Kokalmus

Simontaipaleen, Säaskilammen ja Kokalmuksen syeniitit (kuva 34) sijaitsevat Ranualla, Etelä-Lapissa. Syeniitit ovat intrudoituneet arkeeseen, 2.7 Ga ikäiseen dioriittiin (Mutanen ja Huhma 2003), joka kuuluu Pudasjärvi-kompleksiin. Syeniittien ikä tunnetaan vain viitteellisesti ollen välillä 2000–1825 Ma (Mutanen 2011). Niiden epäillään intrudoituneen samalla aikavälillä Katajakankaan ja Lamujärven syeniittien sekä Laivajoen, Kortejärven ja Petäikkö-Suvantovaaran karbonatiittien kanssa (Mutanen 2011). Säaskilammit on suurin Ranuan intruusioista ollen halkaisijaltaan noin 1,5 km. Simontaival ja Kokalmus ovat vain muutamia satoja metrejä halkaisijaltaan (Mutanen 2011).

Simontaipaleen intruusio koostuu suurimmaksi osaksi jacupirangiitista, jonka päämineraalit ovat titaaniaugiitti, nefeliini, sarvivälke ja magnetiitti. Jacupirangiitti on eräs ijoliitin versio. Aksessorisesti kivessä on fluoriapatiittia, ilmenomagnetiittia, ilmeniittiä, karbonaattia, biotiittia ja titaniittia. Intruusiossa on myös albiitti-egiriniittiä, jossa on runsaasti opaakkeina magnetiittia sekä satunnaisesti alkaligabroa. Intrusion reunalla on noin kymmenen metrin levyinen feniittikehä. Säaskilammit-intruusio koostuu feniiteistä, alkalisyeniiteistä, melteigiiteistä ja jacupirangiiteista (Mutanen 2011).



Kuva 34. Simontaipaleen, Säaskilammitin ja Kokalmuksen syeniitit. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

Simontaipaleen jacupirangiitissa on apatiittia ja keskimäärin 0,46–0,69 % P_2O_5 . Suurin analysoitu P_2O_5 -pitoisuus on ollut 3,62 %. Jacupirangiitissa on 120–553 ppm Nb ja 230–893 ppm Zr. Albiitti-egiriniiteissä on 120–553 ppm Nb ja 230–893 ppm Zr sekä 400–4350 ppm Sr. Säaskilammitin jacupirangiitissa on keskimäärin 0,1–2,15 % P_2O_5 ja feniiteissä on 7–36 ppm Nb, 103–190 ppm Zr sekä 600–1300 ppm Sr. Kokalmuksen syeniiteissä on 190–330 ppm Zr (Mutanen 2011).

Mutasen (2011) raportissa ilmoitetaan REE-pitoisuudet vain kondriitteihin normalisoidussa diagrammissa, jonka vuoksi REE-pitoisuuksia on hankala verrata muiden tässä tutkielmassa tarkastelujen esiintymien REE-pitoisuuksiin. Simontaipaleesta tehdyissä kairanäytteissä on jacupirangiiteissa yhteensä noin 0,02 % RE_2O_3 syvyyksillä 91–91,70 m ja 115–116 m (Mutanen 2011). Simontaipaleen, Säaskilammitin ja Kokalmuksen syeniiteissä (syeniitti, vesuvianisyeniitti ja nefeliinisyyeniitti) on keskimäärin 36–113 ppm Ce, ja feniiteissä on Ce-pitoisuus 39–96 ppm (Mutanen 2008, Lintinen 2015).

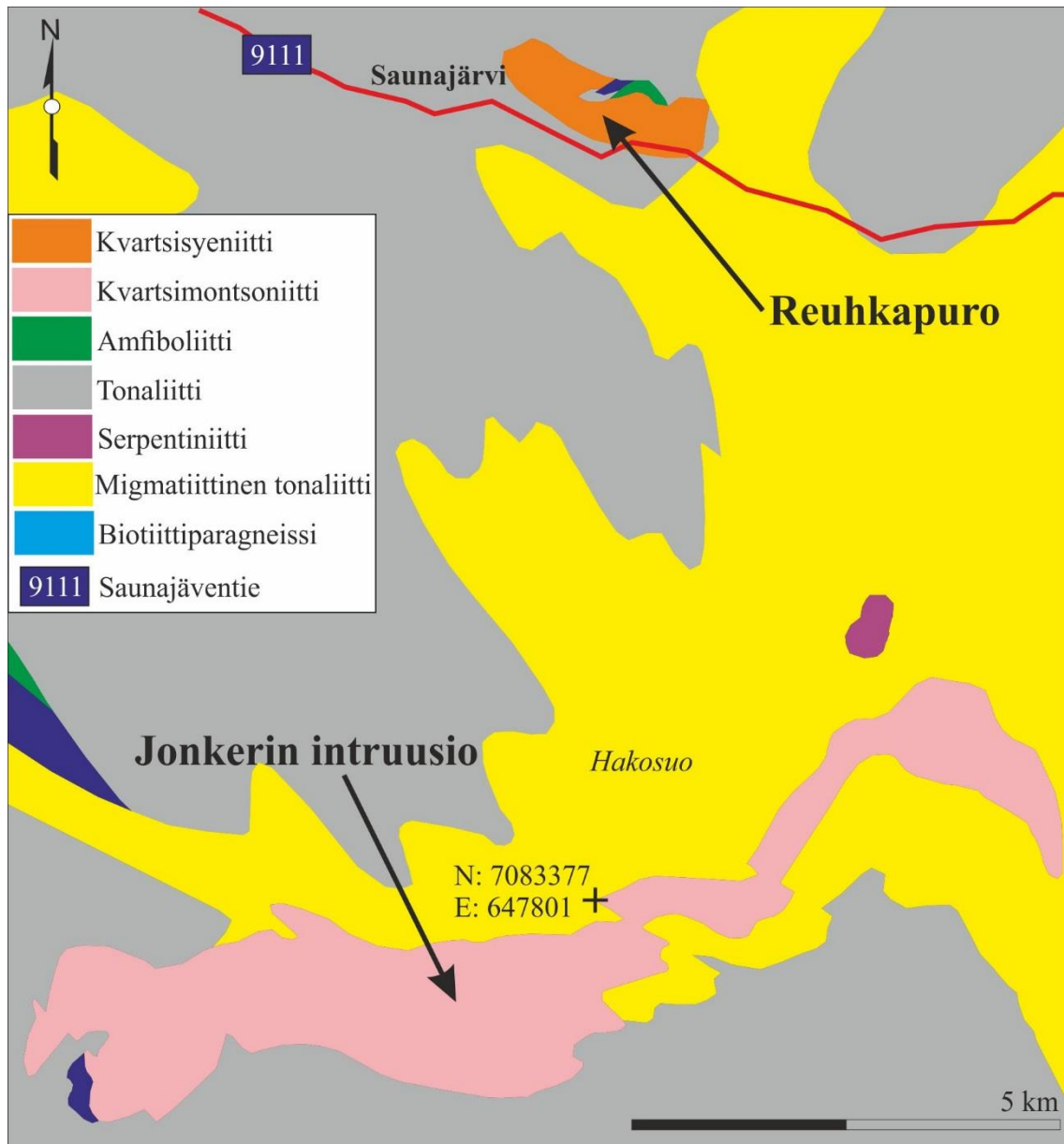
7.5 Likamännikön kompleksi

Likamännikkö-kompleksi sijaitsee Itä-Suomessa Suomussalmelta 41 km luoteeseen (kuva 29). Intruusio sijaitsee arkeisella kratonilla, joka koostuu pääosin TTG-kivistä. Intruusion pinta-ala on 2 km² ja se koostuu kvartsi-alkalimaasälpäsyeniiteistä. Päämineraalit ovat kalimaasälpä, plagioklaasi ja kvartsi. Aksessorisina mineraaleina on fluoriapatiittiä, titaniittia, kalsiittia, zirkonia, kloriittia, muskoviittia ja allaniittia. Intruusion U-Pb-ikä zirkonista on 2741±2 Ma (Mikkola *et al.* 2011). Sensu stricto määritelmän mukaan kvartsi-alkalimaasälpäsyeniitit eivät ole aitoja alkalikiviä, mutta näillä on alkalinen affiniteetti. Alkalimaasälpäsyeniittien pääalkuaineiden koostumus vaihtelee välillä SiO₂=62,6–70,3 %, K₂O=1,09–5,73 %, Na₂O=4,41–7,19 % ja MgO=0,65–2,06 %. Kvartsi-alkalimaasälpäsyeniiteissä ei ole erityisen korkeita REE- ja P-pitoisuuksia. Kompleksiin liittyy myös karbonaatti- ja ultraemäksisiä kiviä (Mikkola *et al.* 2011).

7.6 Reuhkapuron ja Jonkerin intruusiot

Reuhkapuron kvartsisyeniittinen arkeinen intruusio (kuva 35) sijaitsee Kainuussa, noin 30 km kaakkoon Kuhmon keskustasta. Intruusion ikä on noin 2.74–2.70 Ga. Intruusio on 2,5 km pitkä ja kilometrin levyinen. Kvartsisyeniitti leikkaa ympäröiviä TTG-kiviä, leukograniittia ja amfiboliittia sekä biotiittiparagneissia. Reuhkapuron kvartsisyeniitti on homogeeninen tasarakeinen kivi, jonka päämineraalit ovat plagioklaasi, kalimaasälpä, kvartsi, amfiboli ja klinopyrokseeni. Aksessoriset mineraalit ovat apatiitti, titaniitti, zirkoni ja opaakit. Kvartsisyeniitin REE-pitoisuudet eivät ole erityisen korkeita, mutta kivessä on korkeita Ba- ja Sr-pitoisuuksia (5443–6828 ppm) (Mikkola *et al.* 2013).

Noin seitsemän kilometriä Reuhkapuron intruusiosta etelään on noin 12 km pitkä ja 0,5–2 km leveä Jonkerin montsoniitti-kvartsimontsoniitti-intruusio (kuva 35). Jonkerin montsoniitit ja kvartsimontsoniitit ovat homogeenisia ja tasarakeisia kiviä, joiden päämineraalit ovat plagioklaasi, kalimaasälpä, kvartsi, alkali-amfiboli ja klinopyrokseeni. Aksessoriset mineraalit ovat magnetiitti, titaniitti, allaniitti ja zirkoni. Zirkonista määritetty U-Pb-ikä on 2704±9 Ma. REE-pitoisuudet eivät ole intruusiossa erityisen korkeita, mutta kivissä on kohtalaisen korkeita Ba- ja Sr-pitoisuuksia (563–2090 ppm) (Mikkola *et al.* 2013).



Kuva 35. Jonkerin ja Reuhkapuron intruusioiden sijainti geologisella kartalla. (ETRS-TM35FIN) (Muokattu; Suomen kallioperä – DigiKP 2014).

8 AINEISTO

8.1 Yleistä

Aineiston keräämisen ensimmäisessä vaiheessa tehtiin Excel-taulukko, johon kerättiin tietoa REE- ja P-esiintymistä kaikkialta maailmasta (=globaali data). Excel-taulukoon kerättiin tietoa kaikista mahdollisista tunnetuista ja ennen kaikkea suurista karbonatiitti- ja peralkaliesiintymistä, joista oli tiedossa REE- ja P-pitoisuudet. Tunnettuja esiintymiä on kaikilla mantereilla, mutta Grönlannin, Kanadan ja Venäjän esiintymät edustavat aineistossa enemmistöä. Aineistoa kerättiin muista tietokannoista, tieteellisistä julkaisuista, kaivosyhtiöiden vuosikertomuksista ja raporteista sekä Internetsivuilta. Luotettavin resurssitieto löytyi JORC tai NI 43-101 resurssikoodin mukaisesta raportista ja kaivosyhtiöiden Internetsivuilta. Muutamien esiintymien kohdalla oli epäselvyyksiä resurssitietojen alkuperästä ja luotettavuudesta, joista on huomautuksia taulukkotyön kommenttisarakkeessa. Jokaiselle resurssitiedolle on kerrottu mahdollisimman kattavat ja tarkat lähteet.

Seuraavassa vaiheessa luotiin deskriptiiviset eli kuvailevat mallit (liitteet 4 ja 5), eli yleiskuvaukset karbonatiiteissa ja peralkalikivissä oleville P- ja REE-esiintymille. Kuvaileva malli antaa tietoa näiden malmityyppien erityispiirteistä. Molemmat kuvailevat mallit ovat tärkeitä työkaluja kolmivaiheisessa arviointimenettelyssä, koska niiden avulla voidaan tunnistaa ja vertailla keskenään eri esiintymiä. Karbonatiittien kuvaileva malli (Singer 1986) ajantasaistettiin. Peralkalikivien kuvaileva malli mukailtiin Verplanck *et al.* (2014) mukaan. Kuvailevien mallien kriteerit täyttävät esiintymät otetaan mukaan tonni- ja pitoisuusmalliin (Singer 1993). Tonni- ja pitoisuusmalleihin valikoitiin edustavia esiintymiä yhteensä 74 kpl. Tämän työn esiintymät valittiin tutkimusaineistoon seuraavien kriteerien perusteella:

- (1) Yhdenmukaisia kuvailevien mallien kanssa (liitteet 4 ja 5).
- (2) Esiintymästä oli saatavissa mahdollisimman luotettava kokonaisvarantoarvio tonneista ja pitoisuuksista.

8.2 Tietokannat ja julkaisumateriaalit

Tämän tutkielman tärkeimmät lähdemateriaalit olivat esiintymätietokannat ja kaivosyhtiöiden raportoimat, kansainvälisen standardin mukaan (esim. JORC-Code, PERC, SAMREC ja SME) raportoidut varantoarviot esiintymistä. Esiintymistä tehtiin oma tietokanta ”Globaali karbonaatti- ja alkalikivien tietokanta 2016”, joka oli tarpeen luoda tämän kaltaisessa työssä. Oma julkaisematon taulukkotyö helpottaa esiintymien tiedon järjestämistä ja sopivien esiintymien valikointia kolmivaiheisessa arviointimenettelyssä.

Geologian tutkimuskeskus julkaisi Fennoskandian malmiesiintymätietokannan (Fennoscandian Ore Deposit Database (FODD)) vuonna 2007 ja sitä on myöhemmin päivitetty (viimeksi 2016). Tietokanta tehtiin yhteistyössä Suomen, Ruotsin, Venäjän ja Norjan geologisten tutkimuskeskusten kanssa (Eilu *et al.* 2007). FODD (2007) sisälsi aluksi 900 esiintymän tiedot, mutta nykyisin se sisältää lähes 1700 kaivoksen ja hyödyntämättömän esiintymän tiedot Fennoskandian alueelta. FODD sisältää esimerkiksi tonnit, pitoisuudet, kaivoshistorian, iän, malmimineraalit ja malmin geneettisen tyypin. Monen esiintymän resurssitiedot FODD:ssa ovat geologisia *in situ* -arvioita, jotka eivät ole tietyn resurssikoodin mukaisia varsinaisia malmivarantoarvioita. FODD (2015) oli tärkein tietokanta tässä tutkielmassa varsinkin Suomen esiintymien tietojen kannalta.

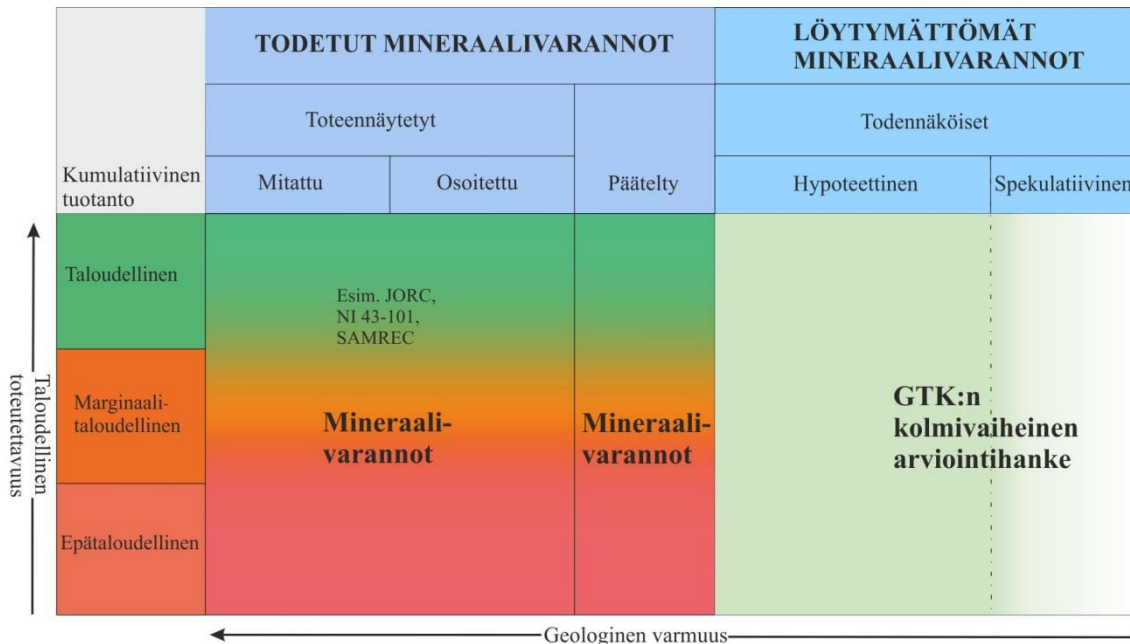
Toinen merkittävä tietokanta oli Weng *et al.* (2015) julkaisema ”Global REE mineral resources dataset (2013–2014)”, joka sisältää 267 esiintymän tiedot. Tietoa yksittäisistä esiintymistä oli huomattavasti vähemmän kuin FODD:ssa (2015) sisältäen esimerkiksi REE-mineraalit, yhtiön nimen, resurssikoodin, malmin geneettisen tyypin, tonnit ja pitoisuudet. Weng *et al.* (2015):n tietokannasta puuttuivat mm. isäntäkivet ja iät, jotka olen omaan taulukkotyöhöni lisännyt muista lähteistä. Mainitsemisen arvoinen tietokanta on myös Chernoffin ja Orrisin (2002) ”Data Set of World Phosphate Mines, Deposits, and Occurrences—Part A. Geologic Data”. Tämä tietokanta ei ollut kovinkaan käyttökelpoinen REE-pitoisuuksien ja tonnien tiedon kannalta.

Tieteelliset artikkelit ja ennen kaikkea kaivosyhtiöiden raportoimat, resurssikoodin mukaiset raportit olivat vakuuttavimpia lähteitä resurssitietojen keräämisessä. Maailmanluokan karbonaatti- ja peralkaliesiintymistä on viime aikoina julkaistu artikkeleita REE-

pitoisuuksista, mitkä olivat myös hyviä lähteitä resurssitietojen saamisessa. Vanhojen resurssitietojen luotettavuus ei välttämättä ole nykyajan standardien mukaista ja niihin on suhtauduttu kriittisesti. Tämän tutkielman Suomen esiintymien tiedot ovat usein 1970–1980-luvuilta, eikä uudempaa tietoa ole varsinkaan tonneista. Sarapää *et al.* (2013) ovat arvioineet muutamasta kairanäytteestä REE-pitoisuuksia, eivätkä ne ole malmivarantoarvioita. Hyvä esimerkki on Korsnäs, josta Sarapää *et al.* (2013) ovat arvioineet REE-pitoisuudeksi jopa 2,3 % RE₂O₃. Himmin (1975) Korsnäsin malmivarantoarvion REE-pitoisuus on vain 0,83 % RE₂O₃. Tämän tutkielman ohella tehtyyn taulukkotyöhön kävin läpi yli 200 esiintymän tiedot raporteista ja artikkeleista sekä mahdollisista kaivosyhtiöiden Internetsivuilta.

8.3 Mineraalivarantojen luokittelu ja raportointikoodit (JORC ja NI 43-101)

Riittävän kattavasti tutkitusta esiintymästä voidaan tehdä varanto- ja vara-arviot (liite 3), jotka auttavat esiintymän mahdollista hyödyntämistä tulevaisuudessa. Varannot ovat malmiutuneita kiviä, joilla saattaa olla taloudellista merkitystä tulevaisuudessa (Hokka 2011). Varantoarviossa ei oteta vielä huomioon louhintakustannuksia ja muita tuotannosta aiheutuvia kuluja, vaan arvio on lähtökohta jatkossa tehtäville kannattavuuslaskelmille ja louhintamenetelmän valitsemiselle kaivostoiminnan aloittamisen harkitsemisessa (Hakapää ja Lappalainen 2009, Hokka 2011). Varantoarviot jaetaan kolmeen luokkaan; mitattu, osoitettu ja päätelty (kuva 36). Varat jaetaan kahteen luokkaan; todettu ja todennäköinen. FODD (2015) tietokannan esiintymistä valittujen kohteiden tonnit tarkoittavat kaikkia varantoja (total resource), johon on sisällytetty myös louhittu malmi eli tonnilukua, joka on sellaisenaan ilmoitettu siellä. Liitteessä 3 on selitetty mineraalivarantojen luokittelussa käytettävää terminologiaa.



Kuva 37. Mineraalivarantojen luokittelu Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) hyötymineraalivarannot -arviointihankkeessa. Taloudellinen varmuus kasvaa pystyakselilla ylhäälle ja geologinen varmuus kasvaa vaaka-akselilla vasemmalle (Eilu et al. 2015).

Pörssinoteerattujen kaivos- ja malminetsintäyhtiöiden täytyy raportoida malminetsinnän tulokset, mineraalivarantot ja varannot kansainvälisten standardien mukaisesti. Mahdolliset sijoittajat ja pörssiyritykset haluavat läpinäkyvää, materiaalista ja luotettavaa standardien mukaista raportointitietoa kaivosyhtiöiden tuloksista mahdollisena sijoituskohteena. Kaikki raportointikoodit eivät ole samanlaisia ja yhtä tarkasti määriteltyjä raportoinnin suhteen. Yleensä raportissa tulee ottaa hyvinkin tarkasti paikoitin huomioon tutkimusvaiheessa näytteenkäsittely, näytteenoton ja tietokantojen menettelytavat (Lovén ja Meriläinen 2009, Hokka 2011, JORC 2012).

Raportointikoodit syntyivät aikoinaan skandaalien ja huijaustapausten takia, kuten Poseidonin kupla Australiassa 1960-luvulla. Poseidonin kupla oli osakemarkkinoiden hintakupla, jossa Poseidon NL vääristeli tarkoituksella nikkelin malminetsinnän tuloksia, mikä aiheutti yhtiön osakkeen räjähtäen nousun, ja huijauksen paljastuttua seurasi jyrkkä osakkeen lasku. Huijauksessa ilmeni myös, että Poseidon NL:n palkkaama ulkopuolinen konsultti omisti merkittävän määrän yhtiön osakkeita.

Huijausepäilyjen takia oli tarvetta luoda kaivostoiminnalle vakuuttava esiintymän raportointitapa pörssisijoittajille, insinööreille ja geologeille. Toisaalta pyrittiin yhdenmukaistamaan mineraalivarantojen ja varojen määrittämistä kansainvälisesti.

Raportointikoodi on julkinen ohje, joka antaa pörssiyhtiöille minimistandardit, suositukset ja tavan tutkimustulosten, mineraalivarantojen ja -varojen tiedottamiselle. Toiset raportit ovat sisällöltään pidempiä kuin toiset, joissa saattaa riittää kunhan ”oleelliset asiat” ovat tuotu esille (Lovén ja Meriläinen 2009, JORC 2012, Iljina 2015). Vaikka raportointikoodien (esim. JORC ja NI 43-101) sisältö ja ohjeistus onkin selväsanaista ja helposti noudatettavissa, niin niitä noudatetaan vaihtelevasti yhtiöiden tiedotteissa (Lovén ja Meriläinen 2009).

JORC-koodin mukaiset raportit ovat usein pitkiä ja raskaita sisällöltään. NI 43-101-koodin mukaiset raportit perustuvat lakipykäliin ja raporteille on tyypillistä ennalta määrätty 27:n otsikon rakenne, joista vain kaksi käsittelee varantoa. Monet raportit hyvinkin ovat laajoja ja monen tekijän kirjoittamia, mutta kaikkien raportin osien täytyy olla varmennettuja ja allekirjoitettuja. Resurssikoodin mukaisen raportin saa kirjoittaa vain sellainen geologi tai insinööri (*competent/qualified person*) (liite 3), joka täyttää raportoijalle asetetut ehdot (JORC 2012, Iljina 2015).

Neuvostoliitto kehitti vuosina 1960–1981 oman varanto- ja varaluokitusjärjestelmänsä, joka on edelleen käytössä Venäjällä ja entisissä Neuvostoliiton maissa. Venäjän varantoluokitusjärjestelmä on erilainen kuin länsimaiden (RCI 2016). Se käsittää seitsemän eri kategoriaa; täysin tutkitut varannot tai varat (A, B, C₁), arvioidut varannot ja varat (C₂) sekä prognostiset varannot ja varat (P₁, P₂, P₃) (RCI 2016).

8.4 Fennoskandian tutkimusaineisto

Suomen ja Fennoskandian aineisto kerättiin FODD (2015) -tietokannasta. Fennoskandian aineistoa täydennettiin (esim. kivilajit, ikä tai geologia) tarvittaessa kaivosyhtiöiden tiedotteista ja raporteista saadulla tiedolla. Muissa tietokannoissa tai tieteellisissä julkaisuissa saattoi olla epätarkkuutta (lähteet) tai vääriä tietoja (varannot ja varat) Suomen esiintymistä, jolloinka niitä ei käytetty lähteinä. FODD (2015) on toistaiseksi luotettavin tietokanta Suomen esiintymistä.

Venäjän Kuolan niemimaan devonikautiset karbonatiitti- ja alkalikiviesiintymät ovat geologiaaltaan ja maantieteellisesti lähellä Soklin ja Iivaaran intruusioita ja nämä kaikki muodostavatkin yhden yhteisen alkalikivi- ja karbonatiittiprovinssin (Kramm *et al.* 1993, Vartiainen 1998). Kuolan niemimaan esiintymät ovat vyöhykkeellisiä ja niissä on

samankaltaisia kiviä sekä yleispiirteitä kuin muiden Fennoskandian karbonaatti- ja alkalikiviesiintymien kanssa. Toinen merkittävä syy Kuolan niemimaan esiintymien mukaan ottamiseen oli se, että niiden REE- ja P-pitoisuudet on ilmoitettu. Kuolan provinssin Venäjän puolelta alkalikiviesiintymiä otettiin mukaan yhteensä 14 ja karbonaattiesiintymiä yksi kappale. Norjasta ja Ruotsista valittiin molemmista yksi peralkalikiviesiintymä. Norjasta valittiin lisäksi mukaan kaksi karbonaattiesiintymää. Suomesta valittiin yksi alkalikiviesiintymä ja viisi karbonaattiesiintymää.

8.4.1 Karbonaatiitit

Suomen kymmenestä tunnetusta karbonaatiitista valittiin tähän tonni- ja pitoisuusmalliin viisi hyvin tutkittua esiintymää, joista on olemassa varantotiedot (taulukko 18). Osa varantotiedoista oli 41 vuoden takaa, eivätkä ne vastaa välttämättä enää tämän päivän varantoarviokriteereitä. Esiintymien vähäisen määrän takia Suomen esiintymät otettiin tonni- ja pitoisuusmalliin, jos niistä oli saatavissa varantotietoja. Suomen esiintymien niukan lukumäärän takia oli ne yhdistettävä muiden Fennoskandian kilven esiintymien kanssa tonni- ja pitoisuusmallissa. Fennoskandian kahdeksan karbonaattiesiintymää ovat vyöhykkeellisiä intrusioita, joissa on feniittiytymistä ja/tai juonia. Esiintymien REE- ja P-isäntäiset kivet ovat samankaltaisia, joista enemmistö on karbonaattiteja ja feniittejä. Ne ovat intrudoituneet prekambriiseen peruskallioon (usein mafisiin kiviin, gneisseihin).

Taulukko 18. Fennoskandian tutkimusaineistoon valitut karbonaattiesiintymät.

Nro	Esiintymä	Valtio/ alue	Ikä Ma	Varannot Mt	RE ₂ O ₃ ppm	P ₂ O ₅ p- %	Lähteet
1	Siilinjärvi	Suomi	2617	1878		3.8	Yara Suomi (2015)
2	Sokli	Suomi	380	12 000		4.0	Siiramaa (2009)
3	Sokli Nb	Suomi	380	250		4.0	Hugg ja Heiskanen (1983)
4	Kortejärvi	Suomi	2000	100	850	2.2	Lintinen (2014, 2015)
5	Korsnäs	Suomi	1825	0.869	8300		Himmi (1975)
6	Fen	Norja	583	468	9000	3.2	EURARE (2013)
7	Søve	Norja	583	1.15		3.2	Ihlen <i>et al.</i> (2014)
8	Kovdor	Kuolan niemimaa	380	916		6.7	Korovkin <i>et al.</i> (2003)

8.4.2 Silikaattiset alkalikivet

Suomen kymmenestä tunnetusta alkalikiviesiintymästä vain yksi todettiin riittävän hyvin tutkituksi ja varantotiedoiltaan luotettavaksi, jotta se voitiin ottaa mukaan tonni- ja pitoisuusmalliin (taulukko 19). Suomen esiintymien niukan lukumäärän takia oli ne yhdistettävä muiden Fennoskandian kilven esiintymien kanssa tonni- ja pitoisuusmallissa. Fennoskandian hyvin tutkittuja alkalikiviesiintymiä on yhteensä 17 esiintymästä. Esiintymien iät vaihtelevat ja osa niistä kuuluu tektonisesti suurempaan ekstensiovyöhykkeeseen. Esiintymien REE- ja P-isäntäiset kivet ovat samankaltaisia, joista enemmistö on nefeliinisyeniittejä, syeniittejä ja ijoliitteja. Ne ovat intrudoituneet prekambriiseen peruskallioon (usein kiillegneisseihin, granitoideihin, amfiboliitteihin).

Taulukko 19. Fennoskandian tutkimusaineistoon valitut peralkalikiviesiintymät.

Nro	Esiintymä	Valtio/ alue	Ikä Ma	Varannot Mt	RE ₂ O ₃ ppm	P ₂ O ₅ p- %	Lähde
1	Katajakangas	Suomi	2049	0.46	24000		Hugg (1985)
2	Kodal	Norja	297	48.9	1700	5.18	Kodal (2015)
3	Norra Kärr	Ruotsi	1100	60.5	5900		Tasman Metals (2015)
4	Apatity Circus	Kuolan niemimaa	371	198.7	3700	14.8	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
5	Karnasurt	Kuolan niemimaa	370	23.4	13500		FODD (2015)
6	Kedykvyrpakhk	Kuolan niemimaa	370	12.7	14500		FODD (2015)
7	Koashvinskoe	Kuolan niemimaa	371	868.3	4100	17.6	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
8	Kukisvunchorr	Kuolan niemimaa	371	502.7	2500	12.2	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
9	Lovozero	Kuolan niemimaa		593.6	11200	1.2	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
10	N'orkpakhk	Kuolan niemimaa	371	100.3	3800	15.7	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
11	Oleniy ruchey	Kuolan niemimaa	371	403.5	3800	15.6	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
12	Partomchorr	Kuolan niemimaa	371	877.4	2000	7.5	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
13	Rasvumchorr	Kuolan niemimaa	371	868.3	4100	17.6	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
14	Umbozero	Kuolan niemimaa	370	406.3	10500		FODD (2015)
15	Yukspor	Kuolan niemimaa	371	660.2	3900	15.4	Korovkin <i>et al.</i> (2003), FODD (2015)
16	Lesnoe	Kuolan niemimaa		1.5	1530		Korovkin <i>et al.</i> (2003)
17	Sakharjok	Kuolan niemimaa	2682	35.8	1070		Korovkin <i>et al.</i> (2003)

8.5 Globaali tutkimusaineisto

Globaali aineisto (liitteet 6a, b) kerättiin Weng *et al.* (2015) -tietokannasta, joka oli tärkein tietokanta tiedon saamisessa Fennoskandian ulkopuolelta. Myös kaivosyhtiöiden raportit ja Internetsivut osoittautuivat erinomaisiksi lähteiksi. Koko aineisto sisältää yhteensä 74 esiintymää (sisältäen Fennoskandian esiintymät), joista 38 on karbonaattiteja ja 36 on peralkalikiviä. Ilman Fennoskandian esiintymiä globaalin aineiston karbonaattiesiintymiä on 28 ja peralkalikiviesiintymiä 19. Globaalin tutkimusaineiston esiintymien määrä on vähäinen

verrattuna esimerkiksi orogeenisten kultaesiintymien määrään (Hokka 2011), mikä asetti haasteita tonni- ja pitoisuusmallien muodostamisessa. Tämän tutkimuksen kivet ovat ”harvinaisia”, minkä takia varantiedoiltaan tunnettuja esiintymiä ei ole riittävästi tonni- ja pitoisuusmalliin täyttäen tutkimuksen kuvailevien mallien tilastolliset kriteerit. Globaalin aineiston REE-pitoisuudet olivat kattavasti ilmoitettu, mutta P-pitoisuuksia oli vähemmän. Vain Fennoskandian peralkalikiviesiintymistä oli ilmoitettu P-pitoisuudet. Yksittäisten maiden esiintymistä ei muodosteta kumulatiivisia frekvenssijakaumia, koska esiintymiä ei ole riittävästi yhdestä maasta, paitsi Venäjältä.

8.5.1 Karbonatiitit

Tutkimusaineiston karbonatiittiesiintymät ovat enimmäkseen vyöhykkeellisiä intrusioita, joissa on feniittiytymistä tai juonia. Esiintymien REE- ja P-isäntäiset kivet ovat mm. söviittejä, rauhaugiiitteja ja ferrokarbonatiitteja, ja esiintymien iät vaihtelevat. Karbonatiitit ovat intrudoituneet prekambriin kiviin (mm. kiillegneisseihin, granitoideihin, migmatiitteihin, amfiboliitteihin tai alkalikiviin). Eniten esiintymiä on Brasiliassa, Kanadassa ja Yhdysvalloissa.

8.5.2 Silikaattiset alkalikivet

Tutkimusaineiston alkalikiviesiintymät ovat enimmäkseen vyöhykkeellisiä, magmaattisesti kerroksellisia tai levymäisiä intrusioita sekä juonia. Muutama esiintymistä on trakyytilaavoja. Esiintymien REE- ja P-isäntäiset kivet ovat pääasiassa mm. ijoliitteja, syeniittejä, nefeliinisyyeniittejä, agpaiittisia nefeliinisyyeniittejä tai trakyytteja. Esiintymien iät vaihtelevat. Esiintymät ovat intrudoituneet kaikenlaisiin kiviin, kuten hiekkakiviin, kalkkikiviin, marmoreihin, vulkaanisiin kiviin, metavulkaanisiin kiviin, metasedimentteihin, granitoideihin, rapakiviin ja migmatiitteihin. Eniten esiintymiä on Venäjällä, Grönlannissa ja Kanadassa.

9 TUTKIMUSMENETELMÄT

9.1 Yleistä

Hyvin tunnettujen ja samaan malmityyppiin kuuluvien esiintymien tonneja ja REE- ja P-pitoisuuksia verrattiin tilastollisesti keskenään. Hyvin tunnetulla esiintymällä tarkoitetaan tässä sitä, että se on tutkittu geologisilta ominaisuuksiltaan tieteellisesti (esim. väitöskirja tai muu akateeminen julkaisu) ja sen tonneista ja pitoisuuksista on esitetty vakuuttava varantoarvio (Eilu *et al.* 2015). Luotettavin tieto varannoista on tehty jonkin raportointikoodin mukaisesti (esim. JORC-koodi) (Hokka 2011).

Tuntemattomien esiintymien lukumäärien ja mineraalivarantojen arviointiin tietyllä alueella on kehitetty lukuisia menetelmiä. Työ ei edelleenkään ole yksinkertaista, eikä siihen ole kehitetty universaalia menetelmää. Luultavasti vanhin keino arvioida tuntemattomia esiintymiä tai löytää sellainen on puhdas arpapeli. Kultaryntäykset, kuten Kaliforniassa vuosina 1848–1855 tai pienimuotoinen kullansyntä kehitysmaissa tänäkin päivänä, ovat eräässä mielessä arpapeliä (Singer 1993, Lisitsin *et al.* 2007). Geologian tutkimuskeskus (GTK) on käyttänyt Yhdysvaltojen Geologian tutkimuskeskuksen (USGS) kehittämää kolmivaiheista arviointimenetelmää, jota on kehitetty vuodesta 1975 (Singer 1975, 1993, 2007, Singer ja Menzie 2010) ja jonka suosio on kasvanut vuosikymmenten aikana (mm. Cox ja Singer 1986, Root *et al.* 1992, Harris *et al.* 1993, Barton *et al.* 1995, Drew 1997, Rasilainen *et al.* 2010a, b, Singer ja Menzie 2010, Hammarstrom *et al.* 2013, Zientek *et al.* 2014).

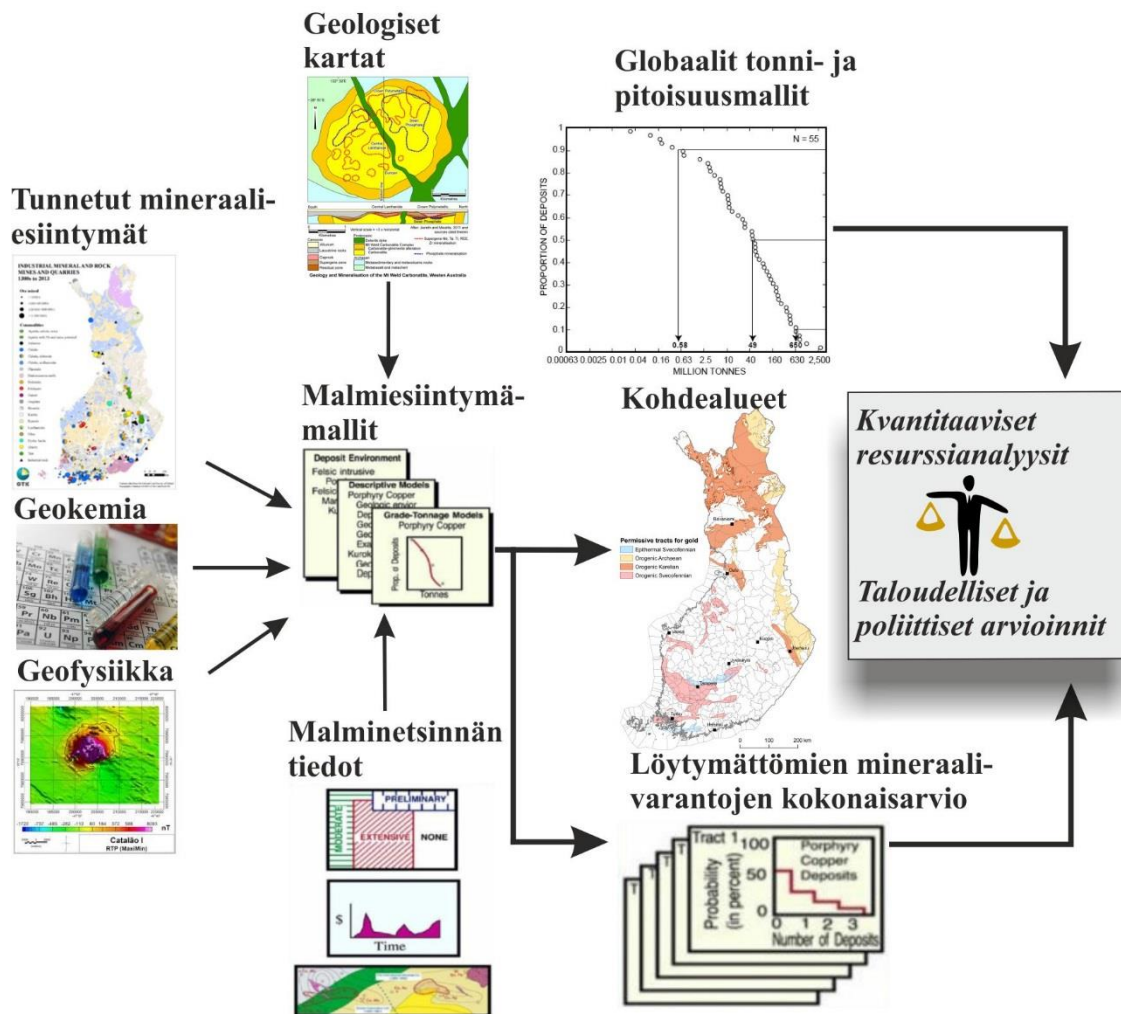
GTK:n kolmivaiheinen arviointihanke on katsottu soveltuvan hyvin Suomen kallioperän tuntemattomien esiintymien määrän ja mineraalivarantojen arviointiin (Rasilainen *et al.* 2010a, 2012, 2014, 2016, Eilu *et al.* 2015). Tässä työssä käytetään samaa menetelmää. Suomen metallien riittävydestä maankamarassa on esitetty useita arvioita, joissa metallien riittävyysarviot ovat kasvaneet vuosien varrella. Suomen malmipotentialia on saatettu vähätellä viime vuosikymmeninä, vaikka kolmivaiheisen arviointimenetelmän tulokset ovat viime vuosina antaneet rohkaisevia viitteitä löytymättömistä varannoista (Rasilainen *et al.* 2010a, 2012, 2014, 2016, Eilu *et al.* 2015).

Kolmivaiheinen arviointimenetelmä kostuu vaiheista (kuva 38):

- (1) kuvailevan mallin ja tonni- ja pitoisuusmallin muodostaminen halutulle malmityypille,
- (2) halutun malmityypin kohdealueiden rajaaminen sinne, missä geologia sallii esiintymän olemassa olon ja
- (3) tuntemattomien esiintymien lukumäärän arviointi kohdealueilla ja simulaatio Monte Carlo -menetelmällä.

Kvantitatiivisessa eli määrään perustuvassa menetelmässä käytetään tilastollisia malleja ja numeerisia arvoja päätelyssä. Arviointimenetelmä perustuu tilastojen analysointiin ja integroimiseen. Tilastotieteessä sillä voidaan tarkoittaa todennäköisyyslaskentaa ja kuvailevaa tilastotiedettä. Arviointimenetelmän etuna on monenlaisen geologisen datan käyttömahdollisuus (esim. geokemia, geofysiikka, malminetsintähistoria, tunnettujen esiintymien varannot ja malmiesiintymämallit). Yksi menetelmän eduista on erityisesti ”joustavuus”, jolla tarkoitetaan asiantuntijoiden subjektiivista asiantuntemusta arvioimisvaiheessa. Asiantuntijat punnitsevat kohdealueen geologista informaatiota ja malminetsintähistoriaa. Asiantuntijaryhmä koostuu usein tutkijoista ja geologeista yliopistoilta tai geologian tutkimuskeskuksista. Heillä tulee olla tarkka ja hyvä käsitys alueen geologiasta ja malmipotentialista, mikä tuo varmuutta subjektiivisen kokemuksen hyödyntämiseen arviointivaiheessa. He tekevät yhteisymmärryksessä arvion kohdealueen malmipotentialista ja varannoista (Singer 1993, 2007).

Suomessa GTK käyttää arviointiprojekteissaan GTK:n omia tutkijoita (kuva 38). Arviointiprojektissa käydään muutaman päivän aikana aivoriihi, jossa hyödynnetään menetelmää. Lopuksi saadaan tulos, joka voidaan toistaa uudestaan tarvittaessa. Kolmivaiheinen arviointimenetelmä tuottaa kvantitatiivista resurssitietoa löytymättömistä mineraalivarannoista jollakin kohdealueella. Arviointimenetelmän tulokset soveltuvat yhteiskunnalliseen käyttöön (ympäristö- ja aluesuunnittelu), eikä pelkästään malminetsinnän työkaluksi. Tuloksia voidaan hyödyntää maankäytön suunnittelussa, kun esimerkiksi haetaan alueita, jotka varataan luonnonvarojen hyödyntämiseen, luonnonsuojeluun tai matkailuun (Rasilainen *et al.* 2010a, 2012, 2014, 2016, Eilu *et al.* 2015).



Kuva 38. Kolmivaiheisen arviointimenetelmän rakenne. Suuri määrä geologista dataa muodostavat malmiesiintymämallit (Muokattu; Singer 1993, Hokka 2011).

9.2 Malmiesiintymämallit

Malmiesiintymämallit ovat perusta kolmivaiheiselle arviointimenetelmälle, koska niillä voidaan luokitella esiintymiä ja erottaa toisistaan mineraaliesiintymät, joilla saattaa olla taloudellista potentiaalia (*mineral deposit*) ja niissä joilla ei ole (*mineral occurrence*) (liite 3). Malmiesiintymämalleja ovat tonni- ja pitoisuusmallit, ekonomiset mallit, deskriptiiviset mallit, esiintymätiheysmallit ja kvantitatiiviset kuvailevat mallit (Singer ja Berger 2007). GTK:n arviointihanke käyttää vain tonni- ja pitoisuusmalleja sekä kuvailevia malleja, ja niitä käytetään myös tässä tutkielmassa. Tonni- ja pitoisuusmalliin valittavien esiintymien on oltava yhdenmukaisia kuvailevan mallin kriteerien kanssa. Tässä työssä ne ovat karbonatiittien ja peralkalikivien kuvailevat mallit. Kun arvioidaan löytymättömiä esiintymiä, myös niiden tonnien ja pitoisuuksien täytyy olla sopuosinnussa esiintymätyypin tonni- ja

pitoisuusmallin kanssa. Seuraavissa alaluvuissa käydään lyhyesti läpi nämä kaksi malmiesiintymämallia.

9.2.1 Kuvailevat mallit

Deskriptiivinen eli kuvaileva malli koostuu pelkästään geologisesta tiedosta yhdelle malmityypille. Tämän tutkielman malmityypeille luotiin kaksi erillistä kuvailevaa mallia (liitteet 4 ja 5). Kuvailevat mallit koostuvat kahdesta osasta. Ensimmäisessä osassa määritellään malmityypin synonyymi ja mainitaan tunnetut esiintymät. Tärkeimpänä on lyhyt yleiskuvaus geologisesta ympäristöstä, jossa mallin mukainen esiintymä voi sijaita. Geologinen kuvaus sisältää tietoa esimerkiksi isäntäkivistä, tektonisesta ympäristöstä ja mineralogiasta. Ensimmäinen osa kuvailevasta mallista on tärkein, koska jatkossa se määrittelee, missä löytymättömät mineraaliesiintymät mahdollisesti sijaitsevat kohdealueilla eli niiden esiintymäpotentiaali rajataan geologisen tiedon perusteella (Singer ja Berger 2007, Hokka 2011, Eilu *et al.* 2015).

Kuvailevan mallin toinen osa sisältää esiintymän kriittiset malmipiirteet, kuten malmimineralogian, tekstuurin, rakenteen, muuttumisen ja geofysikaaliset ominaisuudet. Kriittisten malmipiirteiden tarkoituksena on tunnistaa ja luokitella esiintymät kuuluvaksi mallin mukaiseen esiintymätyyppiin. Kohdealueiden tiedossa olevien esiintymien geologisen ympäristön piirteet voivat parhaimmassa tapauksessa auttaa uusien kohdealueiden rajauksessa, joilla ei ole ennestään viitteitä sen ao. malmityypistä (Singer ja Berger 2007, Hokka 2011, Eilu *et al.* 2015).

9.2.2 Tonni- ja pitoisuusmallit

Tonni- ja pitoisuusmalleja on kahdenlaisia; malleja jotka keskittyvät näytteisiin tai blokkeihin esiintymässä ja malleja, jotka keskittyvät tonnien ja pitoisuuksien keskiarvoihin esiintymässä. Ensimmäinen malli on tarkoitettu malmivarantojen käyttöön. Toinen malli on tarkoitettu tuntemattomien löytymättömien esiintymien arviointiin ja vertailuun (Singer 2007).

Tonni- ja pitoisuusmalliin valitaan esiintymät kuvailevan mallin perusteella. Tonni- ja pitoisuusmalli koostuu tunnettujen esiintymien pitoisuuksien keskiarvoista ja malmin kokonaistonnimäärästä. Esiintymän kokonaistonnimäärän lasketaan nykyiset varannot (+varat) sekä louhitut tonnimäärät mahdollisimman pienellä cut-off -pitoisuudella. Cut-off-

pitoisuudet vaihtelevat eri malmityyppien ja metallien välillä (Singer 1993, Singer ja Menzie 2010).

Tonni- ja pitoisuusmallit esitetään graafisesti tonnien ja pitoisuuksien mediaaneina kumulatiivisina frekvenssijakaumadiagrammeina (Cox ja Singer 1986, Bliss 1992, Singer 2007). Jokainen piste edustaa yhtä esiintymää kumulatiivisessa frekvenssijakaumassa ja niiden pitäisi muodostaa yhtenäinen pistejono eli populaatio. Suosituksen mukaan malliin pitäisi sisällyttää vähintään 20 tunnettua esiintymää. Vaaka-akselilla (x-akseli) esitetään tonnit (Mt) tai pitoisuudet (p- % tai ppm) ja pystyakselilla (y-akseli) esitetään esiintymien kumulatiivinen osuus prosentteina. Jakauman vinouden vähentämiseksi pitoisuudet ja tonnimäärät voidaan muuttaa logaritmiseen asteikkoon (Singer 2007). Tärkeää olisi käyttää samaa näytteenottoyksikkökriteeriä (alue) kaikille esiintymille tässä mallissa. Tässä huomioidaan ns. spatiaalinen näytteenottoyksikkö (välimatka), eli mikä on minimimatka kahden erilliseksi laskettavan esiintymän välillä (Singer 1993, 2007). Jos 500 m on minimivälimatka kahden esiintymän välillä, niin niiden tiedot yhdistetään ollessaan minimivälimatkan sisällä. Yleisin virhe mallia muodostettaessa on yhdistää siihen jostain esiintymästä vanhat louhintamäärät ja toisesta nykyiset tuotantomäärät. Mallista tulee silloin vääristynyt.

Tonni- ja pitoisuusmalliin ei valita huonosti tunnettuja mineraaliesiintymiä (*mineral occurrence*), koska tieto ei sisällä koko esiintymää ja tällaiset kohteet ovat enimmäkseen pieniä. Jos nämä pienet mineraaliesiintymät otettaisiin mukaan malliin, mediaaniarvo laskisi. Mallin tärkein tehtävä on arvioida tuntemattomien esiintymien määrä, mikä vääristyisi otettaessa mukaan myös huonosti tunnetut, osittain tutkitut mineraaliesiintymät (Singer 2007).

Kvantitatiivisessa mineraalivarantoarvioinnissa tonni- ja pitoisuusmallit ovat hyviä työkaluja esiintymien luokittelussa ja samanlaisessa geologissa ympäristössä olevien kohdealueiden löytymättömien esiintymien arvioimisessa (Singer 1993, Singer ja Menzie 2010, Eilu *et al.* 2015). Tonni- ja pitoisuusmallien eräs tärkeä tehtävä on tuntemattomien esiintymien lukumäärän ja mineraalivarantoarvioiden muuttaminen ymmärrettäväksi ekonomieille, insinööreille ja sijoittajille. Mallit antavat myös tietoa kohdealueen malmipotentialista ja edesauttavat malminetsinnän suunnittelua (Singer 2007).

9.2.3 Tonni- ja pitoisuusmallien virheet

Tonni- ja pitoisuusmallit ovat herkkiä virheille. Malleja tehtäessä onkin otettava huomioon monia virhelähteitä ja yksityiskohtia, joilla on merkitystä. Malleissa voi olla virheitä, mutta mallien toistettavuus on yksi etu. Luotettava malli perustuu haluttuun malmityyppiin, johon esiintymä kuuluu varmasti, ja luotettavasti raportoituun varantoarvioon. Malminetsintä on aina riskien ottamista ja niiden tunnistamista taloudellisessa kontekstissa (Singer ja Kouda 1999). Seuraavassa on listattu muutamia tonni- ja pitoisuusmallien virheitä (Chung *et al.* 1992, Singer 1993, Grunsky 1995, Hokka 2011).

1. *Esiintymät*. Liian pienet esiintymät ovat epätaloudellisia. Niitä ei saa ottaa mukaan malliin.
2. *Esiintymät*. Lähellä maanpintaa olevat suuret esiintymät löydetään ennen kuin syvemmillä kallioperässä olevat esiintymät. Mallissa suurien esiintymien tonnit helposti ylikorostuvat frekvenssijakaumassa pienten esiintymien kustannuksella.
3. *Esiintymät*. Yhden esiintymän ja kokonaisen malmivyöhykkeen varantoarvioiden yhdistäminen vääristävät suuresti mallia. Tonni- ja pitoisuusmallin mukaisten esiintymien tiedot tulee aina koskea yksittäistä esiintymää, joka täyttää myös spatiaalisäännön rajoitukset.
4. *Geologia*. Välillä on haastavaa tietää geologinen ympäristö, jossa malmityyppi sijaitsee ja on sopusoinnussa kuvailevan mallin kanssa. Esiintymän geologisen ympäristön on oltava malmimallin geofysikaalisen, kemiallisen ja geologisen tiedon kanssa yhdenmukainen.
5. *Geologia*. Esiintymien geologista tietoa on oltava riittävästi, koska tieto helpottaa esiintymän valitsemista täyttäen kuvailevan mallin kriteerit. Huonosti tutkitun esiintymän tai ristiriitaisen malmityypin valitseminen voivat lisätä virheiden määrää tonni- ja pitoisuusmallissa.

6. *Tiedot.* Tietokannat ja julkaisut voivat aina sisältää virheitä tonni- ja pitoisuustiedoissa. Yksittäisen esiintymän tieto voi olla väärääkin. Pisteiden ja pilkun merkitys on myös tärkeä huomioida varantotiedoissa.
7. *Tiedot.* Luotettava tieto käsittää kokonaisvarantoarvion, eikä se saa olla puutteellinen tai vaillinainen. Resurssikoodin mukainen raportti on aina luotettavampi lähde varantoarviolle kuin lehdistötiedote tai jokin esiintymätietokanta.
8. *Tilastot.* Esiintymät ilmoitetaan yksittäisinä pisteinä, jotka eivät saisi olla ryppäissä frekvenssijakaumadiagrammissa.
9. *Tilastot.* Keskihajontaa suurempi arvo yli 1,0 voi viitata virheeseen tonneissa frekvenssijakaumadiagrammissa.
10. *Tilastot.* Aina ei välttämättä saada täydellistä tilastollista frekvenssijakaumaa, mikä voi johtua yhdistetyistä varantoarvioista, jossa on vaihtelevasti eritelty ja yhdistetty yksittäisiä esiintymiä.
11. *Tilastot.* Tonneilla ja pitoisuuksilla voi olla merkittävä korrelaatio. Suurin osa esiintymistä ei korreloi tonnien ja pitoisuuksien osalta. Malliin tulisi ottaa vain esiintymiä, joissa korrelaatio on heikko.
12. *Tilastot.* Tonni- ja pitoisuusdata eivät ole log-normaalisia (\log_{10}).

9.3 Kohdealueet (permissive tracts)

Kohdealue on pinta-ala, jossa geologinen ympäristö mahdollistaa tietyn malmityyppien esiintymän olemassaolon kilometrin syvyyteen. Kohdealueet eivät kuitenkaan takaa sitä, että alueilta olisi löydettävissä uusia, aiemmin tuntemattomia esiintymiä. Kohdealueet määräytyvät kuvailevan mallin perusteella. Alueet rajataan kallioperä- ja muun geotiedon perusteella. Uuden malminetsintätiedon avulla voidaan tarkentaa kohdealueiden rajausta (Singer 1993, 2007).

9.4 Tuntemattomien esiintymien lukumäärän arvioiminen

Kolmas vaihe arviointimenetelmässä on kaikista haastavin tehtävä, jossa arvioidaan tuntemattomien esiintymien todennäköisiä määriä kohdealueella. Tuntemattomien esiintymien määrä perustuu kuvailevan mallin mukaiseen esiintymätyyppiin. Asiantuntijaryhmä muodostaa yhteisymmärryksessä arvion kohdealueen tuntemattomien esiintymien lukumäärästä. Tuntemattomien esiintymien tonni- ja pitoisuusjakauma on oltava yhdenmukainen malmityypin tonni- ja pitoisuusmallista saatujen tilastollisten tulosten kanssa. Singerin (1993) mukaan noin puolet arvioiduista tuntemattomista esiintymistä tulisi olla suurempia kuin tonni- ja pitoisuusmallista saatujen mediaaniarvojen (50 fraktiili) tulokset. Arvioiduista tuntemattomista esiintymistä suurimmat noin 10 % tulisi olla suurempia kuin mallin 90 fraktiilin tonni- ja pitoisuustulokset, mikäli alueella arvioidaan olevan vähintään 10 tuntematonta esiintymää. Jos alueelle arvioidaan vain yksi tuntematon esiintymä, katsotaan sen olevan lähellä t-p-mallin mediaaniarvoja sekä kooltaan että pitoisuuksiltaan.

Löydetyiksi esiintymiksi määritellään kaikki, jotka ovat hyvin tutkittuja ja määriteltyjä varannoiltaan. Mitään yleistä, tarkkaa ohjetta tuntemattomien esiintymien lukumäärän arvioimiseen ei ole olemassa. Arviointi perustuu maalaisjärkeen ja vuosien geologiseen kokemukseen malmiesiintymistä sekä tonni- ja pitoisuusmalleista (Singer 1993, 2007, Singer ja Menzie 2010).

9.5 Tietojen järjestäminen ja tilastolliset menetelmät

Karbonatiitti- ja alkalikiviesiintymille luotiin Excel-taulukko ”Globaali karbonatiittien ja alkalikivien tietokanta 2016”. Taulukossa on perustietoa esiintymistä, tärkeimpinä tonnit, pitoisuudet ja lähteet. Aluksi taulukossa oli yhteensä 400 esiintymän tiedot, jotka sisältivät tietoa karbonatiitti-, peralkalikivi-, IOCG-, Kiiruna-tyyppi-, karsi- ja pegmatiitti-isäntäisistä REE- ja P-malmityypeistä. Tutkielma rajattiin kuitenkin sisältämään karbonatiitti- ja peralkaliesiintymiä (240 kpl). Liitteeseen 2 on koottu se, mitä kaikkea perustietoa esiintymistä kerättiin.

Taulukossa on viisi taulua, jotka ovat ”Kaikki esiintymät”, ”Karbonatiitit”, ”Peralkalikivet”, ”Epävarmat tapaukset” ja ”Kommentteja ja värikoodit”. Karbonatiitit- ja peralkalikivet -

taulukot sisältävät eniten tietoa, niissä on esimerkiksi useampia sarakkeita tonniarvoille. Epävarmat tapaukset -taulukossa ovat tiedoiltaan epäselvät esiintymät, joiden esiintymätyyppi tai varantotiedot ovat epäselviä. Kommentteja ja värikoodit -taulukko selittää muutamia taulukkoihin liittyviä teknisiä yksityiskohtia.

Tutkimusaineiston määrälliset muuttujat; tonnit ja pitoisuudet vietiin havaintomatriisina SPSS Statistics -ohjelmaan (IBM 2010), jossa aineistoa analysoitiin, tehtiin graafisia esityksiä ja laskettiin tilastollisia tunnuslukuja. Varianssianalyysillä saatiin selville kahden tai useamman alueen tilastolliset erot. Aineistolle laskettiin regressioanalyysit, jonka avulla tutkitaan yhden tai useamman selittävän muuttujan vaikutusta selitettävään muuttujaan (Karjalainen 2010). Aineistolle tehtiin Kolmogorov-Smirnov- (K-S-testi) ja Shapiro-Wilk-testit (S-W-testi) sekä laskettiin z-arvo aineiston log-normaalijakauman varmentamiseksi. Graafisesti normaalijakauman apuna käytettiin kvantiilikuviota eli Q-Q-plottia (quantile-quantile plot), missä aineisto sijoittui nousevan qq-viivan läheisyyteen. K-S- ja S-W-testien tuottamat arvot pitäisivät olla: $p > 0,05$ ja z välillä -1,96 ja 1,96. Yleisesti Shapiro-Wilk-testiä pidetään parempana kuin Kolmogorov-Smirnov-testiä, erityisesti kun arvoja on vähän eli tässä tapauksessa P-pitoisuus arvoja. Molempia testejä käytetään siitä huolimatta tässä työssä. Aineiston tonneille ja pitoisuuksille tehtiin korrelaatioanalyysi eli Pearsonin korrelaatio, joka kuvaa vähintään kahden muuttujan lineaarisen riippuvuuden voimakkuutta.

Tilastotieteessä p-arvoa käytetään todennäköisyytenä nolla- ja vastahypoteesien testaamiseen. Nollahypoteesi ($H_0: \mu_x = \mu_y$) tarkoittaa tässä tutkielmassa sitä, että esiintymien tonnien (x) ja pitoisuuksien (y) tai eri alueiden välillä ei ole tilastollisesti merkitsevästi eroja ($p > 0,05$). Vastahypoteesi ($H_1: \mu_x \neq \mu_y$) tarkoittaa, että muuttujien välillä on tilastollisesti merkitsevästi eroja ($p < 0,05$). Tilastollisesti erittäin merkitsevä tulos voi tarkoittaa yleistajunnalla jotain yllättävää tai virhettä. Pieni p-arvo viittaa siihen, että keskiarvojen välillä on merkitsevä ero (taulukko 20) (Helenius 1989, Karjalainen 2010).

Taulukko 20. Yleisimmät p-arvot todennäköisyyksille (Karjalainen 2010).

p-arvo	Merkitsevyys
>0,05	Ei tilastollisesti merkitsevä
<0,05	Tilastollisesti melkein merkitsevä
<0,01	Tilastollisesti merkitsevä
<0,001	Tilastollisesti erittäin merkitsevä

10 TULOKSET

10.1 Yleistä

Tutkimusaineiston esiintymien muuttujia analysoitiin SPSS Statistics -ohjelmalla. Yhteensä tutkimukseen valittiin 74 esiintymää (liitteet 6a, b) täyttäen karbonatiittien ja peralkalikivien kuvailevien mallien kriteerit (liitteet 4 ja 5). Karbonatiitteja on tutkimusaineistossa yhteensä 38, joista 33 on mielenkiintoisia REE:n ja P:n suhteen. Peralkalikiviesiintymiä on tutkimusaineistossa yhteensä 36 kpl, joista 36 kpl on mielenkiintoisia REE:n ja P:n suhteen. Sama esiintymää voi olla mielenkiintoinen REE:n ja P:n suhteen. Tässä tutkielmassa käytetään jatkossa selkeyden vuoksi harvinaisia maametalleja sisältävien karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymien tilalla REE-karbonatiitti- ja REE-peralkalikiivi -nimityksiä, kun tarkoitetaan REE-esiintymiä. Samoin käytetään P-karbonatiitti- ja P-peralkalikiivi -nimityksiä, kun tarkoitetaan fosforiesiintymiä.

Fennoskandiassa on kolme REE-karbonatiittiesiintymää ja seitsemän P-karbonatiittiesiintymää, joista Suomessa on neljä P-karbonatiittiesiintymää. Fennoskandiassa on globaalisti monia REE-peralkalikiviesiintymiä (17) ja globaalisti ainoat hyvin tunnetut P-peralkalikiviesiintymät, joissa on fosforimalmia. Fennoskandian REE-peralkaliesiintymiä on riittävästi, mutta P-peralkaliesiintymiä on vähän. Esiintymistä saatiin aikaiseksi vertailutuloksia, paitsi Fennoskandian REE-karbonatiiteista ei voitu muodostaa tonni- ja pitoisuusmallia, koska hyvin tutkittuja esiintymiä on vain kolme. Fennoskandian tonni- ja pitoisuusmalli karbonatiitti-isäntäisille REE-esiintymille tehtiin Fennoskandian ulkopuolisista REE-karbonatiittiesiintymistä.

Tutkimusaineiston esiintymille tehtiin jakauman normaalisuuden testit (Shapiro-Wilk- ja Kolmogor-Smirnov-testit) sekä laskettiin z-arvot, joiden avulla voitiin päätellä, noudattavatko ne log-normaalijakaumaa vai poikkeavatko ne log-normaalista jakaumasta merkittävästi. Tonni- ja pitoisuusaineisto muutettiin logaritmiseen asteikkoon (\log_{10}), jotta vinous poistui ja aineistoja pystyttiin vertailemaan tilastollisesti paremmin keskenään. Fosforipitoisuuksille ei olisi välttämättä tarvinnut laskea \log_{10} -arvoja, koska pitoisuusvaihtelut eivät olleet suuria. Geometrinen keskiarvo kuvaa log-normaalijakaumaa paremmin kuin aritmeettista keskiarvoa. Tilastollisesti Fennoskandian ja globaalin aineiston tonnit ja pitoisuudet noudattavat

vaihtelevasti log-normaalijakaumaa (taulukot 21, 22, 23, 24, 25, 26, kuvat 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 ja 54).

10.2 Fennoskandian aineiston tulokset

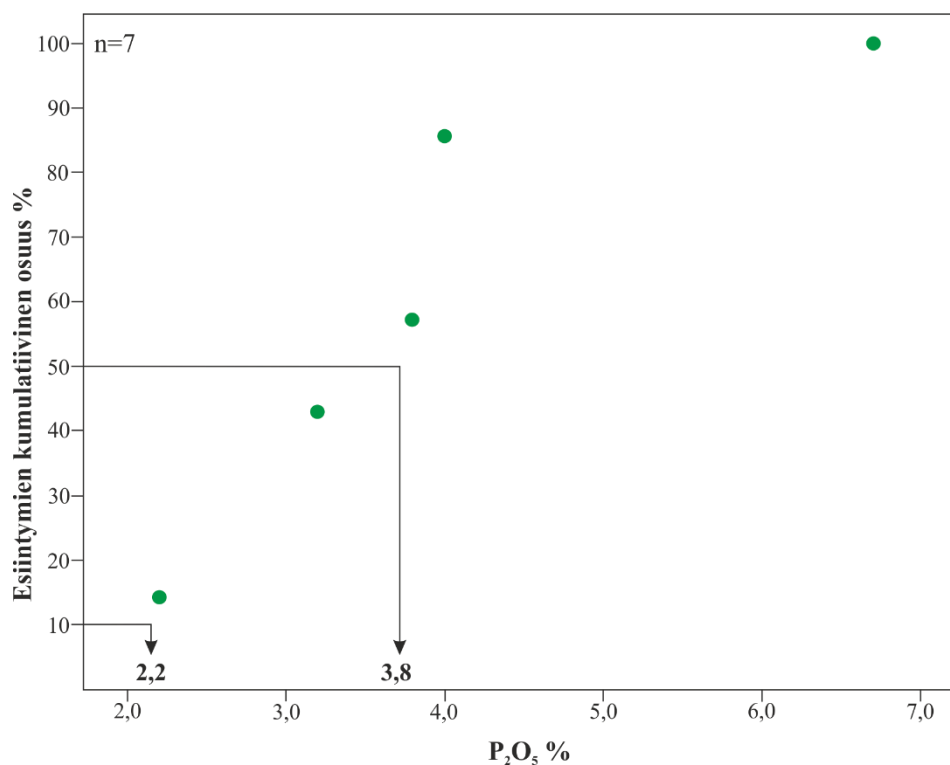
Aineiston tonnit ja pitoisuudet muutettiin kolmen malmityypin osalta logaritmiseen asteikkoon (\log_{10}). Fennoskandian hyvin tunnettujen karbonaattien ja peralkalikiviesiintymien aineistolle laskettiin pitoisuuksien ja tonnien tilastolliset tunnusluvut (taulukot 21, 22, 25, kuvat 39, 40, 41, 42, 49, 50 ja 51). Fennoskandian P-karbonaattiesiintymiä oli seitsemän ja REE-karbonaattiteja oli kolme. Fennoskandian REE-karbonaattiesiintymille ei voitu luoda omaa t-p-mallia, koska mallissa pitää olla vähintään 20 esiintymää. Fennoskandian P-peralkalikiviesiintymiä oli kymmenen ja REE-peralkalikiviesiintymiä oli 17. Fennoskandian aineiston esiintymille ei luotu graafista kvantiilikuviota (Q-Q-plot) log-normaalijakauman havainnollisuuden vuoksi, koska aineisto ei ole yhtä kattava kuin globaali aineisto. Esiintymille laskettiin geometriset keskiarvot ja tehtiin log-normaaliset K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatio.

10.2.1 Karbonaattit

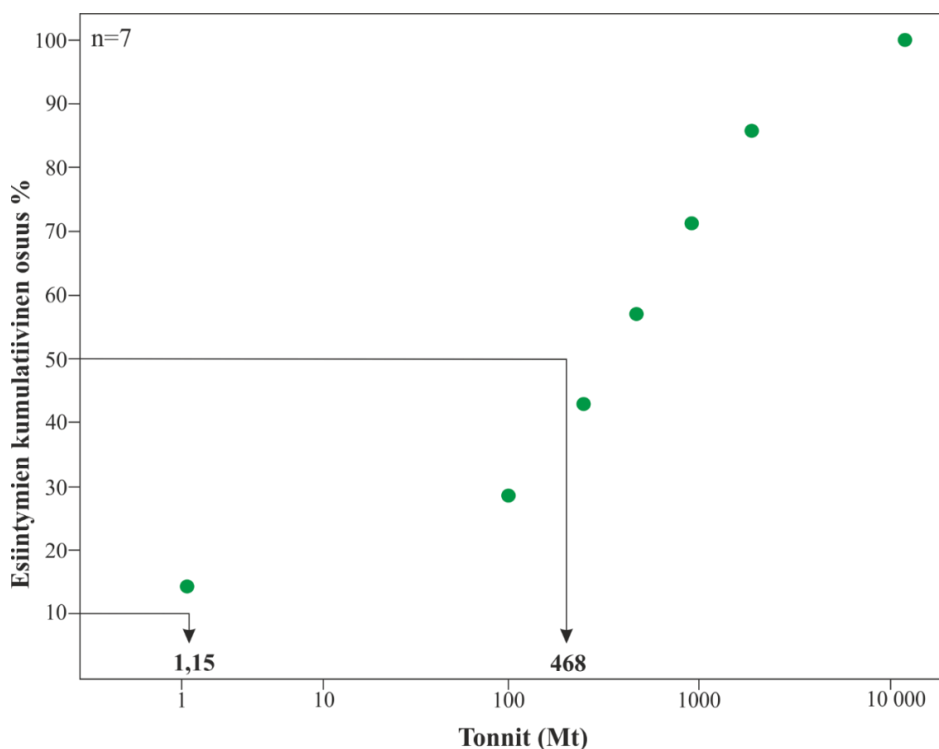
Fennoskandian tutkimusaineiston P-karbonaattiesiintymille laskettiin P-pitoisuuksien ja tonnien tilastolliset tunnusluvut (taulukko 18). Aineiston tonnit ja pitoisuudet ovat positiivisesti eli oikealle vinoja. Pitoisuuspopulaatio ei muodostu selkeistä osapopulaatioista, mutta tonnipopulaatiossa on yksi yhtenäinen osapopulaatio. Tonnit ja pitoisuudet noudattavat onnistuneesti log-normaalijakaumaa (taulukko 21, kuvat 39 ja 40). Fennoskandian esiintymille ei tehty kvantiilikuviota (Q-Q-plot), mutta globaaleille aineistolle se tehtiin isomman aineiston vuoksi. Fennoskandian aineisto on todella niukka ($n=7$), kun vähintään 20 esiintymää katsotaan minimiksi tonni- ja pitoisuusmalleissa. Tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään.

Taulukko 21. Fennoskandian P- karbonaattiin tilastolliset tunnusluvut. *=K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatiokerroin on laskettu log-normaalille arvoille.

Tilastolliset tunnusluvut	P ₂ O ₅ %	Tonnit Mt
Lukumäärä (n)	n=7	n=7
Geometrinen keskiarvo	3,6	310
Mediaani	3,8	468
Keskihajonta	1,4	4356
Pienin	2,2	1,15
Suurin	6,7	12 000
Vinous	1,481	2,530
z-arvo	0,56	-1,45
Huipukkuus	3,412	6,506
10. prosenttipiste	2,2	1,15
50. prosenttipiste	3,8	468
90. prosenttipiste		
Kolmogorov-Smirnov	0,321 (p=0,029)	0,389 (p=0,002)
Kolmogorov-Smirnov*	0,260 (p=0,167)	0,205 (p=0,200)
Shapiro-Wilk	0,851 (p=0,124)	0,578 (p=0,000)
Shapiro-Wilk*	0,928 (p=0,534)	0,924 (p=0,500)
Pearsonin korrelaatio*	0,393 (p=0,383)	
Summa		15 613



Kuva 39. Fennoskandian P-karbonaattiin keskimääräinen P-pitoisuus kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



Kuva 40. Fennoskandian P-karbonaattien keskimääräiset tonnit kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.

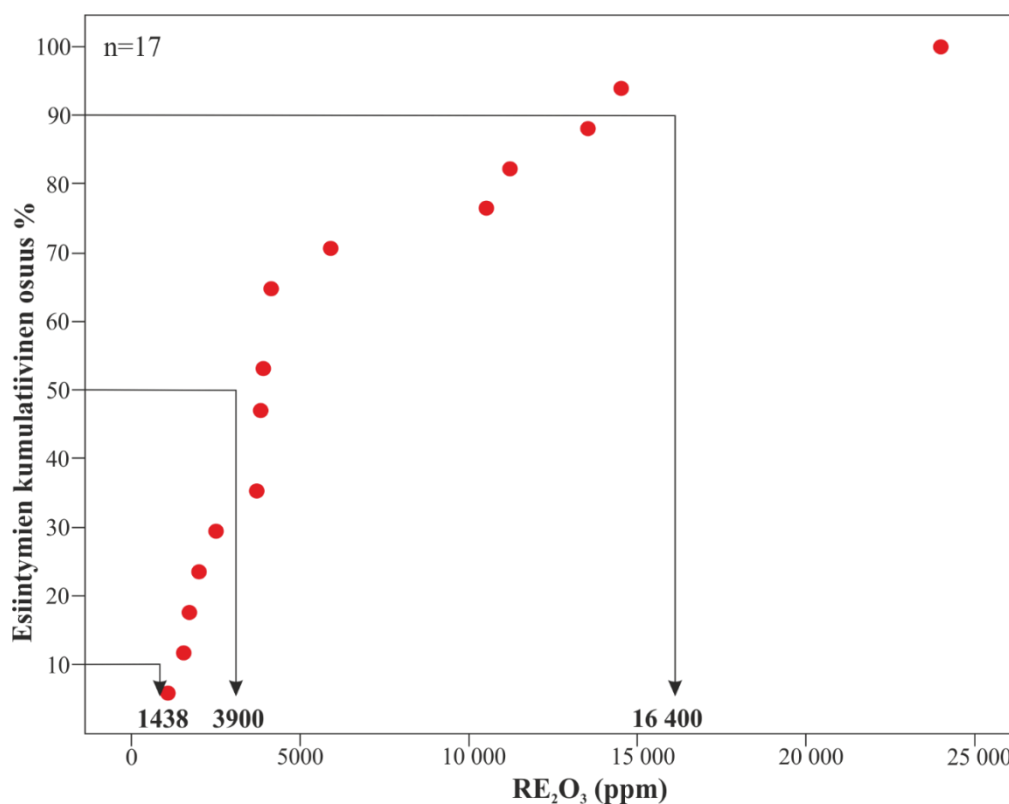
10.2.2 Silikaattiset alkalikivet

Fennoskandian tutkimusaineiston P-peralkalikiviesiintymille laskettiin tonnien ja P-pitoisuuksien tilastolliset tunnusluvut (taulukko 25). Fennoskandian P-peralkalikiivaineistoa tarkastellaan globaalien aineiston tulokset -otsikon alla (luku 10.3.2), koska globaalisti Fennoskandian esiintymät ovat samalla maailman ainoat hyvin tunnetut P-peralkalikivet. Aineisto noudattaa log-normaalijakaumaa tonnien puolesta, mutta pitoisuudet eivät noudata sitä (taulukko 25, kuvat 49, 50 ja 51).

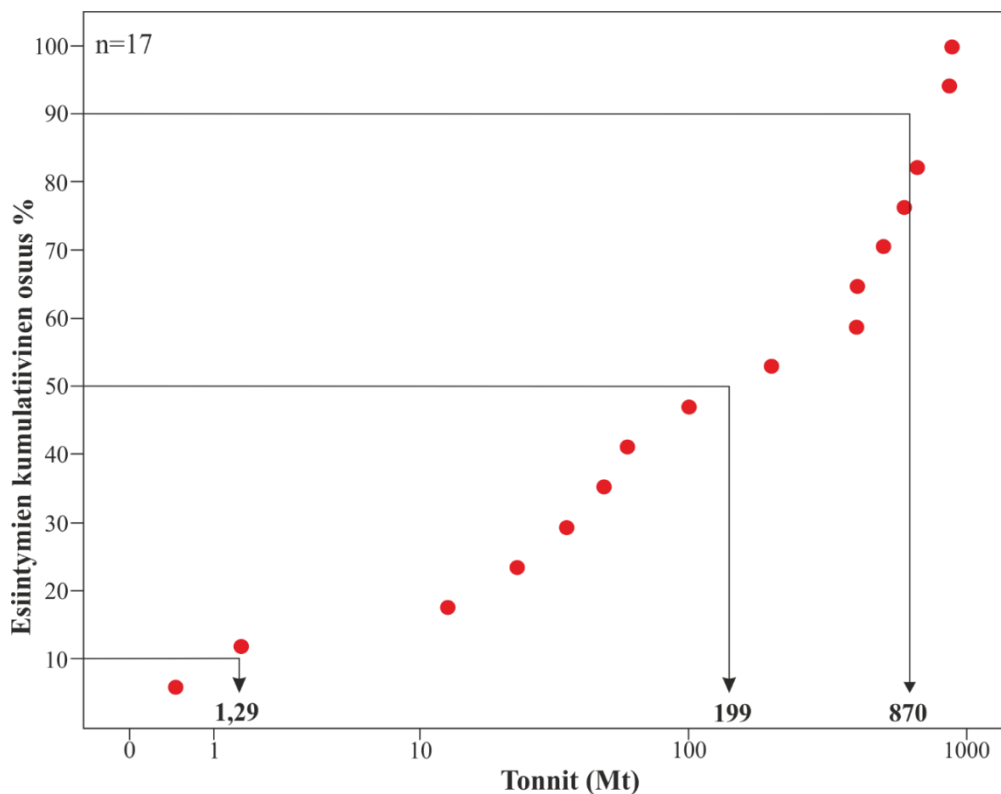
Fennoskandian tutkimusaineiston REE-peralkaliville laskettiin tilastolliset REE-pitoisuuksien ja tonnien tunnusluvut (taulukko 22). Aineiston tonnit ja pitoisuudet ovat positiivisesti eli oikealle vinoja. Pitoisuuspopulaatio muodostaa vähintään viisi hajanaista osapopulaatiota ja tonnipopulaatiot neljä osapopulaatiota. Aineisto noudattaa log-normaalijakaumaa REE-pitoisuuksien osalta, mutta tonnit eivät ole log-normaalisti jakautuneita (taulukko 22, kuvat 41 ja 42). Aineiston määrä on vain kohtalainen (n=17), kun sillä vähintään 20 esiintymää katsotaan minimiksi tonni- ja pitoisuusmalleissa. Tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään.

Taulukko 22. Fennoskandian REE-peralkalikivien tilastolliset tunnusluvut. *=K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatiokerroin on laskettu log-normaalisille arvoille.

Tilastolliset tunnusluvut	RE ₂ O ₃ ppm	Tonnit Mt
Lukumäärä (n)	n=17	n=17
Geometrinen keskiarvo	4559	99
Mediaani	3900	199
Keskihajonta	6184	337
Pienin	1070	0,46
Suurin	24 000	877
Vinous	1,674	0,566
Huipukkuus	2,713	-1,287
z-arvo	-0,50	-2,08
10. prosenttipiste	1438	1,29
50. prosenttipiste	3900	199
90. prosenttipiste	16 400	870
Kolmogorov-Smirnov	0,303 (p=0,001)	0,226 (p=0,021)
Kolmogorov-Smirnov*	0,195 (p=0,084)	0,202 (p=0,064)
Shapiro-Wilk	0,788 (p=0,001)	0,838 (p=0,007)
Shapiro-Wilk*	0,955 (p=0,537)	0,864 (p=0,018)
Pearsonin korrelaatio*	-0,232 (p=0,370)	
Summa		5663



Kuva 41. Fennoskandian REE-peralkalikivien keskimääräinen REE-pitoisuus kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



Kuva 42. Fennoskandian REE-peralkalikivien keskimääräiset tonnit kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.

10.3 Globaalin aineiston tulokset

Globaalin aineiston tonnit ja pitoisuudet muutettiin karbonaattien ja peralkalikivien osalta logaritmiseen asteikkoon (\log_{10}). Globaaleille karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymien aineistolle laskettiin pitoisuuksien ja tonnien tilastolliset tunnusluvut (taulukot 23, 24, 25, 26, kuvat 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 ja 54). P-karbonaattiteja oli 15 ja REE-karbonaattiteja 33. P-peralkalikiviä oli 10 ja REE-peralkalikiviä 36. Globaalin aineiston esiintymille luotiin poikkeuksellisesti graafinen kvantiilikuvio (Q-Q-plot) log-normaalijakauman havainnollisuuden vuoksi. Ryhmille laskettiin geometriset keskiarvot ja log-normaaliset K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatio.

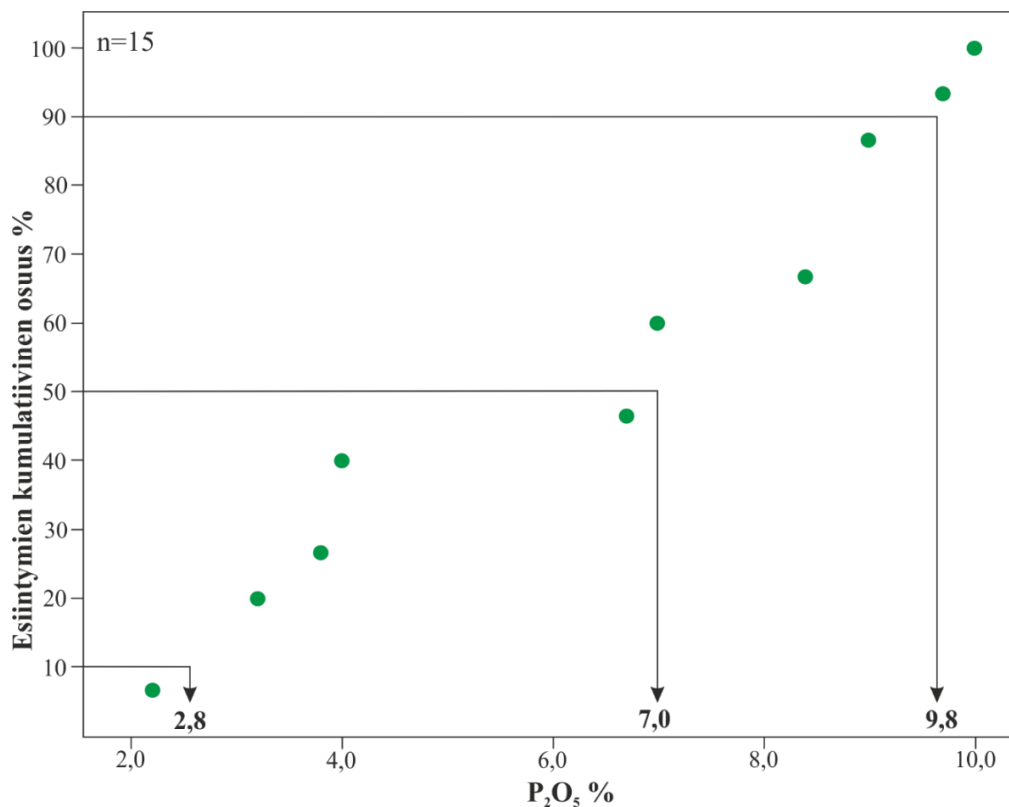
10.3.1 Karbonaatiitit

Koko tutkimusaineiston P-karbonaateille sisältäen myös Fennoskandian esiintymät, laskettiin P-pitoisuuksien ja tonnien tilastolliset tunnusluvut (taulukko 23). Aineiston tonnit ja pitoisuudet ovat negatiivisesti eli vasemmalle vinoja. Pitoisuuspopulaatiosta voidaan havaita kolme hajanaista osapopulaatiota. Tonnipopulaatiosta voidaan havaita kolme osapopulaatiota, joista kaksi on huomattavasti pienempiä kuin suuremman arvon osapopulaatio. Aineisto

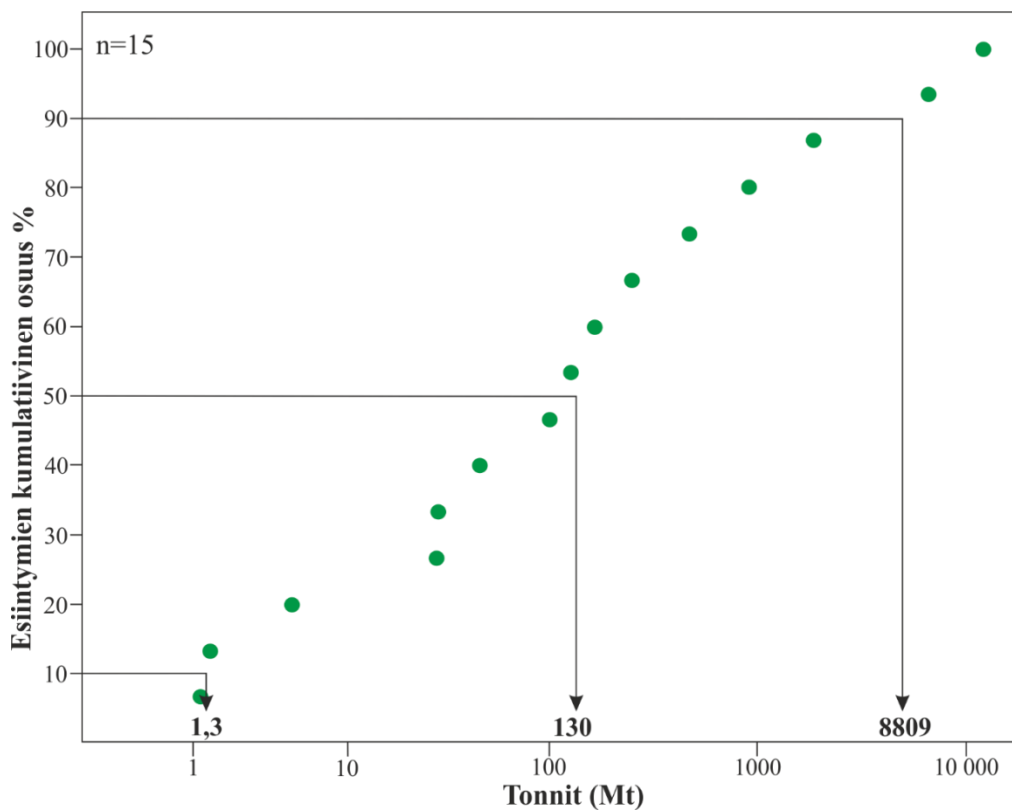
noudattaa log-normaalijakaumaa tonnien puolesta, mutta pitoisuudet eivät noudata sitä aivan yhtä hyvin (taulukko 23, kuvat 43, 44 ja 45). Myös graafisesti tonnit noudattavat log-normaalijakaumaa, mutta pitoisuudet eivät yhtä hyvin. Aineiston lukumäärä on kohtalainen, kun vähintään 20 esiintymää katsotaan minimiksi tonni- ja pitoisuusmalleissa. Tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään.

Taulukko 23. Koko aineiston P-karbonaattiin tilastolliset tunnusluvut. *=K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatiokerroin on laskettu log-normaalisille arvoille.

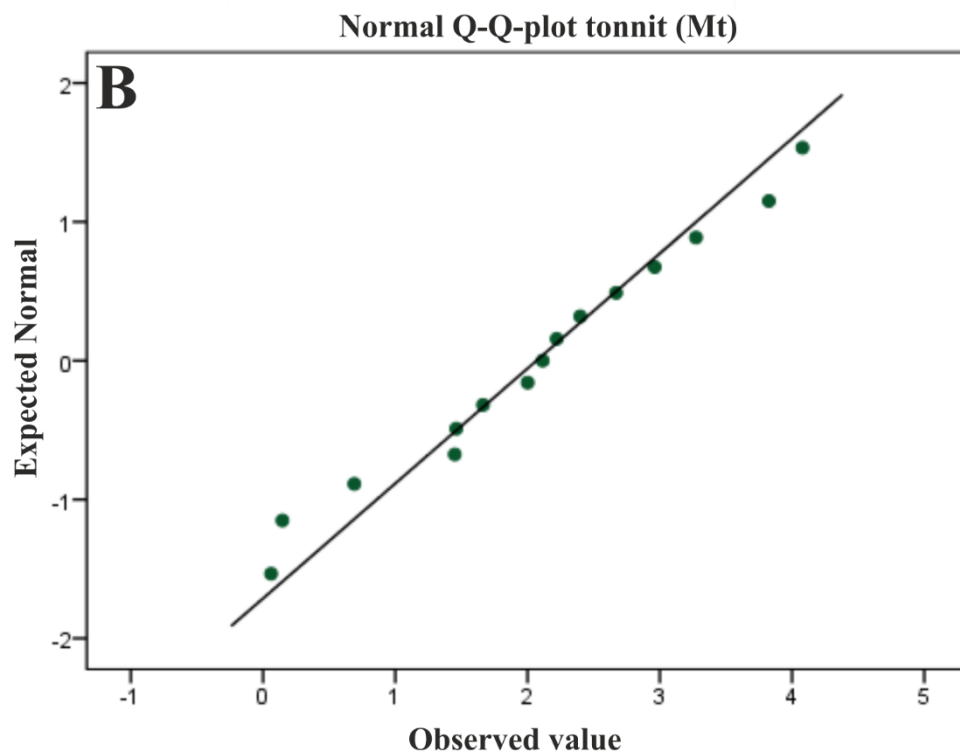
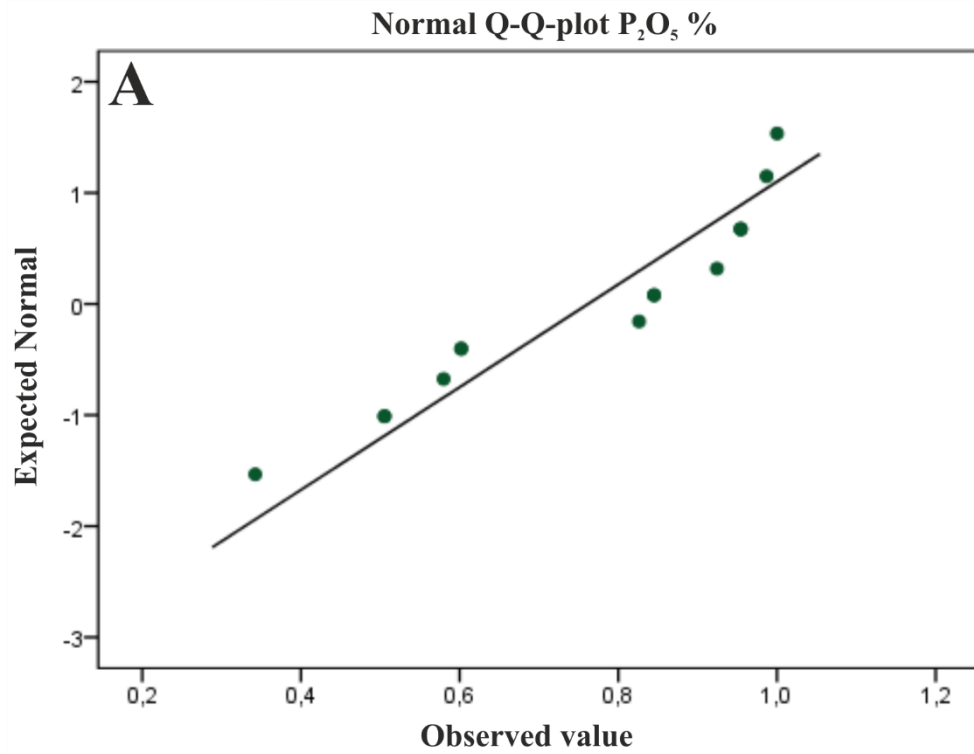
Tilastolliset tunnusluvut	P ₂ O ₅ %	Tonnit Mt
Lukumäärä (n)	n=15	n=15
Geometrisen keskiarvo	5,7	116
Mediaani	7,0	130
Keskihajonta	2,7	3370
Pienin	2,2	1,4
Suurin	10,0	12 000
Vinous	-0,18	2,71
z-arvo	-1,00	-0,16
Huipukkuus	-1,68	7,18
10. prosenttipiste	2,8	1,3
50. prosenttipiste	7,0	130
90. prosenttipiste	9,8	8809
Kolmogorov-Smirnov	0,211 (p=0,072)	0,370 (p=0,000)
Kolmogorov-Smirnov*	0,217 (p=0,056)	0,105 (p=0,200)
Shapiro-Wilk	0,887 (p=0,061)	0,521 (p=0,000)
Shapiro-Wilk*	0,876 (p=0,041)	0,971 (p=0,868)
Pearsonin korrelaatio*	-0,275 (p=0,321)	
Summa		22 701



Kuva 43. Koko aineiston P-karbonaattiin keskimääräinen P-pitoisuus kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



Kuva 44. Koko aineiston P-karbonaattiin keskimääräiset tonnit kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.

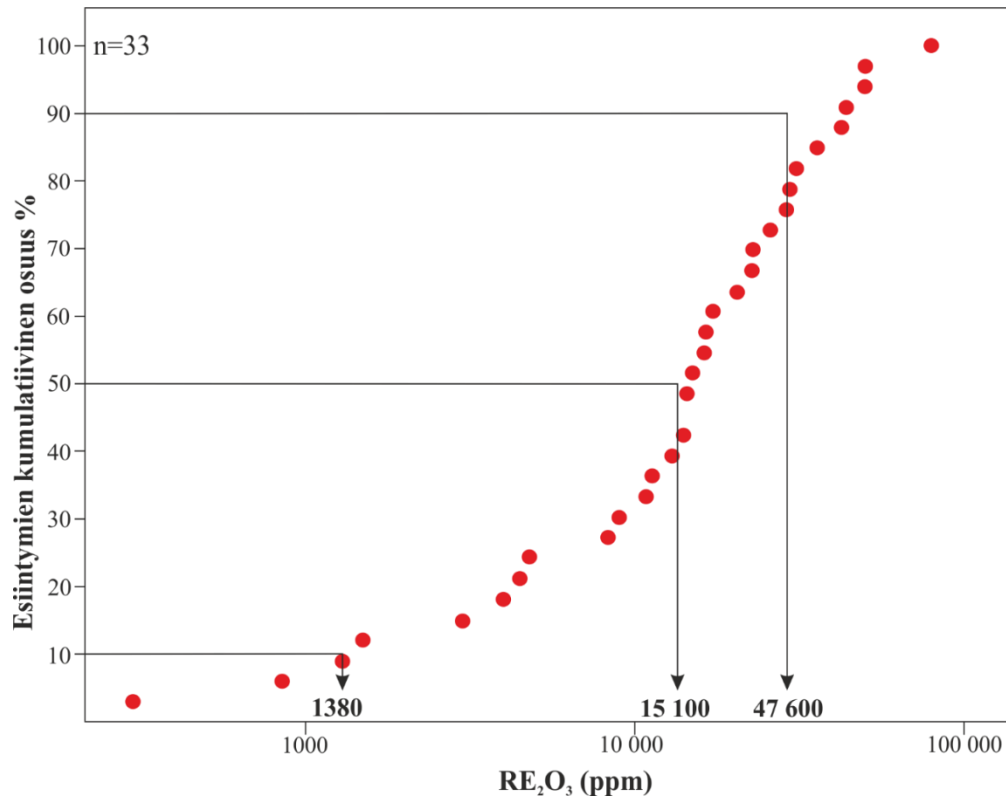


Kuva 45. Kvantiilikuviot P-karbonaattiista. A) Pitoisuudet. B) Tonnit.

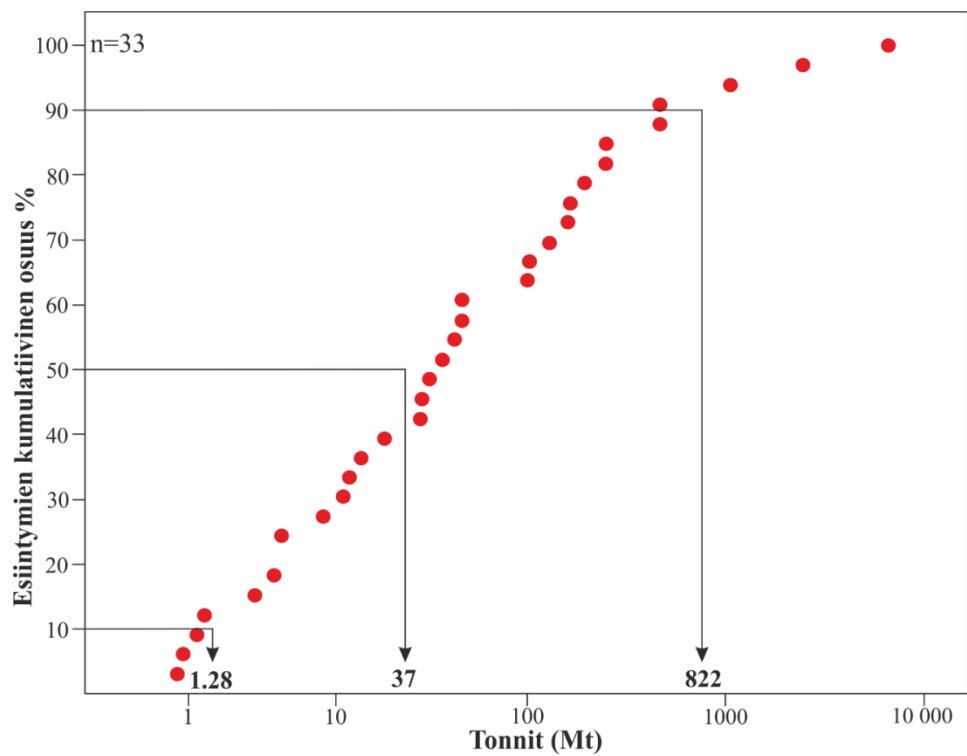
Koko tutkimusaineiston REE-karbonaateille sisältäen myös Fennoskandian esiintymät, laskettiin REE-pitoisuuksien ja tonniin tilastolliset tunnusluvut (taulukko 24). Aineiston tonnit ja pitoisuudet ovat positiivisesti eli oikealle vinoja. Pitoisuuspopulaatiosta voidaan havaita neljä osapopulaatiota ja tonnipopulaatiosta vähintään viisi osapopulaatiota. Aineisto noudattaa log-normaalijakaumaa tonniin puolesta, mutta pitoisuudet eivät noudata sitä aivan yhtä hyvin (taulukko 24, kuvat 46, 47 ja 48). Myös graafisesti tonnit noudattavat log-normaalijakaumaa, mutta pitoisuudet eivät oikeastaan noudata log-normaalijakaumaa. Aineiston määrä on riittävä tilastolliseen analysointiin. Tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään ($p=0,059$), joskin p -arvo on lähellä tilastollisesti merkitsevää raja-arvoa ($p<0,05$).

Taulukko 24. Koko aineiston REE-karbonaattien tilastolliset tunnusluvut. *=K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatiokerroin on laskettu log-normaalisille arvoille.

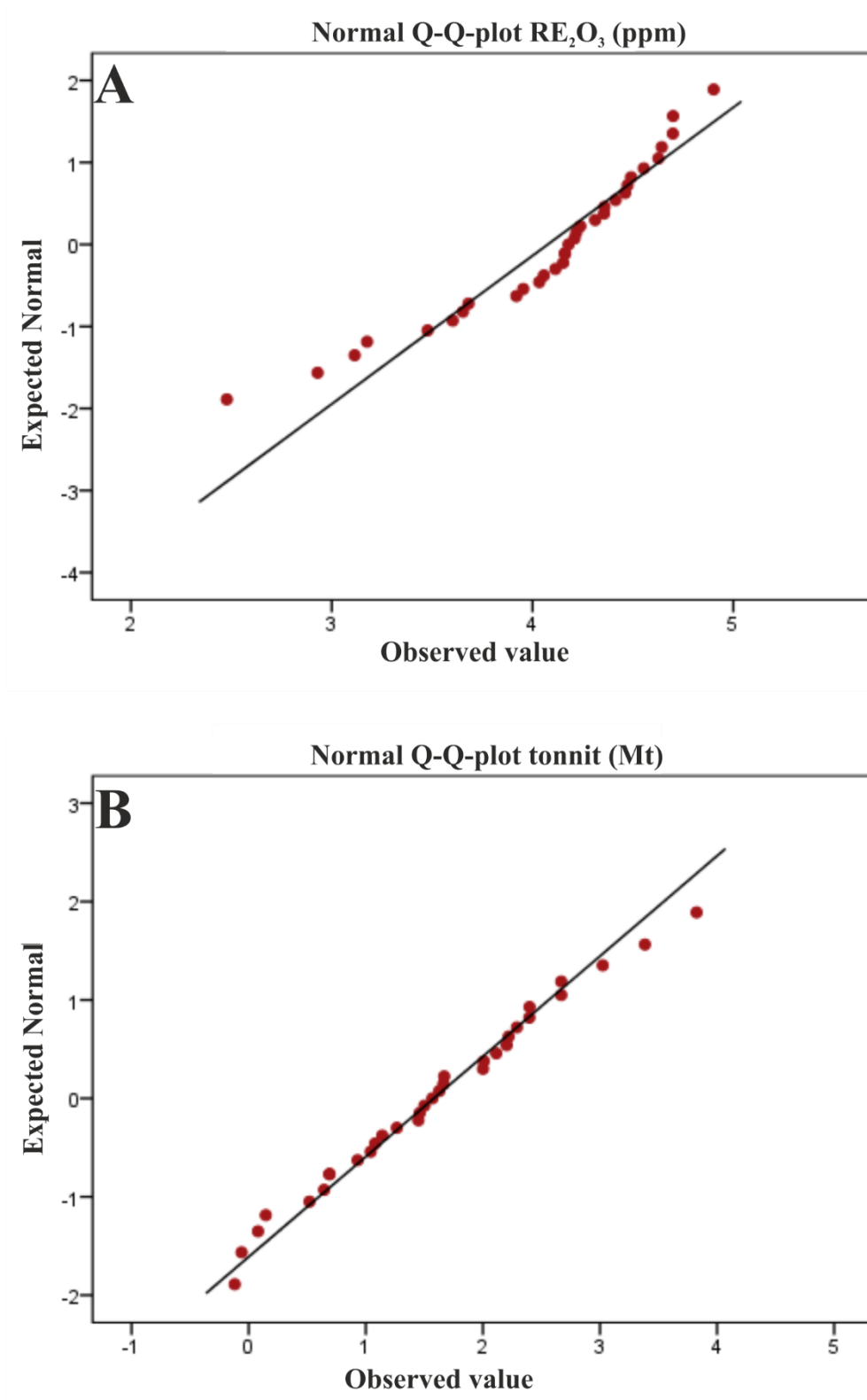
Tilastolliset tunnusluvut	RE ₂ O ₃ ppm	Tonnit Mt
Lukumäärä (n)	n=33	n=33
Geometrinen keskiarvo	11 920	38
Mediaani	15 100	37
Keskihajonta	17 796	1217
Pienin	300	0,76
Suurin	79800	6682
Vinous	1,457	4,745
z-arvo	-2,80	0,44
Huipukkuus	2,634	23,992
10. prosenttipiste	1380	1,28
50. prosenttipiste	15 100	37
90. prosenttipiste	47 600	822
Kolmogorov-Smirnov	0,169 ($p=0,017$)	0,393 ($p=0,000$)
Kolmogorov-Smirnov*	0,167 ($p=0,021$)	0,071 (0,200)
Shapiro-Wilk	0,875 ($p=0,001$)	0,341 ($p=0,000$)
Shapiro-Wilk*	0,911 ($p=0,010$)	0,983 ($p=0,870$)
Pearsonin korrelaatio*	-0,332 ($p=0,059$)	
Summa		12 797



Kuva 46. Koko aineiston REE-karbonaattien keskimääräinen REE-pitoisuus kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



Kuva 47. Koko aineiston REE-karbonaattien keskimääräiset tonnit kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



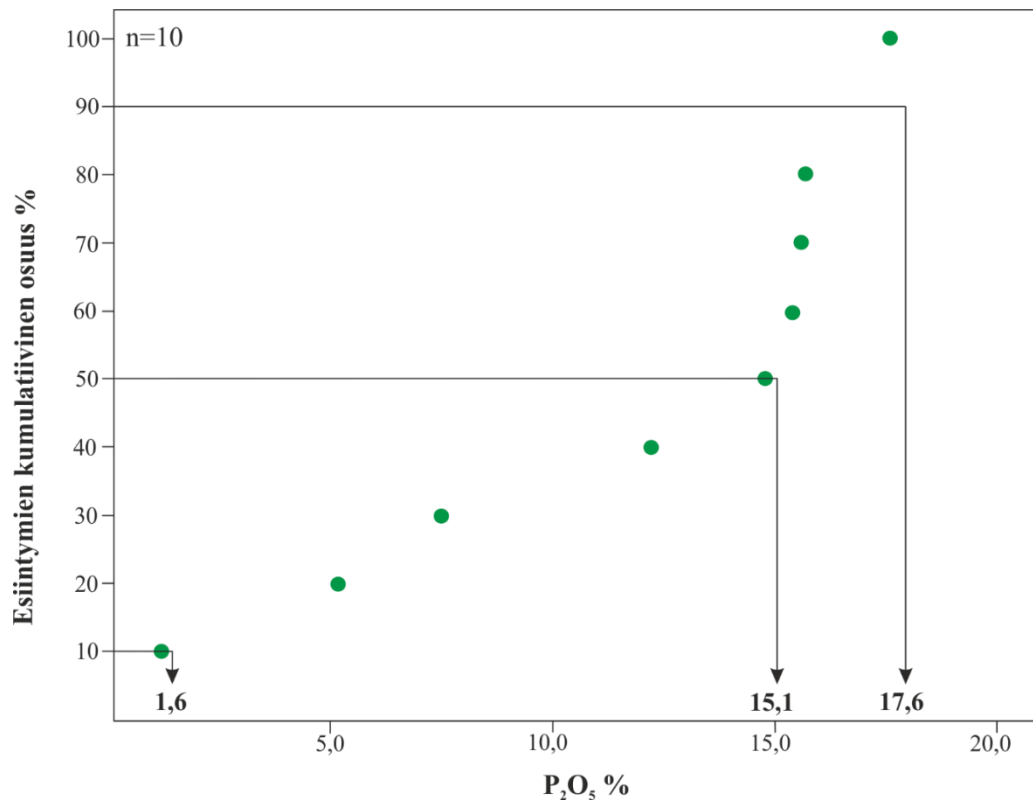
Kuva 48. Kvantiilikuviot koko aineiston REE-karbonaattiista. **A)** Pitoisuudet. **B)** Tonnit.

10.3.2 Silikaattiset alkalikivet

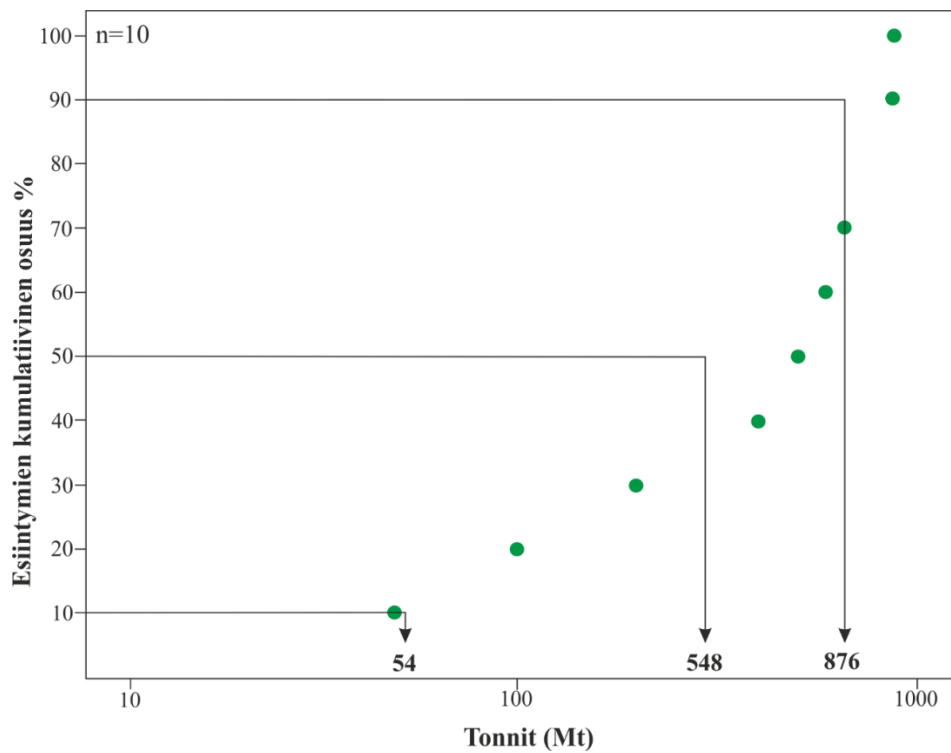
Koko tutkimusaineiston P-peralkalikiville laskettiin P-pitoisuuksien ja tonniin tilastolliset tunnusluvut (taulukko 25). Aineiston tonnit ja pitoisuudet ovat negatiivisesti eli vasemmalle vinoja. Pitoisuuspopulaatiosta voidaan havaita kaksi osapopulaatiota, joista korkeamman arvon osapopulaatio on suurin. Tonnipopulaatiosta voidaan havaita kolme osapopulaatiota. Aineisto noudattaa log-normaalijakaumaa tonniin puolesta, mutta pitoisuudet eivät noudata sitä (taulukko 25, kuvat 49, 50 ja 51). Myöskään graafisesti tonnit ja pitoisuudet eivät noudata ollenkaan hyvännäköistä log-normaalijakaumaa. Aineiston määrä on niukka, mikä tekee vertailusta epävarmaa. Tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään.

Taulukko 25. Koko aineiston P-peralkalikivien tilastolliset tunnusluvut. *= K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatiokerroin on laskettu log-normaalisille arvoille.

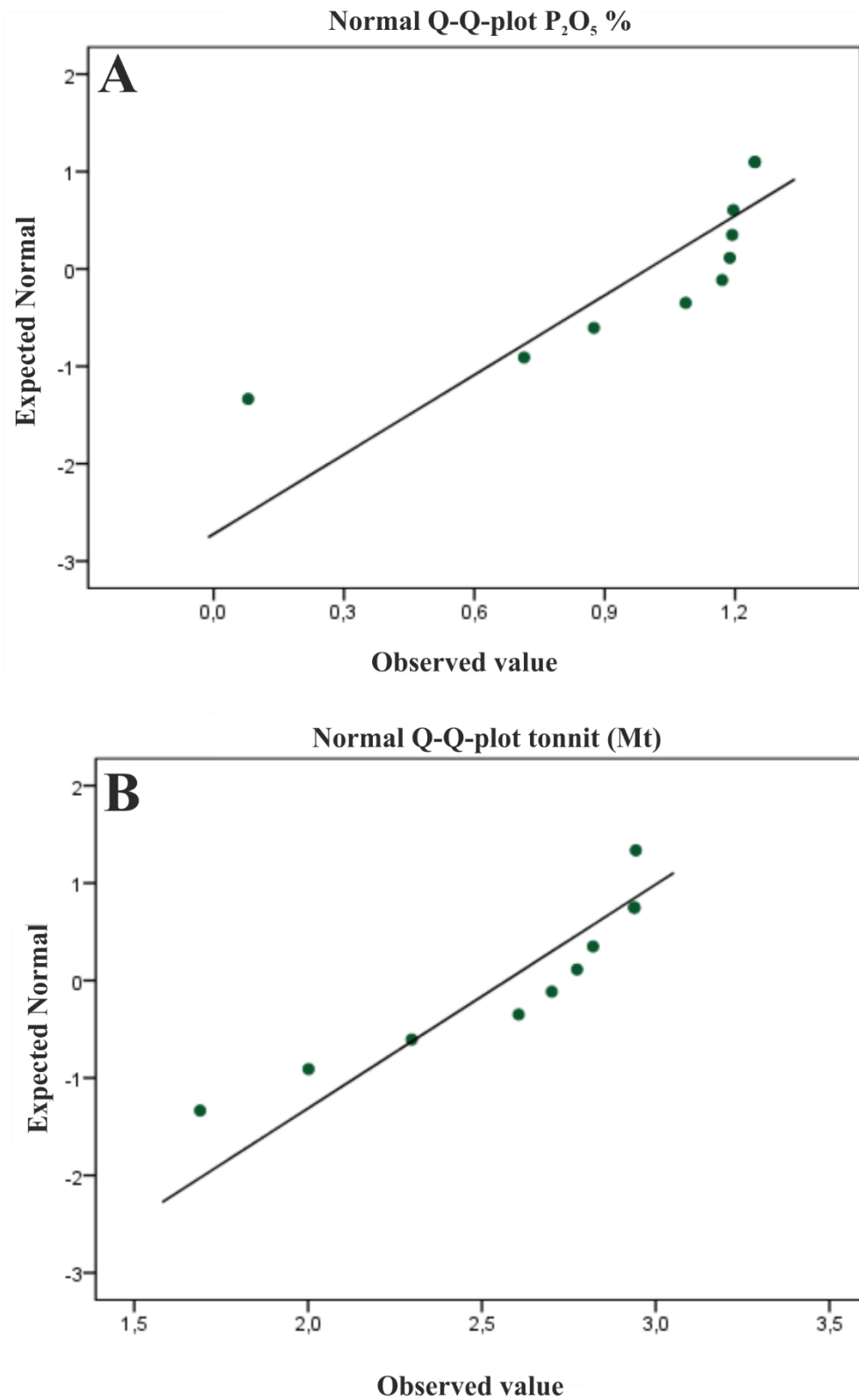
Tilastolliset tunnusluvut	P ₂ O ₅ ppm	Tonnit Mt
Lukumäärä (n)	n=10	n=10
Geometrinen keskiarvo	9,9	372
Mediaani	15,1	548
Keskiahajonta	5,7	318
Pienin	1,2	48,9
Suurin	17,6	877
Vinous	-1,056	-0,253
Huipukkuus	-0,152	-1,455
z-arvo	-3,05	-1,74
10. prosenttipiste	1,6	54
50. prosenttipiste	15,1	548
90. prosenttipiste	17,6	876
Kolmogorov-Smirnov	0,271 (p=0,036)	0,169 (p=0,200)
Kolmogorov-Smirnov*	0,294 (p=0,015)	0,232 (p=0,136)
Shapiro-Wilk	0,845 (p=0,051)	0,903 (p=0,238)
Shapiro-Wilk*	0,708 (p=0,001)	0,836 (p=0,039)
Pearsonin korrelaatio	0,143 (p=0,693)	
Summa		5122



Kuva 49. Koko aineiston P-peralkalikivien keskimääräinen P-pitoisuus kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



Kuva 50. Koko aineiston P-peralkalikivien keskimääräiset tonnit kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.

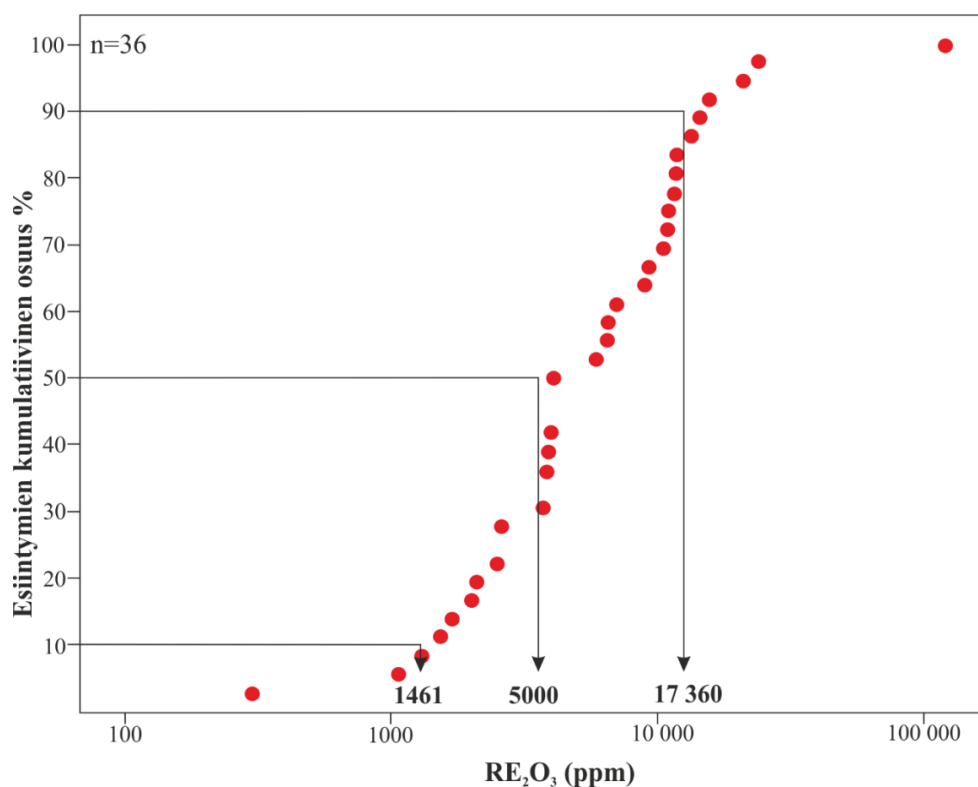


Kuva 51. Kvantiilikuviot koko aineiston P-peralkalikivistä. **A)** Pitoisuudet. **B)** Tonnit.

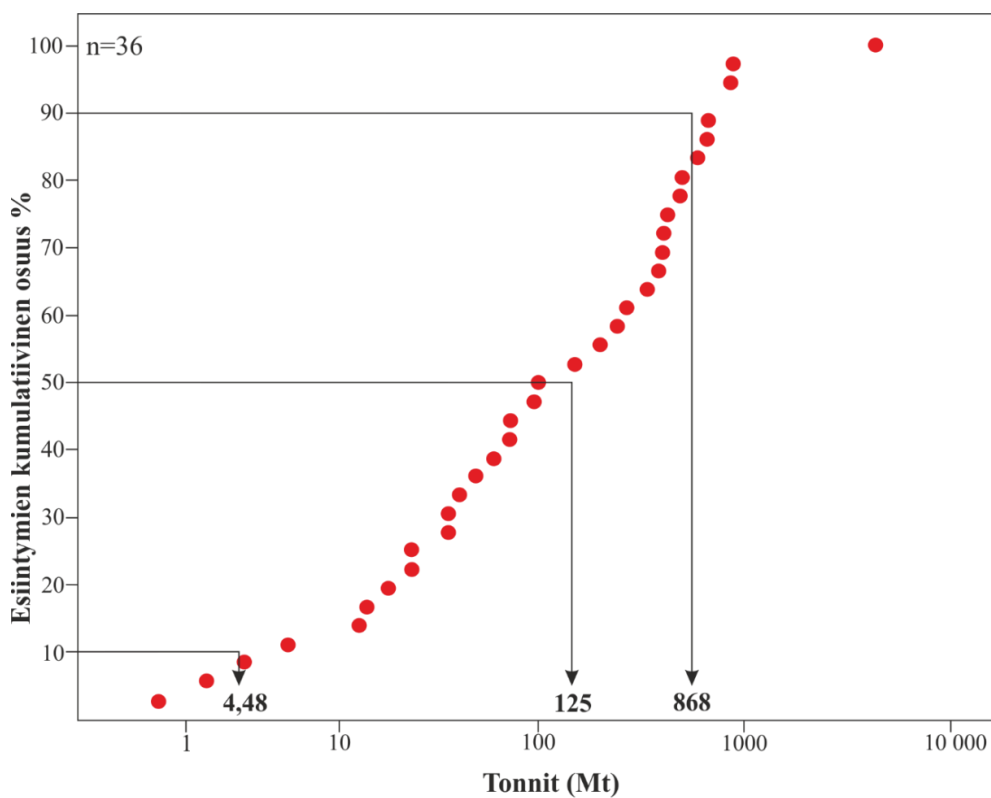
Koko tutkimusaineiston REE-peralkalikiville, sisältäen myös Fennoskandian esiintymät, laskettiin REE-pitoisuuksien ja tonniin tilastolliset tunnusluvut (taulukko 26). Aineiston tonnit ja pitoisuudet ovat positiivisesti eli oikealle vinoja. Pitoisuuspopulaatiosta voidaan havaita kolme osapopulaatiota. Tonnipopulaatiosta voidaan havaita kolme osapopulaatiota, joista suurimpien arvojen osapopulaatio on yhtenäisin. Aineistot noudattavat onnistuneesti log-normaalijakaumaa molempien osalta (taulukko 26, kuvat 52, 53 ja 54). Myös graafisesti molemmat noudattavat log-normaalijakaumaa. Aineiston määrä on kattava. Tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään.

Taulukko 26. Koko aineiston REE-peralkalikivien tilastolliset tunnusluvut. *= K-S- ja S-W-testit sekä Pearsonin korrelaatiokerroin on laskettu log-normaalisille arvoille.

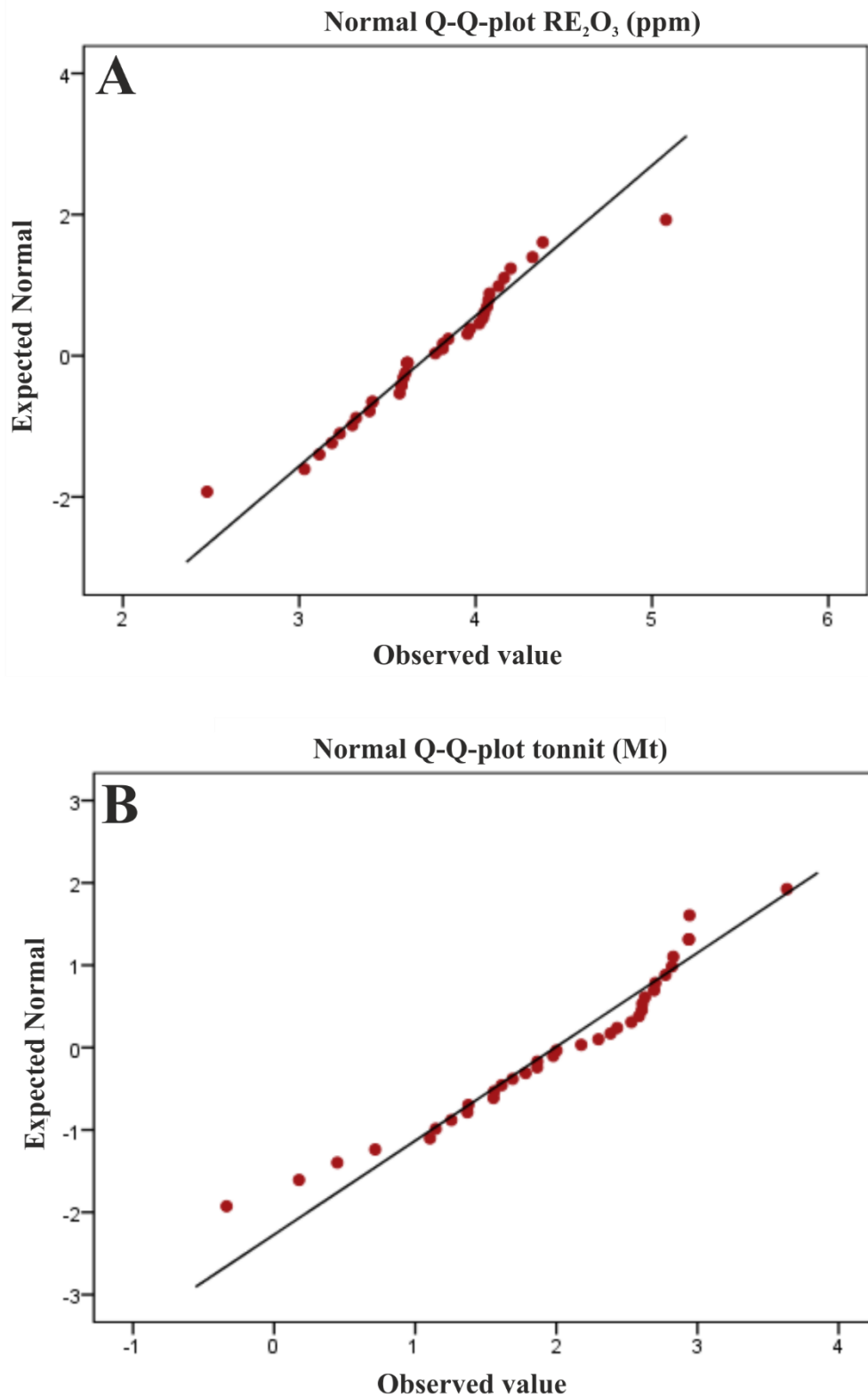
Tilastolliset tunnusluvut	RE ₂ O ₃ ppm	Tonnit Mt
Lukumäärä (n)	n=36	n=36
Geometrinen keskiarvo	5415	97
Mediaani	5000	125
Keskihajonta	19 655	729
Pienin	300	0,46
Suurin	120 000	4300
Vinous	5,244	4,727
z-arvo	0,17	1,84
Huipukkuus	29,683	25,483
10. prosenttipiste	1461	4,48
50. prosenttipiste	5000	125
90. prosenttipiste	17 360	868
Kolmogorov-Smirnov	0,306 (p=0,000)	0,306 (p=0,000)
Kolmogorov-Smirnov*	0,102 (p=0,200)	0,120 (p=200)
Shapiro-Wilk	0,391 (p=0,000)	0,464 (p=0,000)
Shapiro-Wilk*	0,970 (p=0,417)	0,950 (p=0,108)
Pearsonin korrelaatio*	-0,103 (p=0,549)	
Summa		13 321



Kuva 52. Koko aineiston REE-peralkalikivien keskimääräinen REE-pitoisuus kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



Kuva 53. Koko aineiston REE-peralkalikivien keskimääräiset tonnit kumulatiivisessa frekvenssijakaumadiagrammissa.



Kuva 54. Kvantiilikuviot koko aineiston REE-peralkalikivistä. **A)** Pitoisuudet. **B)** Tonnit.

11 TULOSTEN TARKASTELU

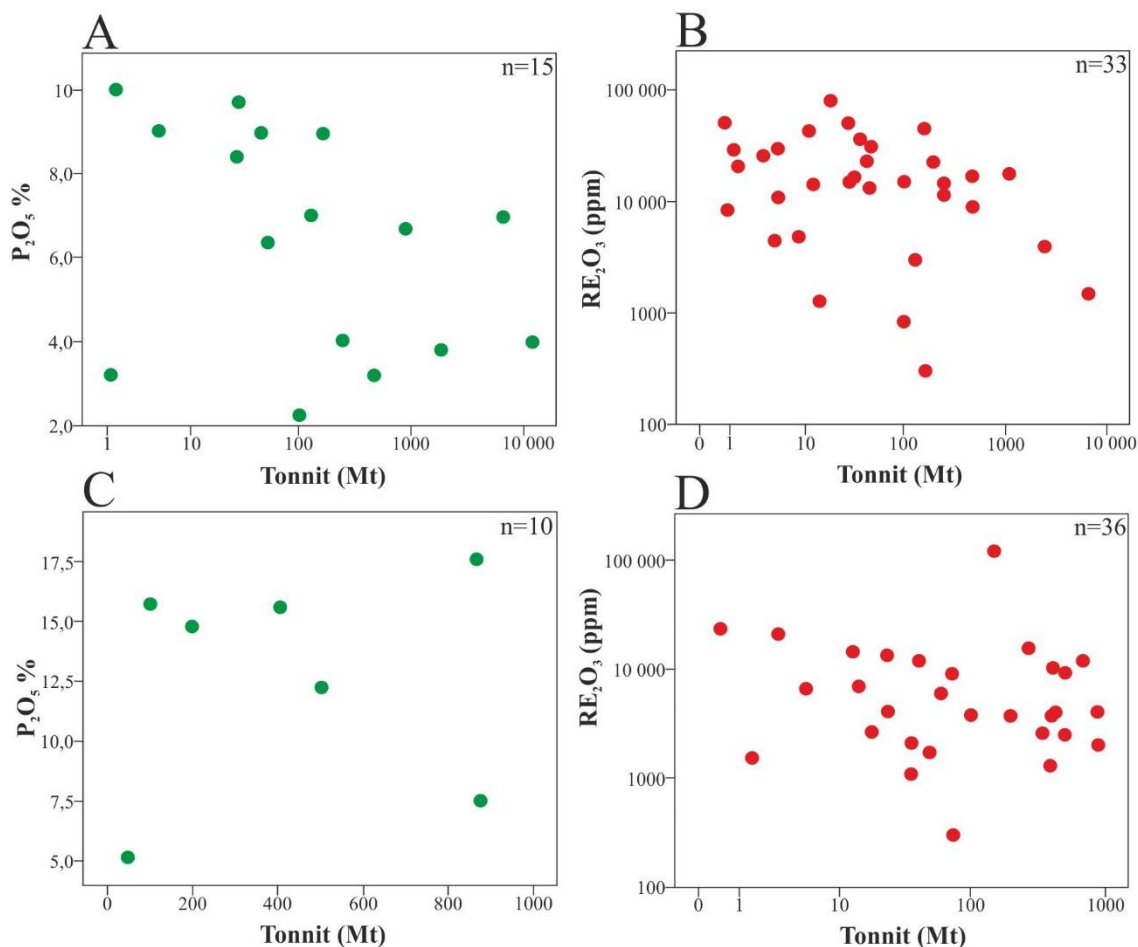
11.1 Tutkimusaineiston vertailu

Karbonatiittien ja peralkalikivien aineistosta pystyttiin tekemään tilastoja tonneista, pitoisuuksista, i'istä ja alueellisesta sijoittumisesta, joita verrattiin tilastollisesti keskenään. Koko aineiston karbonatiittien ja peralkalikivien määrä oli riittävämpi kuin Fennoskandian aineiston. Fennoskandian aineisto oli yleisesti pieni määrältään, eikä karbonatiittien ja peralkalikivien määrä ylittänyt suositeltua 20 esiintymän vähimmäismäärää tonni- ja pitoisuusmallin muodostamiseksi. Fennoskandian REE-karbonaateista ei tehty omaa tonni- ja pitoisuusmallia, vaan yhdistettiin Fennoskandian ulkopuoliset REE-karbonaattiesiintymät Fennoskandian esiintymien kanssa t-p-mallissa (globaali aineisto). Alueellisesti aineistoa oli kaikista maista, paitsi Venäjän Kuolan niemimaan esiintymät olivat ainoat hyvin tunnetut P-peralkalikiviesiintymät tutkimuksessa.

Globaalin aineiston karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymiä vertailtiin seuraavasti keskenään:

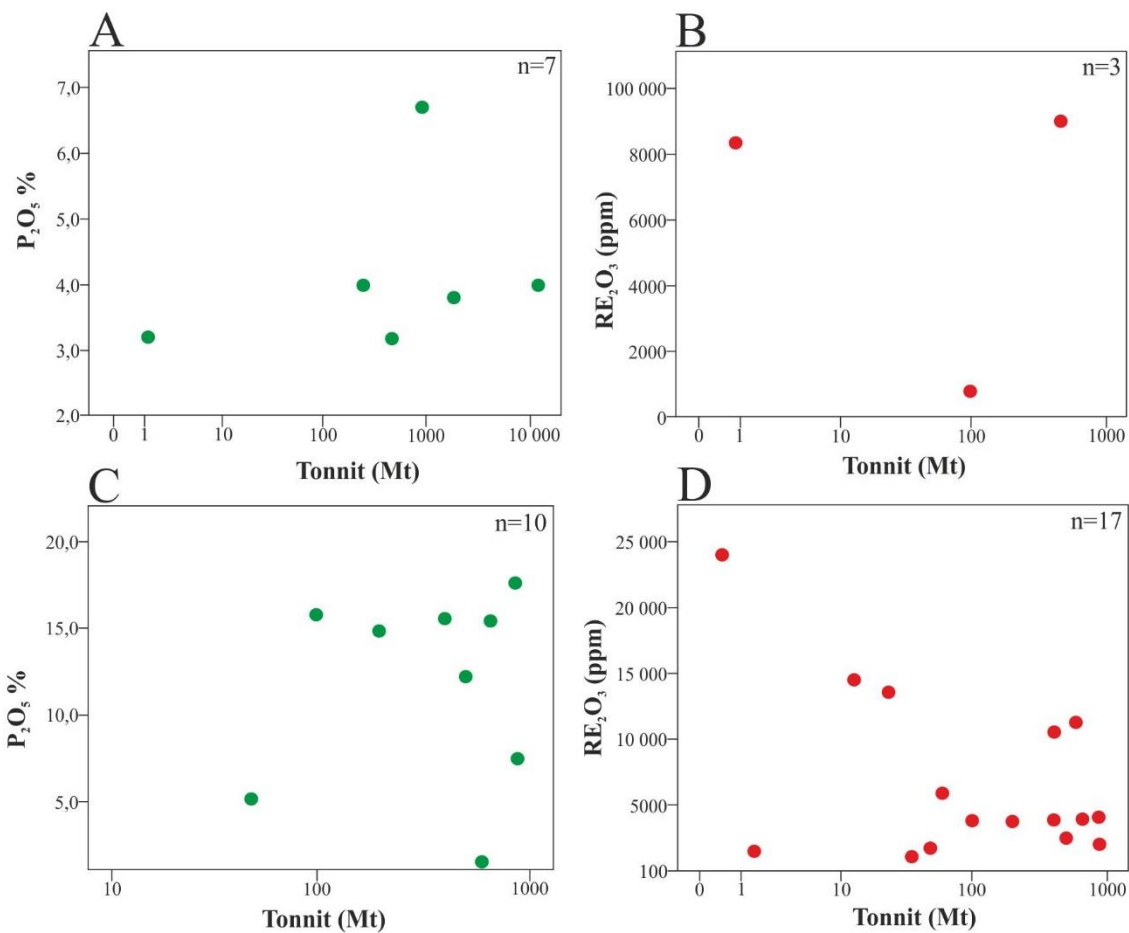
1. Korreloivatko ikä ja pitoisuus keskenään karbonaateissa tai peralkalikivissä? Onko nuoremmassa esiintymässä suuremmat P- ja REE-pitoisuudet kuin vanhemmissa esiintymässä tai päin vastoin?
2. Onko karbonaateissa vai peralkalikivissä suuremmat mediaanitonnit ja eroavatko ne tilastollisesti toisistaan?
3. Kummassa malmityypissä on suuremmat mediaanipitoisuudet ja eroavatko ne tilastollisesti toisistaan?
4. Minkälaisia eroja on karbonaattiesiintymässä alueellisesti tonnien ja pitoisuuksien kannalta?
5. Minkälaisia eroja on peralkalikiviesiintymässä alueellisesti tonnien ja pitoisuuksien kannalta?

Globaalin aineiston REE-peralkalikivien tonnit ja pitoisuudet noudattavat log-normaalijakaumaa (taulukko 26, kuvat 52, 53 ja 54). P-peralkalikivien tonnit noudattavat log-normaalijakaumaa, mutta pitoisuudet eivät noudata sitä (taulukko 25, kuvat 49, 50 ja 51). REE-karbonaattien (taulukko 24, kuvat 46, 47 ja 48) ja P-karbonaattien (taulukko 23, kuvat 43, 44 ja 45) tonnit noudattavat log-normaalijakaumaa, mutta pitoisuudet eivät noudata sitä. Karbonaattit ja peralkalikivet eivät myöskään muodosta ryhmiä pistediagrammeissa, jolloinka karbonaatti- ja peralkaliesiintymien pitoisuudet ja tonnit olisivat samanlaisia (kuva 55). Globaalien REE-karbonaattien ja REE-peralkalikivien määrä on kattava, mutta P-karbonaattiteja (n=10) on vähän ja P-peralkalikiviä (n=17) on vain kohtalaisesti aineistossa. Globaalien aineiston karbonaattien ja peralkalikivien tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään, paitsi REE-karbonaattien korrelaatio ($p=0,059$) on lähellä tilastollisesti merkitsevää raja-arvoa ($p<0,05$). Tonni- ja pitoisuusmalleissa esiintymien tonnit ja pitoisuudet eivät saisi korreloida vahvasti keskenään, vain heikko korrelaatio sallitaan (Singer 1993, 1996). Globaalien karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymien varantotiedoista 93 % on 2000-luvulta alkaen, mikä on varsin hyvä varantotietojen ajantasaisuuden kannalta.



Kuva 55. Koko tutkimusaineiston tonnin ja pitoisuuksien jakautuminen pistediagrammeissa. **A)** P-karbonaattiitit. **B)** REE-karbonaattiitit. **C)** P-peralkalikivet. **D)** REE-peralkalikivet.

Fennoskandian aineiston P-karbonaattiittien (taulukko 21, kuvat 39 ja 40) tonnit ja P-pitoisuudet noudattavat log-normaalijakaumaa. Fennoskandian P-peralkalikivien tonnit noudattavat log-normaalijakaumaa, mutta P-pitoisuudet eivät noudata sitä (taulukko 25, kuvat 49, 50 ja 51). Fennoskandian REE-peralkalikivien REE-pitoisuudet noudattivat log-normaalijakaumaa, mutta tonnit eivät ole log-normaalisti jakautuneita (taulukko 22, kuvat 41 ja 42). Fennoskandian karbonaattiittien ja peralkalikivien tonnit ja pitoisuudet eivät korreloi keskenään ja esiintymät eivät myöskään muodosta ryhmiä pistediagrammeissa, jolloinka niiden pitoisuudet ja tonnit olisivat samanlaisia (kuva 56). Fennoskandian karbonaattiittien ja peralkalikivien varantotiedoista 88 % on 2000-luvulta lähtien, mikä on vielä kohtalaisen hyvä varantotietojen ajantasaisuuden kannalta. Fennoskandian tiedot ovat pääosin viime vuosituhanelta, mutta joidenkin Suomen esiintymien, kuten Korsnäs (Himmi 1975), Sokli Nb (Hugg ja Heiskanen 1983) ja Katajakangas (Hugg 1985) varantotiedot saattavat olla jo vanhentunutta tietoa. Luotettavana tietona voidaan pitää varantoja, jotka ovat arvioitu nykypäivän raportointikoodien (mm. JORC tai NI 43-101) mukaan.



Kuva 56. Fennoskandian tutkimusaineiston tonni- ja pitoisuuksien jakautuminen pistediagrammeissa. **A)** P-karbonaattit. **B)** REE-karbonaattit. **C)** P-peralkalikivet. **D)** REE-peralkalikivet. Huom! Fennoskandian REE-karbonaateista ei muodostettu omaa tonni- ja pitoisuusmallia, mutta ne esitetään tässä kuvassa (B) kaikesta huolimatta.

Hyvät ja luotettavat tonni- ja pitoisuusmallit noudattavat log-normaalijakaumaa ja aineistona pitää olla vähintään 20 esiintymää. Mallien keskimediaaniarvo alenee, jos malliin otetaan mukaan huonosti tunnettuja ja pieniä esiintymiä. Tutkimukseen valittiin esiintymiä, jotka olivat hyvin tutkittuja geologialtaan ja esiintymien varantoarvio oli tehty mahdollisesti jonkin raportointikoodin mukaisesti. Harvemmassa tapauksessa tutkimuksen esiintymät eivät noudata jotakin raportointikoodia. Kaikki aineiston esiintymät ovat hyvin tutkittuja geologialtaan, ja osa esiintymistä otettiin mukaan tonni- ja pitoisuusmalliin, vaikka varantotiedoista ei olisikaan ollut raportointikoodin mukaista arviota.

Tässä tutkielmassa pyrittiin siihen, että rajattaisiin pois erityisesti kokoluokaltaan alle 1 Mt esiintymät. Kuitenkin esimerkiksi Fennoskandian esiintymät ovat melko pieniä kooltaan (esim. Katajakangas 0,46 Mt ja Korsnäs 0,869 Mt). Toinen hyvä esimerkki rajaamisen ongelmasta oli, että maailman suurimpana pidetty REE-esiintymä, Bayan Obo rajattiin pois

tutkimusaineiston karbonaattiesiintymistä, koska esiintymän geologinen ympäristö on niin monimutkainen, että malmityypistä ei olla yksimielisiä (Smith *et al.* 2000, Fan *et al.* 2016). Lisäksi kirjallisuudessa on vaihtelevasti esitetty varantotiedot (mm. Gao 2009, Fan *et al.* 2016, Krishnamurthy ja Kumar Gupta 2016). Tämän työn esiintymien isäntäkivet ovat harvinaisia, niiden volyyymi kallioperässä on pieni ja lisäksi niitä on hajanaisesti. Tämä pitää ottaa huomioon tuloksia tarkasteltaessa.

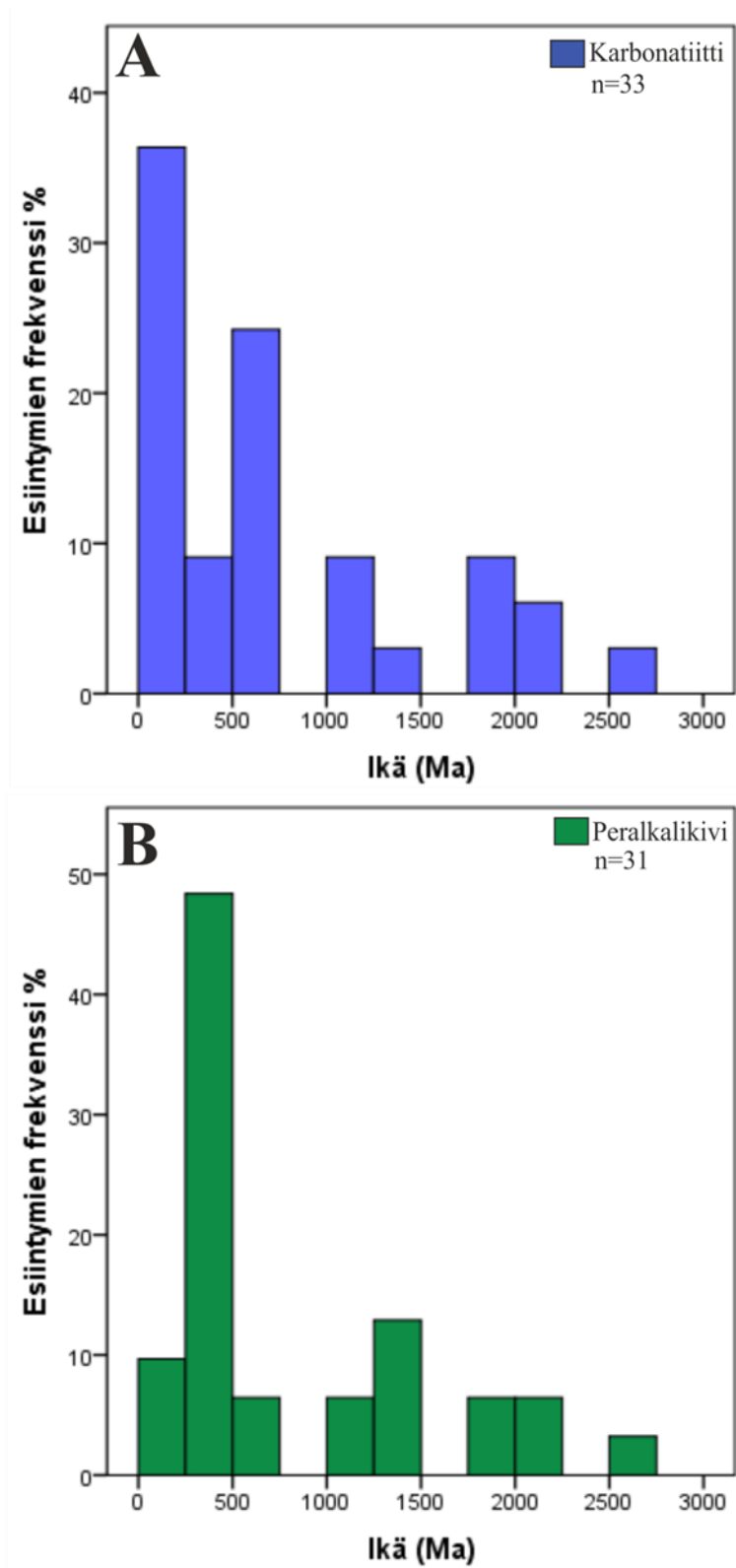
Fennoskandian aineiston REE-peralkalikivet (n=17) ovat suurimmaksi osaksi Kuolan provinssin esiintymiä ja tulosta voidaan pitää varmuudeltaan kohtalaisena. Fennoskandian P-karbonaattien (n=7) tuloksessa on epävarmuutta pienen kokonaispopulaation takia. Fennoskandian P-karbonaattien tulos tarkentuisi hieman, jos Suomen kaikista karbonaateista tehtäisiin varantoarviot: esim. Petäikkö-Suvantovaarasta, sekä Venäjän muutamasta Kuolan provinssin karbonaattiesiintymästä. Fennoskandian P-karbonaattiesiintymien määrä pysyy jatkossa pienenä, ellei uusia esiintymiä löydetä lähi vuosina, mikä tällä hetkellä hankaloittaa vakuuttavan tonni- ja pitoisuusmallin muodostamista P-karbonaateille. Fennoskandian P-peralkalikiviä (n=10) on pääasiassa Kuolan provinssissa ja ne ovat myös tässä työssä löydetty hyvin tunnetut P-peralkalikiviesiintymät. P-peralkalikivien tuloksessa on suuri epävarmuus vähäisen määrän takia. Arvio parantuisi huomattavasti, jos pelkästään Suomen yhdeksästä peralkalikiviesiintymästä tehtäisiin varantoarviot. Vain fosforipitoisuuksia on viime vuosina arvioitu ainakin Iivaarasta, Likamänniköstä, Säaskilammista ja Simontaipaleesta (Sarapää *et al.* 2013, 2015), mutta yhdestäkään ei ole tehty kunnollista varantoarviota. Globaalin aineiston tulokset ovat luotettavimmat ja kattavammat kuin Fennoskandian aineiston tulokset. Globaalin aineiston tuloksia voidaan pitää luotettavana REE-karbonaattien, REE-peralkalikivien ja P-peralkalikivien osalta. P-karbonaattien (n=10) tuloksessa on epävarmuutta.

Peralkalikivien ja karbonaattien kuvailevat mallit vaikuttavat hyvin oleellisesti esiintymien valitsemiseen t-p-malliin, minkä takia karbonaattien ja peralkalikivien kuvailevia malleja täytyisi hienosäätää, jos esiintymien määrää haluttaisiin kasvattaa. Paras keino lukumäärän kasvattamiseen olisi ottaa mukaan esim. REE-pitoiset karbonaattijuonet (*veins*) ja P- ja REE-regoliittiesiintymät. Toisaalta esiintymien määrä kasvaa taloudellisten intressien ja tutkimuksen kohdistuessa karbonaattien ja peralkalikiin, mikä voi tuottaa uutta varantotietoa esiintymistä. Hyvänä esimerkkinä voidaan pitää Grönlannissa tapahtuneen malminetsinnän tuloksia viime vuosikymmeninä. Vuonna 2016 Grönlannissa oli 55

malminetsintä- ja kuusi hyödyntämislisenssiä, joiden yhteisalue kattaa 10 % jäästä vapaasta alueesta (Grönlannin hallitus 2016). Grönlanti on kokenut lyhyen ajan sisällä taloudellisen muutoksen ja globalisoitumisen, kun kaivosyhtiöt ovat investoineet suuria pääomia saaren mineraalivarantojen etsimiseen (Thrane *et al.* 2014, Euroopan Unioni 2015). Grönlannin mannerjäätikön vetäytyessä asteittain kohti sisämaata, vapautuu lisää alueita malminetsinnälle ja jään alta löytyy todennäköisesti uusia karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymiä. Grönlannin saavutettavuutta on mahdollisesti aliarvioitu, eikä saari ole ehkä niin logistisesti haastava kuin yleensä ajatellaan. Grönlannin kokonaispinta-ala on 2 166 086 km², josta on 410 449 km² jäästä vapaana. Grönlannissa oli ainakin kuusi REE-karbonatiittiesiintymää vuonna 2016 ja osa niistä on maailmanluokan esiintymiä (liitteet 6a, b). Grönlannin esiintymien lukumäärä voi kasvaa tämän vuosisadan loppuun mennessä. Karbonatiittien ja peralkalikivien tonni- ja pitoisuusmallien tarkkuus parantuu tulevana vuosikymmeninä. Kiinan dominoiva asema REE-tuotannossa 2000-luvulla on jo nyt kiihdyttänyt karbonatiittien ja peralkalikivien tutkimista ja etsimistä.

11.1.1 Karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymien määrä eri geologisilla maailmankausilla, esiintymien iät ja pitoisuudet

Tämän työn karbonatiitti- ja peralkalikiviesiintymiä on enemmän fanerotsooisella eonilla ja neoproterotsooisen eonin lopussa kuin muina aikoina yhteensä. Malmeiksi katsottavia P- ja REE-esiintymiä karbonatiitti ja peralkalikiivi-intruusioissa ei ole juurikaan muodostunut neoproterotsooisen eonin alussa, eikä paleoproterotsooisella eonilla ja ennen neoarkeeista eonia, mikä näkyy tyhjinä pylväspalkkeina kolmessa kohdassa diagrammeja (kuva 57a, b). Tyhjät pylväspalkit diagrammissa tarkoittavat, että näihin aikoihin ei ole syntynyt karbonatiitteja ja peralkalikiviä, mikä selittyy maapallon geologisella kehityksellä (Wilsonin sykli ja hiilenkiertokulku vaipassa). Karbonatiitteja syntyi vähiten supermantereiden stabiilisuuden aikoina ja eniten supermantereiden hajoamisen ja uudelleen muodostumisen aikoina. Karbonatiitteja ja peralkalikiviä oli muodostunut huomattavasti vähemmän supermantereiden Columbian (~1800–1500 Ma) ja Rodinian (~1100–800 Ma) sekä Kenorlandin (~2500 Ma) aikoina kuin fanerotsooisella eonilla (Rogers ja Santosh 2003). Nykyään karbonatiitteja ja alkalikiiviä muodostuu eniten Itä-Afrikan hautavaajoamassa, ekstensionaalisessa tektonisessa ympäristössä.



Kuva 57. Koko aineiston karbonaatti- ja peralkaliesiintymien ikien jakautuminen pylväsdiagrammeina. **A)** Karbonaattit. **B)** Peralkalikivet.

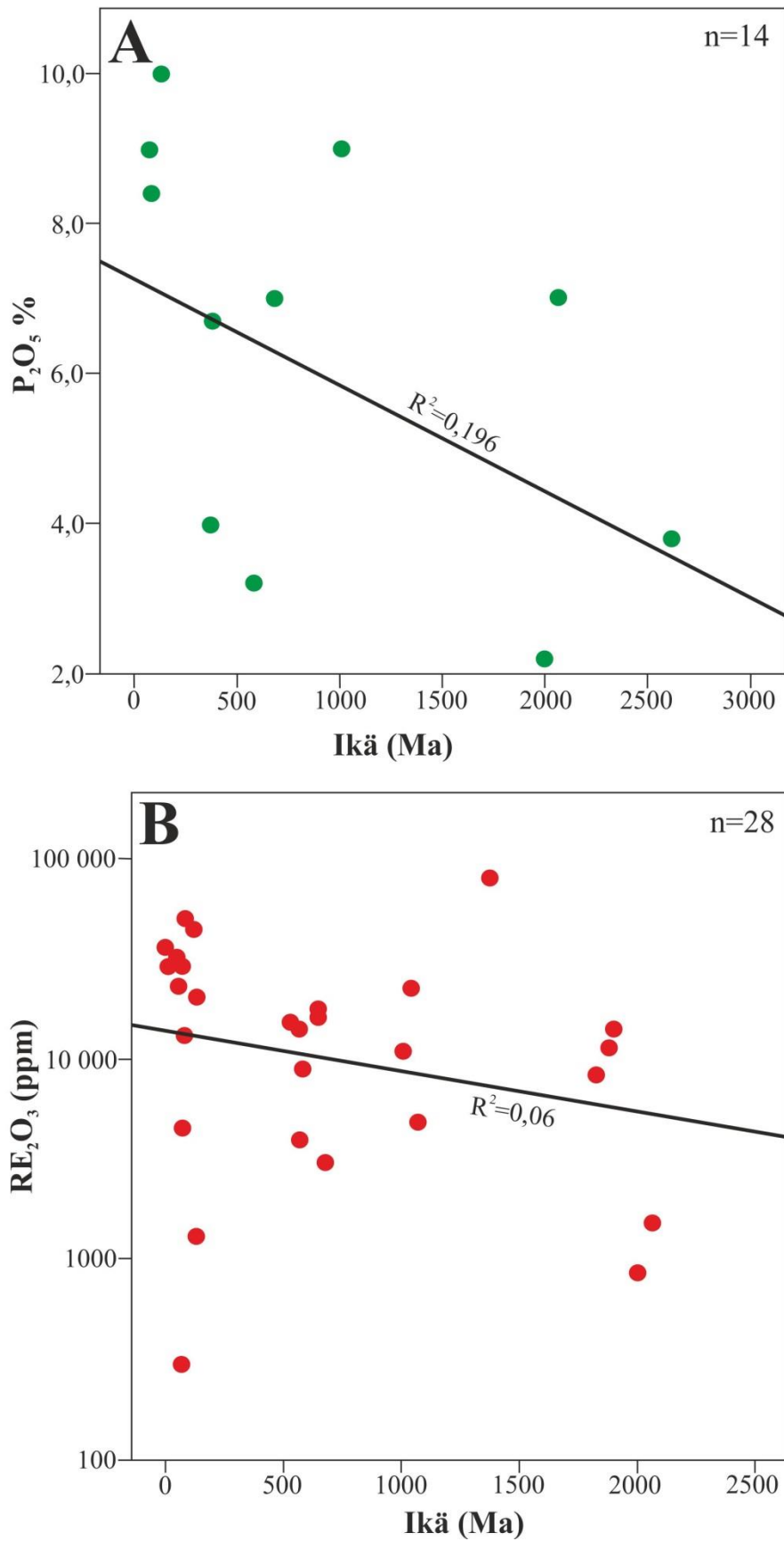
Karbonaattiin P-pitoisuuden ja iän välillä ei ole voimakasta vaikutusta regressiosuoraan, mutta niiden korrelaatio ($p=0,113$) ei ole tilastollisesti merkitsevä (kuva 58a, taulukko 27). Iällä tarkoitetaan tässä ennustettavaa tilastollista tekijää, jolla pyritään ennustamaan korkeita tai matalia P-pitoisuuksia joko nuoremmista tai vanhemmissa karbonaateissa. Regressiosuoran ja korrelaation mukaan karbonaattiin P-pitoisuudet eivät selity pelkästään kivien iällä. Laskeva regressiosuora tarkoittaa, että nuoremmista fanerotsooisissa karbonaateissa ovat hieman korkeammat P-pitoisuudet kuin vanhemmissa prekambriisissa kivissä. Regressioanalyysissä r^2 -luku (ollen välillä 0–1) kertoo, kuinka suuren osuuden selitettävän muuttujan vaihtelusta mallin selittävät muuttujat pystyvät selittämään. Tässä työssä selitettävät muuttujat ovat ikä ja pitoisuus, jotka pystyvät selittämään P-pitoisuudet noin 19,6 % regressiosuorassa. Se ei ole merkittävä selitysosuus, eikä globaalisti aineiston määrä ole kattava tilastolliseen vertailuun ($n=14$). Regressioanalyysistä voisi päätellä (sarake B, taulukko 27), että nykyään muodostuneissa karbonaateissa olisi keskimäärin 7,3 p- % P_2O_5 .

Taulukko 27. Koko aineiston karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymien iän ja pitoisuuden korrelaatiot.

Malmityyppi	Muuttujat	(n)	R^2	B	Regressiokerroin (Beta)	Pearsonin korrelaatio
Karbonaatti	Ikä	n=28	0,043	22056	-0,208	-0,208 ($p=0,289$)
	RE_2O_3					
Karbonaatti	Ikä	n=14	0,196	7,3	-0,443	-0,443 ($p=0,113$)
	P_2O_5					
Peralkalikiivi	Ikä	n=31	0,06	8552	0,079	0,079 ($p=0,671$)
	RE_2O_3					
Peralkalikiivi	Ikä	n=8	0,495	3,9	0,704	0,704 ($p=0,051$)
	P_2O_5					

Karbonaattiin REE-pitoisuuden ja iän välillä ei ole voimakasta vaikutusta regressiosuoraan ja niiden korrelaatio ($p=0,289$) ei ole tilastollisesti merkitsevä (kuva 58b, taulukko 27). Iällä tarkoitetaan tässä ennustettavaa tilastollista tekijää, jolla pyritään ennustamaan korkeita tai matalia REE-pitoisuuksia joko nuoremmista tai vanhemmissa karbonaateissa. Regressiosuoran ja korrelaation mukaan karbonaattiin REE-pitoisuudet eivät selity pelkästään kivien iällä. Laskeva regressiosuora tarkoittaa, että nuoremmista fanerotsooisissa karbonaateissa ovat hieman korkeammat REE-pitoisuudet kuin vanhemmissa prekambriisissa kivissä. Selitettävät muuttujat ovat ikä ja pitoisuus, jotka pystyvät selittämään REE-pitoisuudet noin 6 % regressiosuorassa. Se on hyvin matala selitysosuus, eikä iän ja pitoisuuden vaihtelu pysty selittämään REE-pitoisuuksia. Aineiston määrä on kohtalaisen

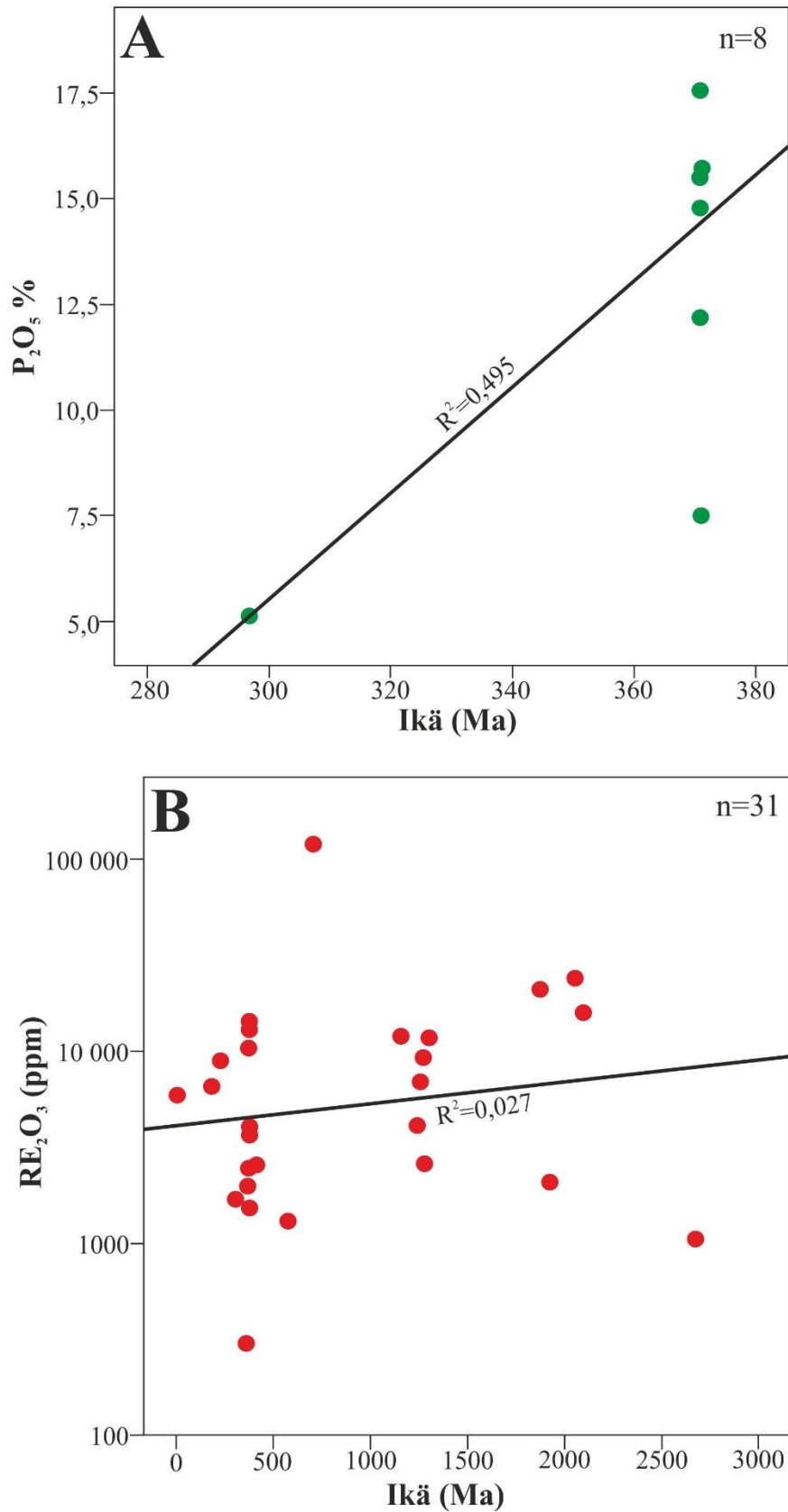
kattava (n=28). Regressioanalyysistä voisi päätellä (sarake B, taulukko 27), että nykyään muodostuneissa karbonaateissa olisi keskimäärin 22000 ppm RE₂O₃.



Kuva 58. Koko aineiston karbonatiittiesiintymien P- ja REE-pitoisuuksien ja iän suhteellinen jakautuminen. **A)** P_2O_5 - % vs. ikä. **B)** RE_2O_3 (ppm) vs. ikä.

Peralkalikivien P-pitoisuuden ja iän välillä on voimakas vaikutus regressiosuoraan ja niiden korrelaatio ($p=0,051$) on tilastollisesti melkein merkitsevä (kuva 59a, taulukko 27). Tässä tapauksessa p-arvo on niin lähellä tilastollisesti melkein merkitsevää arvoa ($p<0,05$), että katsotaan sillä olevan tilastollisesti merkitsevyyttä. Voimakkaasti nouseva regressiosuora tarkoittaa, että vanhemmissa devonikautisissa peralkalikivissä ovat korkeammat P-pitoisuudet kuin nuoremmassa permi- ja hiilikauden kivissä. Selitettävät muuttujat ovat ikä ja pitoisuus, jotka pystyvät selittämään P-pitoisuudet noin 49,5 % regressiosuorassa. Se on kohtalaisen merkittävä selitysosuus, mutta aineiston määrä on hyvin niukka ($n=8$) tilastolliseen vertailuun. Vakuuttavaa vertailuaineistoa ei ole peralkalikivien P-pitoisuuksista ja siksi tulosta voidaan pitää hyvin epävarmana. Regressioanalyysistä voisi päätellä (sarake B, taulukko 23), että nykyään muodostuneissa peralkalikivissä olisi keskimäärin 3,9 % P_2O_5 . P-pitoisuus on riippuvainen vain yhdestä esiintymästä, joka ei kuulu devonikautiseen ryhmään, minkä takia tuloksesta ei voi päätellä mitään.

Peralkalikivien REE-pitoisuuden ja iän välillä ei ole vaikutus regressiosuoraan, eikä niiden korrelaatio ($p=0,671$) ole tilastollisesti merkitsevä (kuva 59b, taulukko 27). Regressiosuora on loivasti nouseva, mikä tarkoittaa, että prekambrisissa peralkalikivissä ovat hieman korkeammat REE-pitoisuudet kuin nuoremmassa kivissä. Muuttujat ikä ja pitoisuus, pystyvät selittämään REE-pitoisuudet noin 2,7 % aineistossa. Se on matala selitysosuus ja globaalisti aineiston määrä on kattava ($n=31$) tilastolliseen vertailuun. Regressioanalyysistä voisi päätellä (sarake B, taulukko 27), että nykyään muodostuneissa peralkalikivissä olisi keskimäärin 8500 ppm RE_2O_3 .



Kuva 59. Koko aineiston peralkalikiviesiintymien P- ja REE-pitoisuuksien ja iän suhteellinen jakautuminen. **A)** P₂O₅- % vs. ikä. **B)** REE₂O₃ (ppm) vs. ikä.

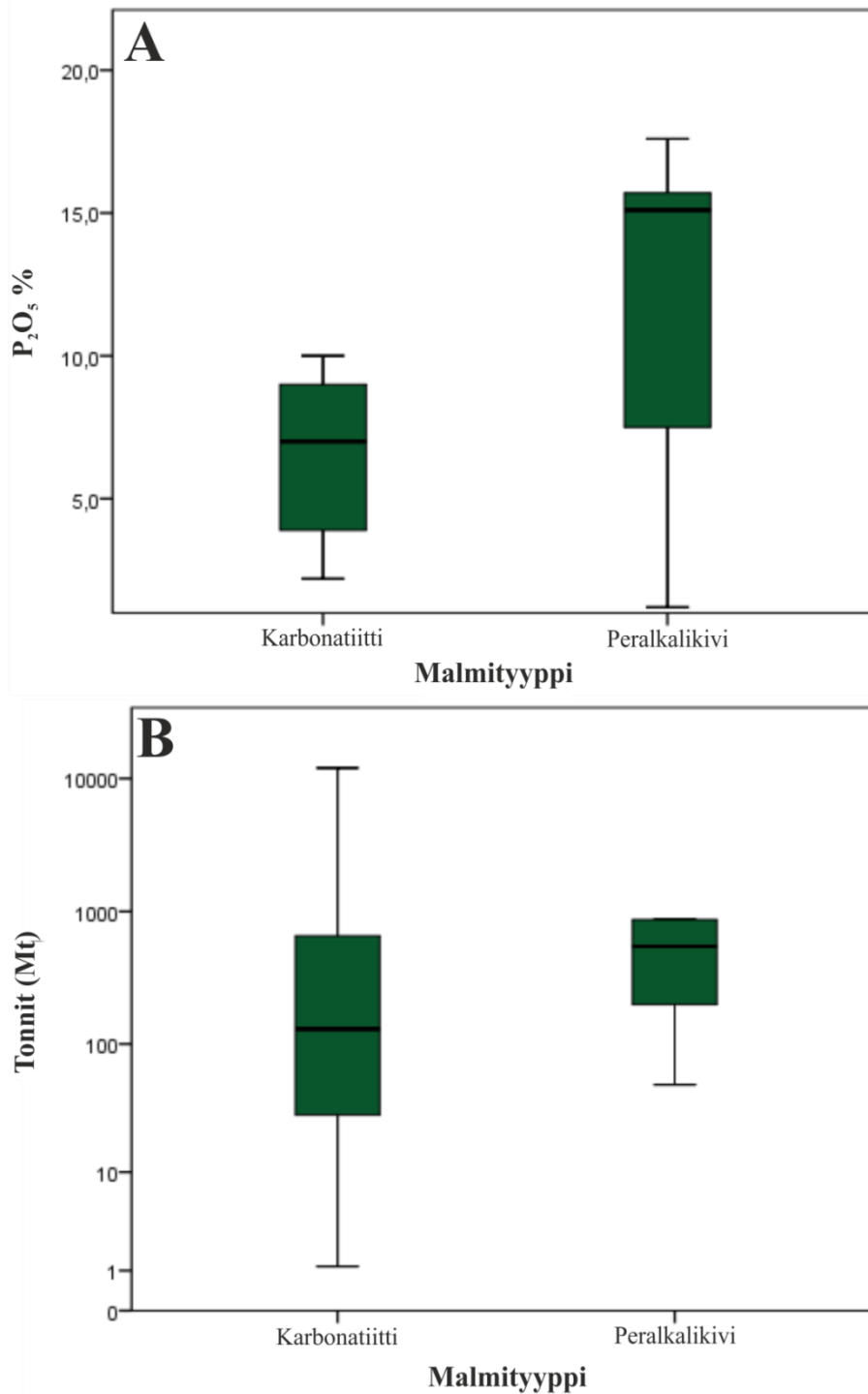
Mesoproterotsooisella eonilla muodostuivat pitoisuuksiltaan suurimmat hyvin tunnetut REE-esiintymät, mutta REE-karbonaattiteja muodostui eniten fanerotsooisella eonilla (Smith *et al.* 2016). Smith *et al.* (2016) mukaan fanerotsooisissa karbonaattiteissa on korkeammat REE-pitoisuudet kuin prekambrisissa karbonaattiteissa. Tämän työn globaalien karbonaattiesiintymien perusteella voidaan päätellä, että fanerotsooisten ja prekambriksen karbonaattien REE-pitoisuuksien välillä ei ole tilastollisesti merkitsevyyttä ($p=0,289$) (taulukko 27). Kuitenkin fanerotsooisissa karbonaattiteissa ovat hieman suuremmat REE-pitoisuudet kuin prekambrisissa. Smithin *et al.* (2016) väittävät, että pitoisuudet vaihtelevat eri maailmankausina ja pitoisuusvaihteluihin vaikuttavat maapallon differentaatio, hiilenkiertokulku vaipassa ja SCLM:n koostumusvaihtelut. Maan kuoren kehityksen ja vaipan kemiallisen koostumuksen muuttumisella on ollut vaikutusta REE:n rikastumiseen metasomatoituneessa SCLM:ssä ja siitä osittaissulamissa muodostuneiden nuorempien karbonaattien hieman korkeahkompiin REE-pitoisuuksiin (Woolley ja Bailey 2012, Jaireth *et al.* 2014, Smith *et al.* 2016).

11.1.2 Karbonaattien ja peralkalikivien pitoisuudet ja tonnit

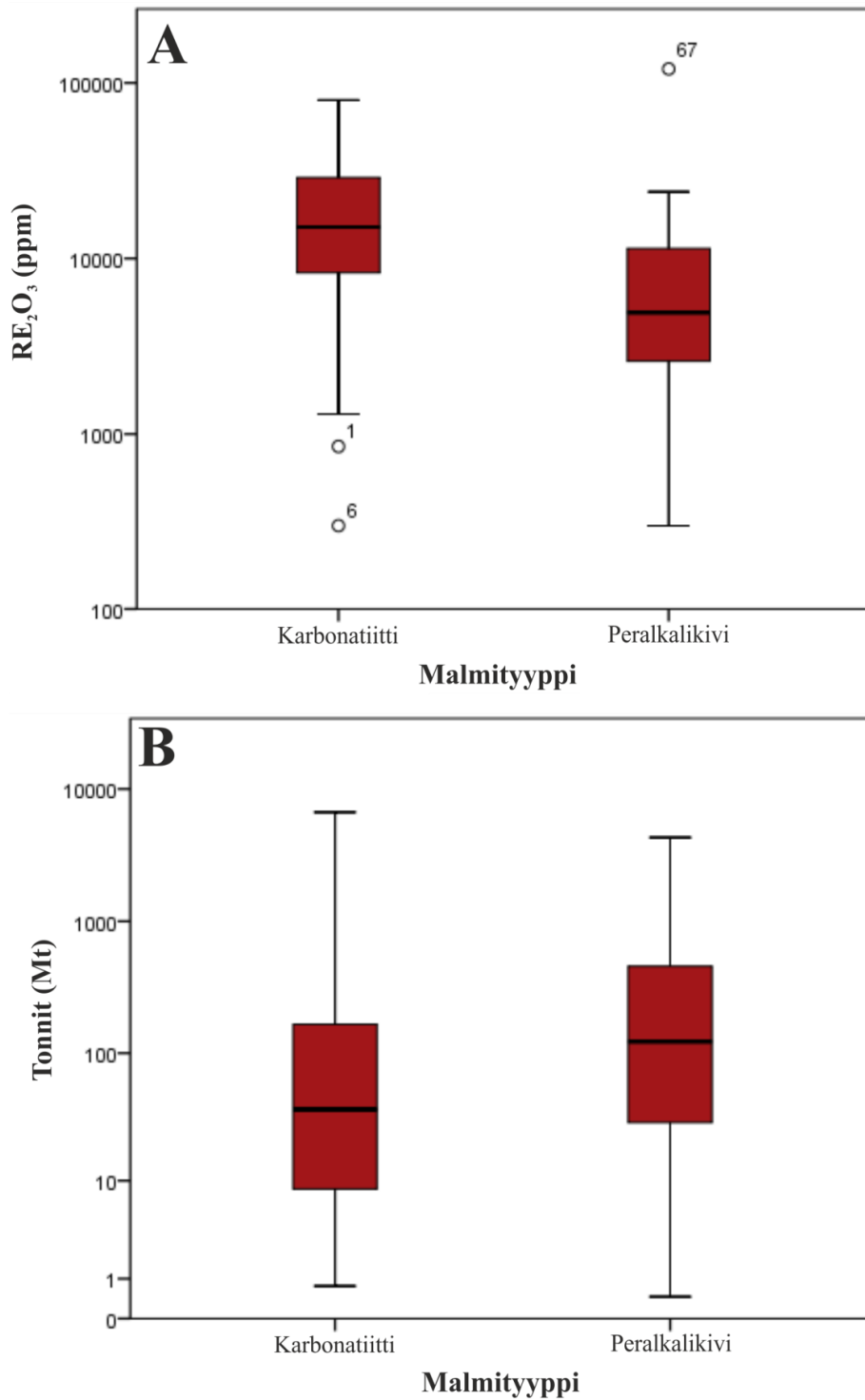
Karbonaattiteissa on pienemmät P-pitoisuudet ja tonnit kuin peralkalikivissä (kuva 60). Tilastollisesti (taulukko 28) P-pitoisuuksien välinen ero on merkitsevä ($p=0,011$), mutta tonnien välinen ero ei ole merkitsevä ($p=0,272$). Karbonaattiteissa on suuremmat REE-pitoisuudet ja pienemmät tonnit kuin peralkalikivissä (kuva 61). Tilastollisesti REE-pitoisuuksien välinen ero on melkein merkitsevä ($p=0,033$), mutta tonnien ero ei ole merkitsevä ($p=0,272$). Peralkaliesiintymistä Tomtor olisi ollut mahdollisesti syytä jättää kokonaan pois aineistosta, koska sen REE-pitoisuus (120 000 ppm RE_2O_3) on kaikista korkein, mikä tekee siitä tilastollisesti erittäin poikkeavan tapauksen. Tomtorin REE-pitoisuus eroaa yhden otoksen t-testillä ($t=-33,492$ ja $p<0,001$) tilastollisesti erittäin merkitsevästi koko tutkimusaineiston REE-peralkalikiviesiintymistä. Tomtorin varantoarviota ei ole tehty minkään raportointikoodin mukaisesti ja esiintymää pidetään tulevana maailman suurimpana REE-esiintymänä (Kueppers 2011). Tapiran REE-pitoisuudet olivat myös tilastollisesti poikkeavat karbonaattiteista, minkä takia olisi ollut syytä harkita esiintymän pois jättämistä.

Taulukko 28. Koko aineiston karbonatiitti- ja peralkaliviesiintymien REE- ja P-pitoisuuksien ja tonnien kahden riippumattoman otoksen t-testit.

Malmityyppi	Muuttuja	t-testi	p-arvo
Karbonatiitit ja peralkalikivet (REE)	Tonnit	0,074	0,941
	RE ₂ O ₃	2,176	0,033
Karbonatiitit ja peralkalikivet (P)	Tonnit	1,143	0,272
	P ₂ O ₅	-3,033	0,011



Kuva 60. Koko aineiston karbonatiitti- ja peralkaliesiintymien P-pitoisuudet ja tonnit laatikko-jana -kuvioissa. **A)** P₂O₅- %. **B)** Tonnit (Mt).



Kuva 61. Koko aineiston karbonatiitti- ja peralkaliesiintymien REE-pitoisuudet ja tonnit laatikko-jana -kuvioissa. **A)** RE₂O₃ (ppm). **B)** Tonnit (Mt). ^o1, 6 ja 67=poikkeavat tapaukset ovat Kortejärvi, Tapira ja Tomtor A:ssa.

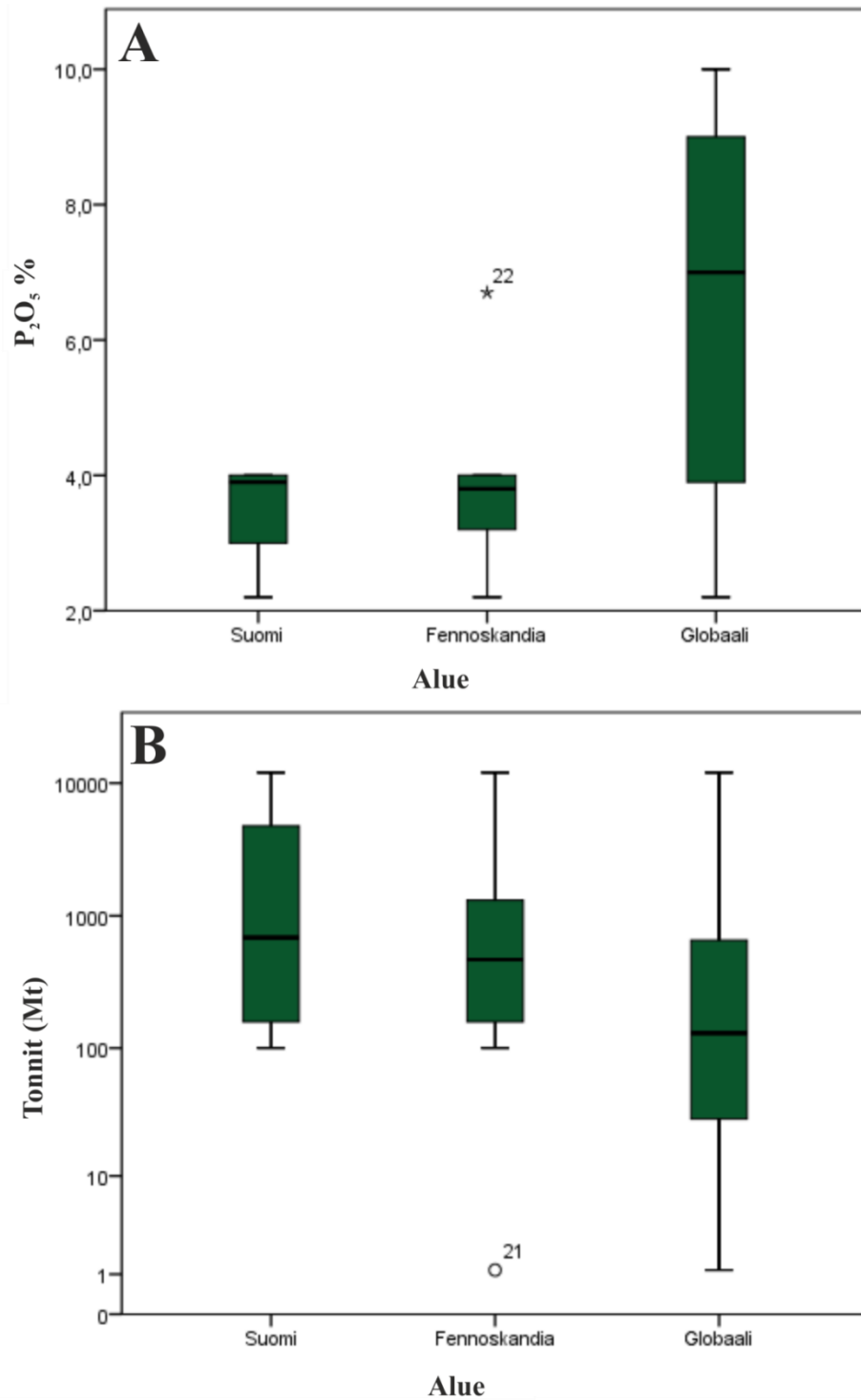
11.1.3 Karbonaattien ja peralkalikivien pitoisuudet ja tonnit alueittain

Suomesta ei ole yhtäkään peralkalikiviesiintymää, josta olisi tehty varantoarvio fosforin suhteen. Venäjän Kuolan niemimaan esiintymät (n=14) ovat ainoat peralkalikiviesiintymät, joista on olemassa varantoarvio maailmassa. Näin ollen ei tässä tutkielmassa peralkalikivien P-pitoisuuksien ja tonnien vertailua ei ole voitu tehdä eri alueiden välillä.

Suomen ja Fennoskandian karbonaattien P-pitoisuuksien välillä ei ole tilastollisia eroja ($p=0,646$), ei myöskään tonnien suhteen ($p=0,672$) (kuva 62, taulukko 29). Suomen esiintymien lukumäärä on pieni (n=4) ja siksi esiintymiä tarkasteltiin muiden Fennoskandian esiintymien (n=3) kanssa yhdessä. Fennoskandian esiintymiin on laskettu mukaan Suomen esiintymät. Suomen karbonaattiesiintymien P-pitoisuudet eivät eroa ($p=0,055$) globaaleista esiintymistä, mutta p-arvo alkaa olla lähellä tilastollisesti merkitsevää raja-arvoa. Tonneissa ei ole eroja ($p=0,362$). Fennoskandian esiintymissä on pienemmät P-pitoisuudet, mutta Fennoskandian esiintymien tonnit ovat hieman suuremmat kuin globaalien esiintymien. Fennoskandian esiintymien P-pitoisuudet eroavat melkein merkitsevästi globaaleista esiintymistä ($p=0,033$). Tonneissa ei ole eroja ($p=0,676$).

Taulukko 29. P-karbonaattiesiintymien pitoisuuksien ja tonnien varianssianalyysit.

Alue	Lukumäärä n	P ₂ O ₅ %	Tonnit Mt
Suomi–Gloaali	n=4 ja 15	F=4,234 (p=0,055)	F=0,876 (p=0,362)
Suomi–Fennoskandia	n=4 ja 7	F=0,226 (p=0,646)	F=0,191 (p=0,672)
Fennoskandia– Gloaali	n=7 ja 15	F=5,268 (p=0,033)	F=0,180 (p=0,676)

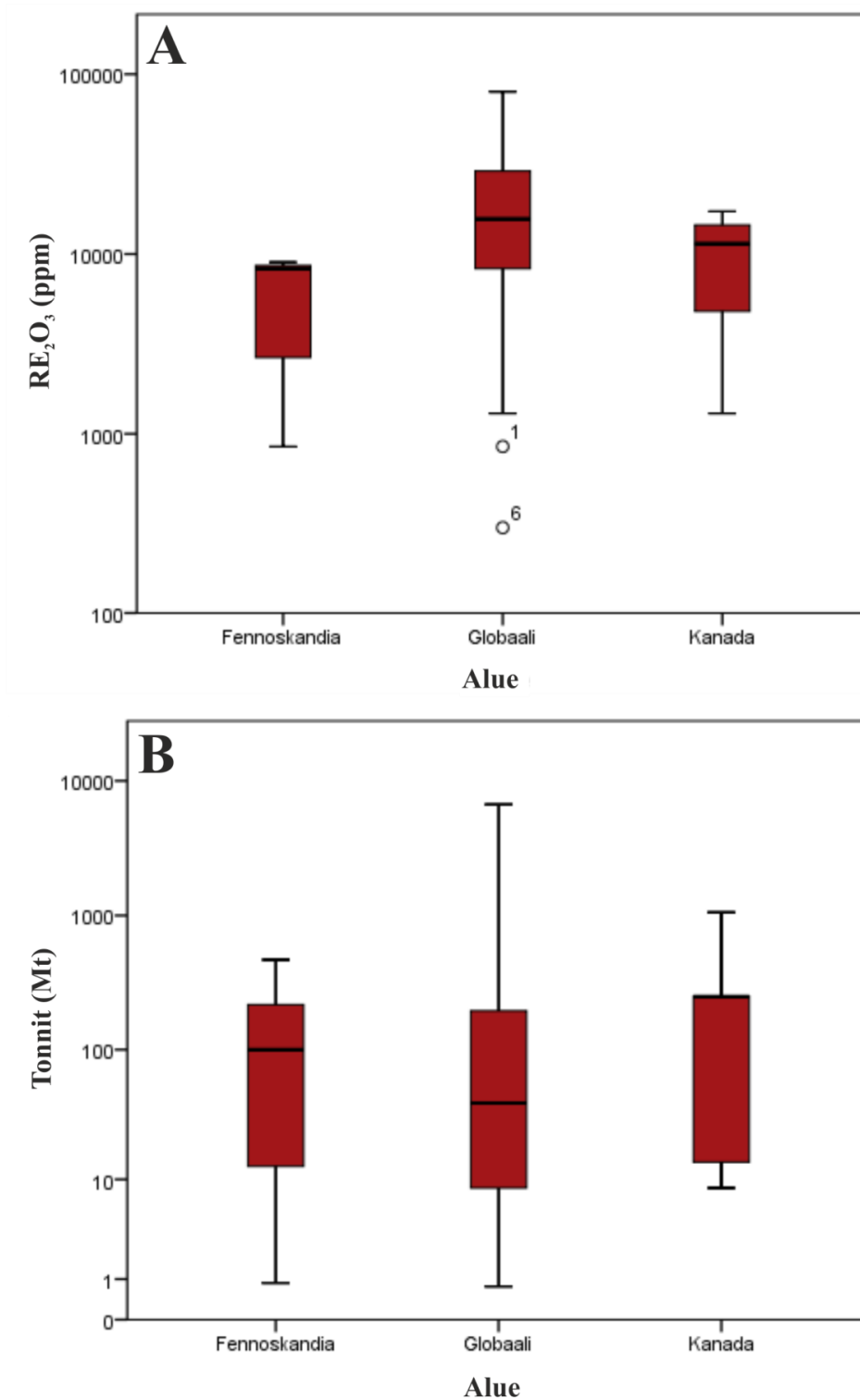


Kuva 62. Karbonatiittien P-pitoisuudet ja tonnit alueittain. **A)** P_2O_5 - %. **B)** Tonnit (Mt). *22=erittäin poikkeava tapaus on Kovdor A:ssa ja *21=poikkeava tapaus on Søve B:ssa.

Suomen REE-karbonaattiesiintymiä on vain yksi tämän työn aineistossa ja Fennoskandian esiintymiäkin on vain kolme, mikä tekee vertailusta epävarmaa. Kanadan esiintymien REE-pitoisuudet ja tonnit ovat hieman suuremmat kuin Fennoskandian esiintymien. Tilastollisesti REE-pitoisuuksissa ($p=0,288$) ja tonneissa ($p=0,566$) ei ole eroja. Fennoskandian ja Kanadan esiintymissä on keskiarvoa suuremmat tonnit, mutta pienemmät REE-pitoisuudet kuin globaaleissa esiintymissä (kuva 63, taulukko 30). Fennoskandian esiintymissä on pienemmät REE-pitoisuudet, mutta suuremmat tonnit kuin globaaleissa esiintymissä. Tilastollisesti Fennoskandian ja globaalien esiintymien REE-pitoisuuksissa ei ole eroja ($p=0,186$), eikä myöskään tonneissa ($p=0,783$). Kanadan esiintymissä on pienemmät REE-pitoisuudet, mutta suuremmat tonnit kuin globaaleissa esiintymissä. Tilastollisesti Kanadan ja globaalien esiintymien REE-pitoisuuksissa ($p=0,224$) ja tonneissa ($p=0,927$) ei ole eroja.

Taulukko 30. REE-karbonaattiesiintymien pitoisuuksien ja tonnien varianssianalyysit.

Alue	Lukumäärä n	RE ₂ O ₃ ppm	Tonnit Mt
Fennoskandia–Kanada	n=4 ja 6	F=1,324 (p=0,288)	F=0,363 (p=0,566)
Fennoskandia–Gloaali	n=4 ja 33	F=1,825 (p=0,186)	F=0,077 (p=0,783)
Kanada–Gloaali	n=6 ja 33	F=1,528 (p=0,224)	F=0,008 (p=0,927)

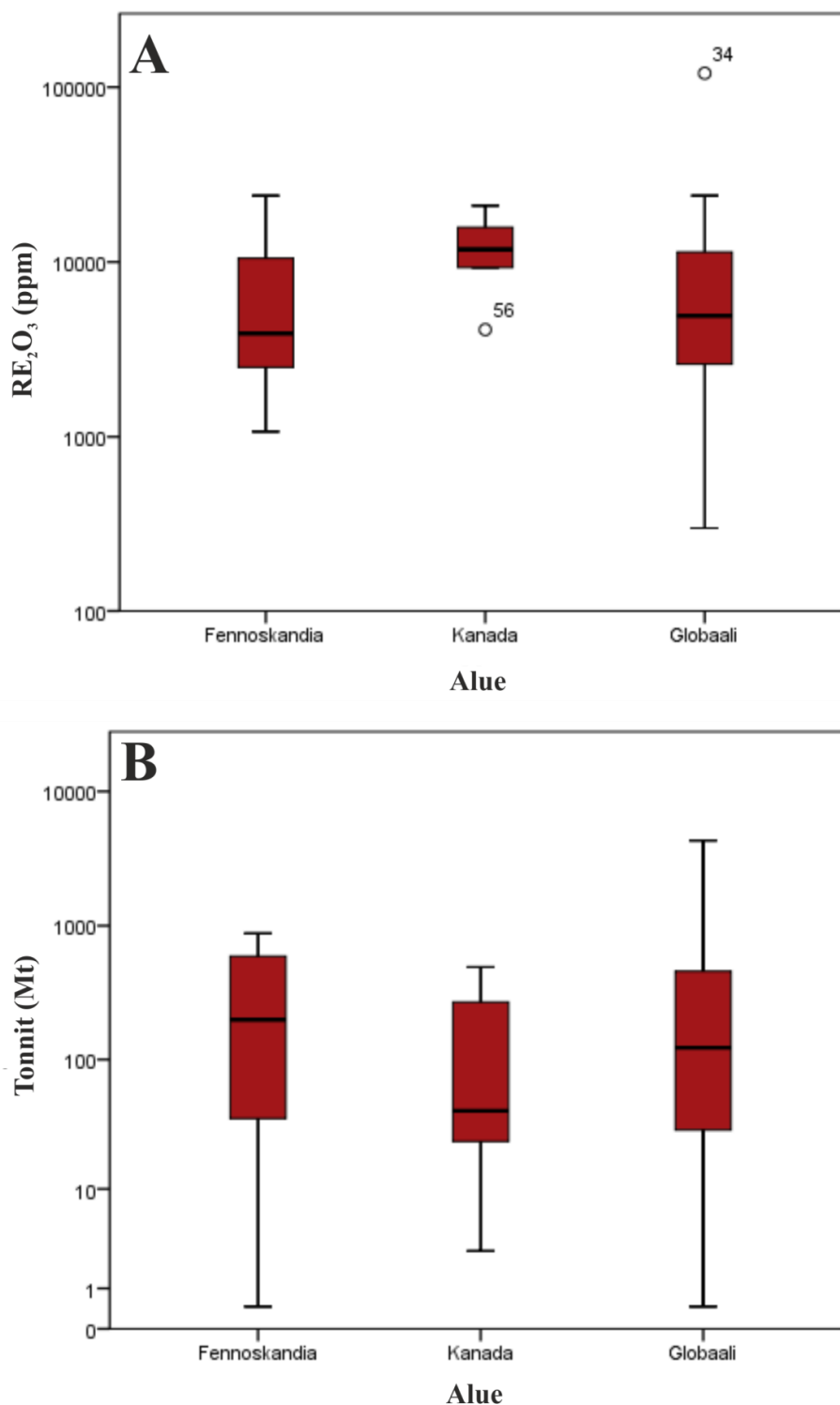


Kuva 63. Karbonatiittien REE-pitoisuudet ja tonnit alueittain. **A)** RE₂O₃ (ppm). **B)** Tonnit (Mt). ^o1 ja ^o6=poikkeavat tapaukset ovat Kortejärvi ja Tapira A:ssa.

Suomen REE-peralkalikiviesiintymiä on vain yksi tämän työn aineistossa, jonka vuoksi Suomen esiintymiä tarkasteltiin Fennoskandian esiintymien kanssa yhdessä. Fennoskandian ja globaalien peralkalikiviesiintymien REE-pitoisuudet ja tonnit eivät eroa merkittävästi toisistaan (kuva 64, taulukko 31). Kanadan esiintymissä on suuremmat REE-pitoisuudet, mutta tonnit ovat pienemmät kuin globaaleissa esiintymissä. Toisaalta Kanadan esiintymissä ei ole niin suurta keskiarvohajontaa kuin on Fennoskandian ja globaaleissa esiintymissä. Fennoskandian ja globaalien esiintymien REE-pitoisuuksien ($p=0,452$) ja tonnien ($p=0,843$) välillä ei ole tilastollisesti eroja. Kanadan esiintymissä on suuremmat REE-pitoisuudet, mutta pienemmät tonnit kuin Fennoskandian esiintymissä. Fennoskandian ja Kanadan esiintymien REE-pitoisuuksissa ($p=0,081$) ja tonneissa ($p=0,311$) ei ole tilastollisesti eroja. Kanadan esiintymissä on suuremmat REE-pitoisuudet, mutta pienemmät tonnit kuin globaaleissa esiintymissä. Kanadan ja globaalien esiintymien REE-pitoisuuksien ($p=0,814$) ja tonnien ($p=0,541$) välillä ei ole tilastollisesti eroja.

Taulukko 31. REE-peralkalikiviesiintymien pitoisuuksien ja tonnien varianssianalyysit.

Alue	Lukumäärä n	RE ₂ O ₃ ppm	Tonnit Mt
Fennoskandia– Globaali	n=17 ja 36	F=0,574 (p=0,452)	F=0,039 (p=0,843)
Fennoskandia– Kanada	n=17 ja 5	F=3,376 (p=0,081)	F=1,082 (p=0,311)
Kanada–Globaali	n=5 ja 36	F=0,056 (p=0,814)	F=0,381 (p=0,541)



Kuva 64. Peralkaliesiintymien REE-pitoisuudet ja tonnit alueittain. **A)** RE₂O₃ (ppm). **B)** Tonnit (Mt). ³⁴ ja ⁵⁶=poikkeavat tapaukset ovat Tomtor ja Kipawa Lake A:ssa.

Tutkimusaineiston alueellisessa vertailussa oli Fennoskandian karbonatiittiesiintymien P-pitoisuuksissa vain eroavaisuuksia globaaleihin esiintymiin. Fennoskandian karbonatiittiesiintymien P-pitoisuus on tilastollisesti melkein merkitsevä ($p=0,033$) globaaleihin esiintymiin. Fennoskandian REE- ja P-karbonatiittien tonneissa ei ollut

tilastollisesti eroavaisuuksia globaaleihin esiintymiin. Suomen ja muut Fennoskandian esiintymät ovat yhdenmukaisia tilastollisesti. Suomen ja muut Fennoskandian esiintymät yhdistettiin tonni- ja pitoisuusmallissa, koska esiintymät kuuluvat Fennoskandian kilven kehitykseen ja yhdenmukaisuus näkyy myös tilastollisesti. Esimerkiksi Kuolan niemimaan devonikautiset esiintymät kuuluvat geologisesti samaan suureen systeemiin Soklin ja Iivaaran kanssa. Suomen, Ruotsin tai Norjan esiintymistä ei olisi voitu muodostaa luotettavaa tonni- ja pitoisuusmallia esiintymien vähäisen määrän takia. Venäjän esiintymistä olisi voitu muodostaa tonni- ja pitoisuusmalli, mutta Venäjä on laaja valtio, jonka geologia vaihtelee alueittain. Kaikkien Venäjän esiintymien vertailu ei olisi ollut yhdenmukainen Fennoskandian kilven kehityksen kanssa, poikkeuksena Kuolan niemimaan esiintymät, jotka muodostavat Fennoskandian kilvellä yhtenäisen geologisen systeemin Suomen esiintymien kanssa. Tämän ansiosta Suomen ja Kuolan niemimaan esiintymiä voitiin tarkastella Fennoskandian esiintymien kanssa.

Fennoskandian karbonaattiesiintymien P-pitoisuudet eroavat globaaleista esiintymistä, mutta tonneissa ei ollut tilastollisesti eroavaisuuksia. Vaikka tilastollisesti karbonaattien tonneissa ei ollutkaan eroja Fennoskandian ja globaalien esiintymien välillä, niin yksittäisenä esiintymänä Soklin tonnit (12 000 Mt) (Pöyry 2009, Siiramaa 2009) ovat tilastollisesti poikkeavat muihin karbonaattiesiintymiin. Soklin tonniarvio maailman suurin karbonaattiesiintymistä. Sokli on tunnettu karbonaatti, eikä sen pois jättäminen tonni- ja pitoisuusmallista olisi ollut perusteltua pelkästään tilastollisena poikkeamana. Yhden otoksen t-testillä ($p < 0,001$) Soklin tonnit eroavat erittäin merkitsevästi koko aineiston karbonaattiesiintymistä.

11.2 Tuntemattomien esiintymien arviointi

Kolmivaiheisessa arviointimenetelyssä arvioidaan viimeiseksi tuntemattomien esiintymien tonnit ja pitoisuudet tietylle syvyydelle kallioperässä. Tässä työssä ei tehty tuntemattomien esiintymien arviota, koska sen tekemiseen vaaditaan kohdealueiden rajaus, jota työpajassa pohditaan vähintään kolmen asiantuntijan kesken. Syvyyden valitseminen tehdään sopimuksen mukaan tai mikä parhaiten sopii tietylle malmityypille. Yhteensopivuus aikaisempien arviointien kanssa vaikuttaa myös syvyyden valintaan. Jos halutaan vertailla eri alueilta tehtyjä arvioita toisiinsa, on syytä käyttää samoja sääntöjä arvioinneissa syvyysrajan ollessa yksi niistä säännöistä. Lisäksi mitä syvemmälle arviointi tehdään kallioperässä, sitä

epävarmemmaksi arviointi muuttuu. Toisekseen on myös vaikea hankkia ja tulkita geokemiallista ja geofysikaalista aineistoa yli yhden kilometrin syvyydestä. Monessa kolmivaiheisessa arviointimenettelyssä on käytetty rajana yhden kilometrin syvyyttä (esim. U.S. Geological Survey National Mineral Resource Assessment Team 2000, Briskey *et al.* 2007, Lisitsin *et al.* 2007, Singer 2008, Stensgaard 2011, Kolb 2015). Yhden kilometrin syvyyden valitseminen perustuu myös sille oletukselle, että monet esiintymät kairataan muutamien satojen metrien syvyydelle. Ei taida olla olemassa montakaan kaivosta, joka olisi pelkästään perustettu yli yhden kilometrin syvyydelle. Aina ei ole helppoa tietää, mitä kallioperässä on todella yli kilometrin syvyydessä. Kallioperää voidaan tutkia eri menetelmillä, kuten tulkitsemalla kairausaineistoa, geofysikaalista aineistoa ja jotakin suurta geologista rakennetta, joka maanpinnalta jatkuu huomattavasti syvemmälle. Nämä menetelmät ovat työkaluja, joilla voidaan päätellä mitä mahdollisesti on niinkin syvällä kallioperässä. Esimerkiksi Soklin karbonaatti-intruusion on tulkittu olevan kuusi kilometriä syvä. Edellä mainittuja menetelmiä hyväksikäyttäen voidaan saada viitteitä syvemmällä sijaitsevasta tuntemattomasta esiintymästä kallioperässä.

12 JOHTOPÄÄTÖKSET

Alueellisten tuntemattomien mineraalivarantojen arvioinnissa on käytetty USGS:n kvantitatiivista kolmivaiheista arviointimenettelyä, jonka suosio on kasvanut viime vuosikymmeninä maailmalla. Arviointimenettelyn tulokset hyödyntävät yhteiskuntaa muunkin kuin malminetsinnän ja luonnonvarojen hallinnan kannalta, kuten alue- ja ympäristösuunnittelussa. Aluesuunnittelussa on tärkeää tietää, mitkä alueet varataan malminetsintään ja kaivostoimintaan ja mitkä alueet taas varataan muuhun maankäyttöön. Geologian tutkimuskeskus on käyttänyt omissa arvioinneissa tätä menetelmää. Kolmivaiheisessa arviointimenettelyssä tonni- ja pitoisuusmallit ovat yksi osa menetelmää ja niiden tulosten avulla voidaan arvioida löytymättömiä mineraalivarantoja yhden kilometrin syvyyteen Suomen kallioperässä. Arvio voidaan tehdä syvemmällekin, mutta tällöin arvion epävarmuus kasvaa.

Työn tarkoitus oli luoda tonni- ja pitoisuusmallit fosfori- ja REE-esiintymille karbonaattisissa ja peralkalisissa-intruusioissa. Työn tonni- ja pitoisuusmallien tulokset eivät ole varsinaisia malmivarantoarvioita.

Tämän työn tuloksina:

- a. Kuvailtiin Suomen karbonaatti- ja alkalikivi-isäntäiset REE- ja P-esiintymät ja niiden mineraalivarannot.
- b. Tehtiin kattava julkaisematon Excel-muotoinen tietokanta kaikista globaaleista karbonaatti- ja peralkaliesiintymistä, joista oli arvioitu P- ja/tai REE-varannot sekä selvittää onko varantoarvio jonkin kansainvälisen tai kansallisen standardin mukainen.
- c. Päivitettiin kuvailevat malmimallit ja muodostettiin tonni- ja pitoisuusmallit karbonaatti- ja peralkalikivi-isäntäisille REE- ja P-esiintymille.
- d. Vertailtiin tilastollisesti karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymiä sekä keskenään että muihin tunnettuihin karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymiin alueellisesti, ajallisesti, tonnien ja pitoisuuksien osalta.

Suomesta tunnetaan 10 karbonaatti- ja 10 alkalikiviesiintymää, eikä näistä kaikista ole tehty varantoarviota jokin kansallisen tai kansainvälisen standardin mukaisesti. Excel-tietokannasta nähdään, että suurin osa esiintymien varannoista on arvioitu jonkin raportointikoodin mukaan, mikä luo varmuutta tonni- ja pitoisuusmalleihin. Julkaisemattomassa tietokannassa on 240 karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymän tiedot. Karbonaattien ja peralkalikivien kuvailevat mallit ovat ajantasaiset, joita tämän työn tonni- ja pitoisuusmalleihin valitut esiintymät noudattavat.

Tonni- ja pitoisuusmallien luotettavuus vaihtelee aineistojen välillä. Globaalin aineiston tulokset ovat luotettavampia ja esiintymien määrä on suurempi kuin Fennoskandian aineiston. Fennoskandian karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymiä ei ollut vaadittua 20 esiintymän vähimmäismäärää yhdessäkään tonni- ja pitoisuusmallissa. Tämän vuoksi Fennoskandian tuloksissa pitää huomioida epävarmuus. Epävarmuudessa pitää huomioida, että tämän tutkimuksen kivet ovat ”harvinaisia” ja niistä ei ole riittävästi varantotietoja varsinkaan kuvailevien mallien kriteerejä täyttävistä karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymistä. Mahdollisesti tulevaisuudessa karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymien tonni- ja pitoisuusmallit tarkentuvat, kun esiintymiä löydetään lisää ja niistä tehdään varantoarviot. Fennoskandian karbonaatti- ja peralkalikiviesiintymistä pitäisi arvioida varannot kaikista esiintymistä, mikä jatkossa parantaisi Fennoskandian arvion laatua.

Yleisesti aineistojen tonnit ja pitoisuudet eivät noudattaneet log-normaalijaukamaa. Vain Fennoskandian P-karbonaattien ja globaalien REE-karbonaattien tonnit ja pitoisuudet noudattivat log-normaalijaukamaa. Voidaan myös todeta, että aineistojen tonnit noudattivat log-normaalijaukamaa paremmin kuin pitoisuudet. Alueellisessa tarkastelussa Fennoskandian ja globaalien REE-karbonaatti- ja REE-peralkalikiviesiintymien tonneissa ja pitoisuuksissa ei ollut tilastollisesti eroja. Fennoskandian P-karbonaattien pitoisuuksissa oli eroja globaaleihin esiintymiin, mutta tonneissa ei ollut eroja. Venäjän Kuolan niemimaan esiintymät olivat maailmassa ainoat P-peralkaliesiintymät, joista oli olemassa varantoarviot. Kaikkiaan karbonaateissa olivat pienemmät P-pitoisuudet ja tonnit kuin peralkalikivissä. Vastaavasti karbonaateissa olivat suuremmat REE-pitoisuudet kuin peralkalikivissä, mutta karbonaateissa olivat pienemmät tonnit. Karbonaattien ja peralkalikivien REE-pitoisuudet olivat yleisesti hieman korkeampia fanerotsooisissa kuin prekambrisissa kivissä. REE-pitoisuuserot eri-ikäisissä karbonaateissa ja peralkalikivissä selittyvät Maan kuoren kehityksen ja vaipan kemiallisen koostumuksen muuttumisella.

Tonni- ja pitoisuusmalliin valittujen esiintymien kriteerejä olisi voitu määrittää ehkä tarkemmin, esimerkiksi REE-pitoisuudeltaan alle 3000 RE₂O₃ ppm esiintymät olisi voitu rajata pois karbonaattiista ja pitoisuudeltaan alle 1000 RE₂O₃ ppm esiintymät peralkalikivistä. Toisena hyvänä esimerkkinä rajaamisesta voidaan pitää Bayan Oboa, joka on maailman suurin REE-esiintymä. Bayan Obon geologia ja varantotiedot ovat hyvinkin epäselviä, eikä sitä näin ollen voitu asettaa mihinkään malmityyppiluokkaan, joten se rajattiin pois tämän työn analyysistä.

13 KIITOKSET

Haluan lämpimästi kiittää dosentti *Pasi Eilua* (GTK) mielenkiintoisesta pro gradu -aiheesta ja yhteistyöstä. Eilun kokemus malmigeologiasta, tonni- ja pitoisuusmalleista olivat minulle eduksi työn edetessä. Suoraselkäinen työskentely teki työstä mahdollisen laajuudestaan huolimatta. Työni erottuu varmasti positiivisesti muiden geologian pro gradu -tutkielmien joukosta. Haluan kiittää yliopistonlehtori *Timo Kilpeläistä* (Turun yliopisto) toimeliaisuudesta ja erinomaisesta ohjaamisesta. Kiitos filosofian tohtori *Kalevi Rasilaiselle* (GTK) neuvoista työhöni. Erikoistutkija *Olli Sarapään* (GTK) neuvoista oli apua. Haluan myös kiittää emeritusprofessori *Heikki Vartiaista* kirjoista. Kiitän geologi *Janne Hokkaa* edeltävästä tonni- ja pitoisuusmallityöstä antaen suuntaa tälle työlle. Geologian maisteriopiskelijoiden *Marek Lehtisen* ja *Tuomas Kautin* neuvoista oli suurta apua koskien kuvien laatua.

Oikein suuri kiitos kuuluu *Aaro & Vieno Tapaninaholle* ja *Aila Sillanpäälle* tuesta opiskeluaikanani. *Aaro* täytti kunnioitettavat 90 vuotta tämän työn aikana.

Kiitos vuosikurssilleni (2011) kaikista yhteisistä vuosista yliopistolla: *Annika, Eemi, Heli, Juho, Teresa, Tiia* ja *Ville-Veikko*.

14 LÄHTEET

- Abeyasinghe, P. 1987.** Rare earth and uranium minerals present daughter crystals in fluid inclusions, Mary Kathleen U-REE skarn, Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine* 51, s. 665-670.
- Aho, V.R. 2015.** Kallioperän rakenteiden kehitys Salon alueella Etelä-Suomessa. Turun yliopisto. Maantieteen ja geologian laitos, Geologian osasto, Pro gradu-tutkielma, 98 s.
- Al-Ani, T. 2013.** Mineralogy and petrography of Siilinjärvi carbonatite and glimmerite rocks, eastern Finland. Geological Survey of Finland, Raportti 164/2013, 15 s.
- Al-Ani, T. ja Pakkanen, L. 2013.** Mini-Atlas of REE-minerals in Finnish Bedrocks. Geological Survey of Finland, Raportti 115/2013, 42 s.
- Al-Ani, T., Sarapää, O. ja Torppa, A. 2010.** Petrography and Mineralogy of REE-bearing minerals of Iivaara, Otanmäki and Korsnäs alkaline rocks. Geologian tutkimuskeskus, Raportti M42/2010/15, 22 s.
- Al-Ani, T. ja Torppa, A. 2011.** REE-Nb Mineralogy in Katajakangas and Lamujärvi alkaline rocks, Central Finland. Geological Survey of Finland, Raportti 60/2011, 40 s.
- Alkane 2014.** Annual report 2014, ALKANE Resources Ltd, s. 103.
- Alkane 2012.** Corporate Presentation December 2012.
Saataavilla: <<http://www.alkane.com.au/pdf/presentations/20121210.pdf>>. Luettu 03.06.2016.
- Andersen, T. 1984.** Secondary processes in carbonatites - petrology of rodberg (hematite-calcite-dolomite carbonatite) in the Fen Central Complex, Telemark (South-Norway). *Lithos* 17, s. 227-245.
- Andersen, T. ja Taylor, P.N. 1988.** Pb isotope geochemistry of the Fen carbonatite complex, SE Norway: Age and petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, s. 209-215.
- Anderson, I.C., Frost, C.D. ja Frost, B.R. 2003.** Petrogenesis of the Red Mountain pluton, Laramie anorthosite complex, Wyoming: Implications for the origin of A-type granite. *Precambrian Research* 124, s. 243-267.
- Artemieva, I.M. 2003.** Lithospheric structure, composition and thermal regime of the East European Craton: implications for the subsidence of the Russian platform. *Earth and Planetary Science Letters* 213, s. 431-446.
- Arzamastsev, A.A., Arzamastseva, L.V., Glaznev, V.N. ja Raevskiy, Y.A. 1998.** The deep structure and composition of the lower units of Khibiny and Lovozero complexes, Kola Peninsula, Russia: a petrological and geophysical model. *Petrologiya* 6, s. 478-496.
- Arzamastsev, A.A., Arzamastseva, L.V., Zhirova, A. M. ja Glaznev, V.N. 2013.** Model of formation of the Khibiny-Lovozero ore-bearing volcanic-plutonic complex. *Geology of Ore Deposits* 55, s. 341-356.
- Arzamastsev, A.A., Bea, F., Glaznev, V.N., Arzamastseva, L.V. ja Montero, P. 2001.** Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russian Journal of Earth Sciences* 3, s. 3-24.
- Bailey, D.K. 1993.** Carbonate magmas. *Journal of the Geological Society* 150, s. 637-651.
- Bailey, D.K. ja Kearns, S. 2012.** New forms of abundant carbonatite-silicate volcanism: recognition criteria and further target locations. *Mineralogical Magazine* 76, s. 271-284.
- Bardina, N.Y. ja Popov, V.S. 1994.** Fenites: systematics, conditions of formation and significance for crustal magmatism. *Zapiski Vseross. Mineral. Obshch.* 123, s. 1-19.
- Barker, D.S. 1989.** Field relations of carbonatites. *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, s. 38-69.
- Barton, M.D. ja Johnson, D.A. 1996.** Evaporitic-source model for igneous-related Fe oxide-(REE-Cu-Au-U) mineralization. *Geology* 24, s. 259-262.
- Barton, P.B., Ludington, S., Ayuso, R.A., Gamble, B.M., John, D.A., Brew, D.A., Lindsey, D.A., Force, E. R., Goldfarb, R.J. ja Johnson, K.M. 1995.** Recommendations for assessments of undiscovered mineral resources. U.S. Geological Survey, Open File Report 95-82, 136 s.
- Bell, K. 2001.** Carbonatites: relationships to mantle-plume activity. Teoksessa: Buchan, K.L. ja Ernst, R.E.. (toim.). *Mantle Plumes: Their Identification Through Time*. Geological Society of America. Special Papers 352, s. 267-290.
- Bell, K. ja Blenkinsop, J. 1989.** Neodymium and strontium isotope geochemistry of carbonatites. In *Carbonatites: Genesis and Evolution* (K. Bell, ed.). Chapman & Hall, London, UK, s. 278-300.
- Bell, K., Castorina, F., Lavecchia, G., Rosatelli, G. ja Stoppa, F. 2004.** Is there a mantle plume below Italy? *EOS, Transactions American Geophysical Union* 85, s. 541-547.
- Bell, K., Kjarsgaard, B.A. ja Simonetti, A. 1999.** Carbonatites: into the twenty-first century. *Journal of Petrology* 39, s. 1839-1845.

- Bell, K. ja Rukhlov, A.S. 2004.** Carbonatites from the Kola Alkaline Province: origin, evolution and source characteristics. Teoksessa: Wall, F. ja Zaitsev, A.N. (toim.). Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. Mineralogical Society Series 10, s. 433-468.
- Bentzen, E.H., Ghaffari, H., Galbraith, L., Hammen, R.F., Robinson, R.J., Hafez, S.A. ja Annavarapu, S. 2013.** Preliminary economic assessment on the Bokan Mountain Rare Earth Element project, near Ketchikan, Alaska. Ucore Rare Metals, s. 244.
- Berger, V.I., Singer, D.A. ja Orris, G.J., 2009.** Carbonatites of the world, explored deposits of Nb and REE; database and grade and tonnage models. U.S. Geological Survey, Open-File Report 2009-1139, s. 17.
- Black, R., Lameyre, J. ja Bonin, B. 1985.** The structural setting of alkaline complexes. Journal of African Earth Sciences 3, s. 5-16.
- Bliss, J.D. (toim.) 1992.** Developments in mineral deposit modeling. U.S. Geological Survey, Bulletin 2004, 168 s.
- Bookström, A.A. 1977.** The magnetite deposits of El Romeral, Chile. Economic Geology 72, s. 1101-1130.
- Bose, P.N. 1884.** Geology of the Lower Narbada Valley between Nimáwar and Káwant. Geological Survey of India 21, s. 1-72.
- Bradley, D. ja McCauley, A. 2013.** A preliminary deposit model for lithium-cesium-tantalum (LCT) pegmatites. U.S. Geological Survey, Raportti 2013-1008, 7 s.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Girnis, A.V. ja Lahaye, Y. 2008.** Experimental melting of carbonated peridotite at 6-10 GPa. Journal of Petrology 49, s. 797-821.
- Briskey, J.A., Schulz, K.J., Mosesso, J.P., Horwitz, L.R. ja Cunningham C.G. 2007.** Environmental planning issues and a conceptual global assessment of undiscovered nonfuel mineral resources. Teoksessa: Briskey, J. A. ja Schulz, K. J. (eds). Proceedings for a Workshop on Deposit Modeling, Mineral Resources Assessment and Their Role in Sustainable Development. 31st International Geological Congress. Rio de Janeiro. Brazil, August 18-19, 2000. U.S. Geological Survey, Circular 1294, s. 19-28.
- Broman, C., Nyström, J.O., Henríquez, F. ja Elfman, M. 1999.** Fluid inclusions in magnetite-apatite ore from a cooling magmatic system at El Laco, Chile. Geological Survey of Sweden 121, s. 253-267.
- Brøgger, W.C. 1921.** Die Eruptivegesteine des Kristianiagebietes. IV. Das Fengebiet in Telemarken, Norwegen. Norske Vidensk. Skrift. Mat-Naturv. Kl. 1920, 408 s.
- Brooker, R.A. 1995.** The effect of CO₂ saturation on immiscibility between silicate and carbonate liquids: an experimental study. Journal of Petrology 39, s. 1905-1915.
- Brown, T.J., Wrighton, C.E., Idoine, N.E., Raycraft, E.R., Shaw, R.A., Deady, E.A., Rippingale, J. ja Bide, T. 2016.** World mineral production 2010–2014. British Geological Survey, Nottingham, Iso Britannia, 81 s.
- Bulakh, A.G. ja Ivanikov V.V. 1996.** Carbonatites of Turij peninsula, Kola: Role of magmatism and of metasomatism. Alkaline Rocks: Petrology and Mineralogy. Julkaisussa: Mitchell, R.H., Eby, G.N. ja Martin R.F. (toim.) The Canadian Mineralogist, Journal of Mineralogical Association of Canada 34, s. 403-409.
- Bhushan, S.K. ja Kumar, A. 2013.** First carbonatite hosted REE deposit from India. Journal of the Geological Society of India 81, s. 41-60.
- Capital 2013.** Annual Report 2013. Capital Mining Ltd, s. 55.
Saatavilla: <<http://www.capitalmining.com.au/announcements/annual-reports-cmy/57-2013-annual-report/file.html>>. Luettu 29.10. 2016.
- Casquet, C., Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Baldo, E., Galindo, C., Fanning, C.M. ja Dahlquist, J. 2012.** Fast sediment underplating and essentially coeval juvenile magmatism in the Ordovician margin of Gondwana, Western Sierras Pampeanas, Argentina. Gondwana Research 22, s. 664-673.
- Castor, S.B. 2008a.** Rare earth deposits of North America. Resource Geology 58, s. 337-347.
- Castor, S.B. 2008b.** The Mountain Pass Rare Earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. Canadian Mineralogist 46, s. 779-806.
- Castor, S.B. ja Hedrick, L.B. 2006.** Rare earth elements. Teoksessa: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. ja Krukowski, S.T. (toim.). Industrial Minerals volume. 7th edition. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Littleton, Colorado, Yhdysvallat, s. 769-792.
- Carlson, C.J. 2000.** Iron oxide systems and base metal mineralisation in northern Sweden. Teoksessa: Naslund, H.R., Henríquez, F., Nyström, J.O., Vivallo, W., Dobbs, F.M. ja Porter, T.M. (toim.). 2002. Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits. Australian Mineral Foundation. A global perspective 1, s. 283-296.
- Černý, P. 1991a.** Rare-element Granitic Pegmatites. Part I: Anatomy and Internal Evolution of Pegmatite Deposits. Geoscience Canada 18, s. 49-67.

- Černý, P. 1991b.** Rare-element Granitic Pegmatites. Part II: Regional to Global Environments and Petrogenesis. *Geoscience Canada* 18, s. 68-81.
- Černý, P. 1992.** Geochemical and petrogenetic features of mineralization in rare-element granitic pegmatites in the light of current research. *Applied Geochemistry* 7, s. 393-416.
- Chakhmouradian, A.R. ja Zaitsev, A.N. 2012.** Rare earth mineralization in igneous rocks: sources and processes. *Elements* 8, s. 347-353.
- Chen, W. ja Simonetti, A. 2013.** In-situ determination of major and trace elements in calcite and apatite, and U–Pb ages of apatite from the Oka carbonatite complex: insights into a complex crystallization history. *Chemical Geology*, 353, 151-172.
- Chernoff, C.B. ja Orris, G.J. 2002.** Data Set of World Phosphate Mines, Deposits, and Occurrences: Part A. Geologic Data. US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Chetwyn, C., Hill, A., Lusty, P. ja Walters, A. 2010.** Rare earth elements: a beginner's guide from the British Geological Survey, *Iso Britannia*, 44 s.
- Chung, C.F., Singer, D.A. ja Menzie, W.D. 1992.** Predicting Sizes of Undiscovered Mineral Deposits: An Example using Mercury Deposits in California. *Economic Geology* 87, s. 1174-1179.
- Claesson, S., Huhma, H., Kinny, P.D. ja Williams, L.S. 1993.** Svecofennian detrital zircon ages—implications for the Precambrian evolution of the Baltic Shield. *Precambrian Research* 64, s. 109-130.
- Clay, A.N. ja Ackroyd, B. 2013.** A preliminary economic assessment in the form of an independent technical report on MbAc fertilizer corp. Araxá Project, Venmyn Rand (Pty) Ltd, s. 113.
Saataavilla: <http://s1.q4cdn.com/736877097/files/doc_downloads/teh_reports/PEA%20final%20Jan%202013%20filed.pdf>. Luettu 29.10. 2016.
- Cliff, R.A. ja Rickard, D. 1992.** Isotope Systematics of the Kiruna Magnetite Ores, Sweden: Part 2. Evidence for a Secondary Event 400 m.y after Ore Formation. *Economic Geology* 87, s. 1121-1129.
- Cliff, R.A., Rickard, D. ja Blake, K. 1990.** Isotope systematics of the Kiruna magnetite ores, Sweden: Part 1. Age of the ore. *Economic Geology* 85, s. 1770-1776.
- COM 2010.** Report on Critical Materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Euroopan komissio. Brysseli, 85 s.
- COM 2014.** Report on Critical Materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Euroopan komissio. Brysseli, 38 s.
- Cooper, A.F. ja Reid, D.L. 1998.** Nepheline sovites as parental magmas in carbonatite complexes: evidence from Dicker Willem, southwest Namibia. *Journal of Petrology* 39, s. 2123-2136.
- Corriveau, L. 2006.** Iron oxide copper-gold (\pm Ag \pm Nb \pm P \pm REE \pm U) deposits: A Canadian perspective. Geological Survey of Canada. De la Couronne, Québec, Kanada, s. 1-23.
- Cotton, S. 2013.** Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons. Uppingham School. Rutland, Iso Britannia, 280 s.
- Cox, K.G., Bell, J.D. ja Pankhurts, R.J. 1979.** The interpretation of igneous rocks. George Allen and Unwin, Lontoo, UK, 450 s.
- Cox, D.P. ja Singer, D.A. (toim.) 1986.** Mineral deposit models. U.S. Geological Survey, Bulletin 1693, 379 s.
- Cronstedt, A.F. 1751.** Rön och försök gjorde med trenne järnmalms arter. *K. Vetenskaps Akademiens Handlingar* 12, s. 226-232.
- Cunningham, C.G., Bawiec, W.J., Schulz, K.J., Briskey, J.A., Carlin, J.F., Jr. ja Sutphin, D.M. 2007.** Minerals, biodiversity, and choices. Teoksessa: Briskey, J.A. ja Schulz, K.J. (toim.). Proceedings for a Workshop on Deposit Modeling, Mineral Resources Assessment and Their Role in Sustainable Development. 31st International Geological Congress. Rio de Janeiro. Brazil. August 18-19, 2000. U.S. Geological Survey, Circular 1294, s. 31-34.
- Currie, K.L. ja Ferguson, J. 1971.** A study of fenitization around the alkaline carbonatite complex at Callander Bay, Ontario, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 8, s. 498-517.
- Daigle, P. 2011.** Technical report on the Clay-Howells Fe-REE project, Ontario, Canada, Canada Rare Earth Corpo, s. 145.
Saataavilla: <<http://www.canadarareearth.com/upload/documents/technical-report-on-the-clay-howells.pdf>>. Luettu 29.10. 2016.
- Daigle, P. 2012a.** Elk Creek Nb project, Nebraska, U.S. Resource Estimate update. Quantum Rare Earth Developments Corp, s. 143.
- Daigle, P. 2012b.** Resource estimate and technical report for the Two Tom REE deposit of the Red Wine complex, Labrador, Canada. Rare Earth Metals Inc, s. 163.
Saataavilla: <<http://www.canadarareearth.com/upload/documents/twotom-43-101.pdf>>. Luettu 29.10. 2016.

- Daly, J.S., Balagansky, V.V., Timmerman, M.J. ja Whitehouse, M.J. 2006.** The Lapland-Kola orogen: Palaeoproterozoic collision and accretion of the northern Fennoscandian lithosphere. Geological Society, London, Memoirs 32, s. 579-598.
- Danilov, V.V. 2011.** Technical report on the Kutessay II Rare Earth property, Kemin district, Kyrgyzstan with REE resource estimate. Stans Energy KG, s. 151.
- Dawson, J.B. 1962.** Sodium carbonate lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. *Nature* 195, s. 1075-1076.
- Dawson, J.B., Pinkerton, H., Norton, G.E., Pyle, D.M., Browning, P., Jackson, D. ja Fallick, A.E. 1995.** Petrology and geochemistry of Oldoinyo Lengai la vas extruded in November 1988: magma source, ascent and crystallization. Teoksessa: Bell, K. ja Keller, J. (toim.) *Carbonatite Volcanism*. Springer-Verlag, s. 47-69.
- DigiKP 2014.** Digital bedrock map database - Finland DIGIKP in 2014. <<http://gtkdata.gtk.fi/mdae/index.html>>. Luettu 24.06. 2016.
- DeRoh 2013.** Semi annual report 2013, Deutsche Rohstoff AG, s. 22.
- Desharnais, G. ja Duplessis, C. 2011.** Montviel core zone REE mineral resource estimate technical report, Quebec, SGS Canada Inc, s. 74.
Saataavilla:<<http://ressourcesgeomega.ca/wp-content/uploads/2014/11/Montviel-initial-NI-43-101-resource-calculation.pdf>>. Luettu 08.11. 2016.
- Dostal, J. 2016.** Rare Metal Deposits Associated with Alkaline/Peralkaline Igneous Rocks. Teoksessa: Verplanck, P.L. ja Hitzman, W.H. 2016. Rare earth and critical elements in ore deposits. Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology* 18, s. 33-54.
- Dostal, J., Karl, S.M., Keppie, J.D., Kontak, D.J. ja Shellnutt, J.G. 2013.** Bokan Mountain peralkaline granitic complex, Alexander terrane (southeastern Alaska): evidence for Early Jurassic rifting prior to accretion with North America. *Canadian Journal of Earth Sciences* 50, s. 678-691.
- Dostal, J., Kontak, D.J., ja Karl, S.M. 2014.** The Early Jurassic Bokan Mountain peralkaline granitic complex (southeastern Alaska): Geochemistry, petrogenesis and rare-metal-mineralization. *Lithos* 202, s. 395-412.
- Downes, H., Balaganskaya, E., Beard, A., Liferovich, R. ja Demaiffe, D. 2005.** Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos* 85, s. 48-75.
- Downes, H., Wall, F., Demy, A. ja Szabo, C. 2012.** Continuing the Carbonatite Controversy. *Mineralogical Magazine* 76, s. 255-257.
- Drew, L.J. 1997.** Undiscovered petroleum and mineral resources: Assessment and controversy. New York: Plenum Press, 210 s.
- Drew, L.J., Meng, Q. ja Sun, W. 1990.** The Bayan Obo iron-rare earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. *Lithos* 26, s. 46-65.
- Dunn, B.M. 2014.** NI43-101 Technical Report "Update to Resource Estimate on the Hoidas Lake Property, Saskatchewan Canada". Star Minerals Group Ltd, s. 121.
Saataavilla:<<http://naviscorp.com/storage/app/media/Projects/Hoidas%20Lake/2014%20Hoidas%20Lake%2043-101.pdf>>. Luettu 29. 10. 2016.
- Edfelt, Å. 2007.** The Tjäröjåkka Apatite-Iron and Cu (-Au) Deposits, Northern Sweden. Division of Ore Geology and Applied Geophysics. Luleå University of Technology, väitöskirja, 167 s.
- Eggleston, T. ja Sides, E. 2011.** Wigu Hill Rare Earth Element project, Eastern Tanzania NI 43-101 technical report. Montero Mining and Exploration Ltd, s. 169.
Saataavilla: <<http://www.monteromining.com/projects/pdf/MONWiguHill-43101.pdf>>. Luettu 29.10. 2016.
- Ehlers, C., Lindroos, A. ja Selonen, O. 1993.** The late Svecofennian granitemigmatite zone of southern Finland - a belt of transpressive deformation and granite emplacement. *Precambrian Research* 64, s. 295-309.
- Eilu, P., Hallberg, A., Bergman, T., Feoktistov, V., Korsakova, M., Krasotkin, S., Lampio, E., Litvinenko, V., Nurmi, P.A., Often, M., Philippov, N., Sandstad, J.S., Stromov, V. ja Tontti, M. 2007.** Fennoscandian Ore Deposit Database – explanatory remarks to the database. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 168, 19 s.
- Eilu, P. (toim.) 2012.** Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia. Geological Survey of Finland. Special Paper 53, 401 s.
- Eilu, P., Rasilainen, K., Halkoaho, T., Huovinen, I., Kärkkäinen, N., Kontoniemi, O., Lepistö, K., Niiranen T. ja Sorjonen-Ward, P. 2015.** Quantitative assessment of undiscovered resources in orogenic gold deposits in Finland. Geological Survey of Finland. Report of Investigation 216, 318 s.

- Eklund, O. 1993.** Coeval contrasting magmatism and magma mixing in Proterozoic postand anorogenic granites, Åland, SW Finland. Department of Geology, Åbo Akademi University, Åbo, Finland, 57 s.
- Eklund, O., Konopelko, D., Rutanen, H., Fröjdö, S. ja Shebanov, A.D. 1998.** 1.8 Ga Svecofennian post-collisional shoshonitic magmatism in the Fennoscandian shield. *Lithos* 45, s. 87-108.
- Eklund, O. ja Shebanov, A. 2002.** A Slab Breakoff Model for the Differentiation of the Svecofennian Crust in Southern Finland. Teoksessa: Lahtinen, R., Korja, A., Arhe, K., Eklund, O., Hjelt, S.-E. ja Pesonen, L.J. (toim.). *Lithosphere 2002 - Second Symposium on the Structure, Composition and Evolution of the Lithosphere in Finland. Programme and Extended Abstracts*, Espoo, Finland, November 12-13, 2002. Institute of Seismology, University of Helsinki, Raportti S-42, s. 9-13.
- Ercit, T.S. 2005.** REE-enriched granitic pegmatites. Rare-element geochemistry and mineral deposits. Geological Association of Canada. GAC Short Course Notes 17, s. 175-199.
- EURARE 2013.** REE mineralisation in Norway. The EURARE project founded by the European Commission (EC). Norjan REE-esiintymät: <<http://www.eurare.eu/countries/norway.html>>. Luettu 03.06.2016.
- Euroopan komissio 2014a.** Report on critical raw materials for the EU, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Brysseli, Belgia. 41 s.
Saataavilla: <<http://ec.europa.eu/DocsRoom/?locale=en>>. Luettu 03.11.2016.
- Euroopan komissio 2014b.** Ehdotus Euroopan parlamentin ja neuvoston asetukseksi konfliktialueilta ja korkean riskin alueilta peräisin olevien tinan, tantaalin ja volframin, niiden malmien ja kullan toimitusketjuun sovellettavan, vastuullisten tuojien omaehtoiseen vakuutukseen perustuvan unionin due diligence – järjestelmän perustamisesta. Brysseli, Belgia, 37 s.
- Euroopan Komissio 2014c.** Yhteinen tiedonanto Euroopan parlamenteille ja neuvostolle: Konfliktialueilta ja korkean riskin alueilta peräisin olevien mineraalien vastuullinen hankinta – Yhteinen lähestymistapa EU:lle. Brysseli, Belgia, 13 s.
- Euroopan Unioni 2015.** Annex 1: Greenland mineral deposit descriptions. 65 s. <
http://europa.eu/geninfo/query/index.do?queryText=Greenland+mineral+deposit+descriptions&summary=sumsumm&more_options_source=global&more_options_date=* &more_options_date_from=&more_options_date_tt=&more_options_language=en&more_options_f_formats=* &swlang=en>. Luettu 04.07.2016.
- Fan, H.R., Yang, K.F., Hu, F.F., Liu, S. ja Wang, K.Y. 2016.** The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: controversy and ore genesis. *Geoscience Frontiers* 7, s. 335-344.
- Fettes, D.J., Desmons, J. ja Árkai, P. 2007.** Metamorphic rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks. Cambridge University Press. Cambridge, Iso Britannia, 244 s.
- Flynn, R.T. ja Burnham, C.W. 1978.** An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, s. 685-701.
- FODD 2015.** Fennoscandian Ore Deposit Database. Geological Survey of Finland (GTK), Geological Survey of Norway (NGU), Geological Survey of Russia (VSEGEI), Geological Survey of Sweden (SGU), SC Mineral. <<http://gtkdata.gtk.fi/fmd/>>. Luettu 02.06.2016.
- FOSKOR 2011.** Annual Report 2011, 173 s.
- Fredholm, K.A. 1891.** Bergarter och malmer i Luossavaara och Kiirunavaara. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar* 13, s. 266-270.
- Frietsch, R. ja Perdahl, J.A. 1995.** Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types. *Ore Geology Reviews* 9, s. 489-510.
- Gaál, G. ja Gorbatshev, R. 1987.** An Outline of the Precambrian evolution of the Baltic Shield. *Precambrian research* 35, s. 15-52.
- Gaál, G. 1990.** Tectonic styles of Early Proterozoic ore deposition in the Fennoscandian Shield. *Precambrian Research* 46, s. 83-114.
- Gagnon, G., Rousseau, G., Camus, Y. ja Gagné, J. 2015.** NI 43-101 Technical report, preliminary economic assessment of Ashram rare earth deposit for Commerce Resources Corp. SGS Canada Inc, s. 219.
Saataavilla: <https://www.commerceresources.com/assets/docs/reports/2015-01-07_GG-PEA-Report.pdf>. Luettu 29.10.2016.
- Gao, H.Z. 2009.** General comments on rare earth and scarce resources in Bayan Obo (in Chinese): Science & Technology of Baotou Steel (Group) Corporation 35, s. 1-6.
- GCI 2012.** Geological report and resource estimate for the Glenover carbonaite project, Geo-Consult International (Pty) Ltd, s. 155.
- Gehör, S. 2010.** Soklin kaivosshanke. Kaivosseminaari. Yara Suomi Oy. 18 s.

- Geijer, P. 1910.** Igneous rocks and iron ores of Kiirunavaara, Luossavaara and Tuollavaara. *Economic Geology* 5, s. 699-718.
- Geijer, P. 1931.** The iron ores of the Kiruna type. Geological Survey of Sweden 367, 39 s.
- Geijer, P. 1961.** The geological significance of the cerium mineral occurrences of the Bastnäs type in Central Sweden. *Arkiv för Mineralogi och Geologi* 3, s. 99-105.
- Genge, M.J., Price, G.D. ja Jones, A.P. 1995.** Molecular dynamics simulations of CaCO₃ melts to mantle pressures and temperatures: implications for carbonatite magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 131, s. 225-238.
- Gill, R. 2010.** *Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide*. Wiley-Blackwell. Chichester, Iso Britannia, 440 s.
- Gittins, J., Beckett, M.F. ja Jago, B.C. 1990.** Composition of the fluid phase accompanying carbonatite magma: a critical examination. *American Mineralogist* 75, s. 1106-1109.
- Gittins, J. ja Harmer, R.E. 1997.** What is ferrocarnatite? A revised classification. *Journal of African Earth Sciences* 25, s. 159-168.
- Goodenough, K.M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J. ja Bertrand, G. 2016.** Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geology Reviews* 72, s. 838-856.
- Gowans, R.M., Lewis, W.J., Shoemaker, S.J., Spooner, J. ja Zalnierunas, R.V. 2014.** NI43-101 Technical report on the preliminary economic assessment (PEA) for the Stange Lake property, Quebec, Canada. Quest Rare Minerals Ltd, s. 258.
Saataavilla: <<http://www.questrareminerals.com/pdfs/Strange%20Lake%20PEA%20NI%2043-101%20Report%20FINAL%209%20April%202014%20REV%20E.pdf>>. Luettu 29.10. 2016.
- GreMinEng 2015.** Annual Report 2015. Greenland Minerals and Energy Ltd, s. 80.
- Grenier, L. ja Tremblay, J.F. 2013.** NI43-101 Technical report, updated mineral resource estimate for rare earth elements, 2012. IAMGOLD corp, s. 166.
Saataavilla: <<http://www.infomine.com/index/pr/PB/39/93/PB399305.PDF>>. Luettu 29.10. 2016.
- Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Abe, N., Aulbach, S., Davies, R.M., Pearson, N.J., Doyle, B.J. ja Kivi, K. 2003.** The origin and evolution of archean lithospheric mantle. *Precambrian Research* 127, s. 19-41.
- Groves, D.I., Bierlein, F.P., Meinert, L.D. ja Hitzman, M.W. 2010.** Iron oxide copper-gold (IOCG) deposits through Earth history: Implications for origin, lithospheric setting, and distinction from other epigenetic iron oxide deposits. *Economic Geology* 105, s. 641-654.
- Grunsky, E.C. 1995.** Grade and Tonnage Data for British Columbia Mineral Deposit Models. Teoksessa: Grant, B., and Newell, J. M. (toim.) B.C. Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources 1, s. 1-12.
- GTK 2010.** Suomen Mineraalistrategia. Geologian tutkimuskeskus. Kirjapaino Keili Oy, Vantaa, 19 s.
- GTK 2016.** Active Map Explorer: Mineral Deposits and Exploration. <<http://gtkdata.gtk.fi/mdae/index.html>>. Luettu 02.01.2016.
- Gysi, A., Williams-Jones, A.E. ja Collins, P. 2016.** Lithogeochemical Vectors for Hydrothermal Processes in the Strange Lake Peralkaline Granitic REE-Zr-Nb Deposit. *Economic Geology* 111, s. 1241-1276.
- Grönlannin hallitus 2016.** List of minerals and petroleum licences in Greenland.
<https://www.govmin.gl/images/list_of_licences__20160105.pdf>. Luettu 10.07. 2016.
- Haapala, L. ja Rämö, O.T. 1999.** Rapakivi granites and related rocks: An introduction. Teoksessa: Haapala, I. ja Rämö, O.T. (toim.). Rapakivi granites and related rocks. *Precambrian Research* 95, s. 1-7.
- Halama, R., Vennemann, T., Siebel, W. ja Markl, G. 2005.** The Grønødal-Ika carbonatite-syenite complex, South Greenland: carbonatite formation by liquid immiscibility. *Journal of Petrology* 46, s. 191-217.
- Hakapää, A. ja Lappalainen, P. 2009.** Kaivos- ja louhintatekniikka. Opetushallitus, Vammalan Kirjapaino Oy, 388 s.
- Hammarstrom, J.M., Bookstrom, A.A., Dicken, C.L., Drenth, B.J., Ludington, S., Robinson, G.R., Jr., Setiabudi, B.T., Sukserm, W., Sunuhadi, D.N., Wah, A.Y.S. ja Zientek, M.L., with contributions from Cox, D.P., Jarnyaharn, P., Kopi, G., Ngoc, N.T.M., Otarawanna, P., Pei, C.S., Phany, U., Van Quy, N., Sakimoto, T., Saroa, D., Soares de Costa, N., Sotham, S., Sim, I.M., Trung, N.N., Wongsomasak, S., Yokarti, B. ja Zaw, K. 2013.** Porphyry copper assessment of Southeast Asia and Melanesia. U.S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2010-5090-D, 332 s.
- Harlov, D.E., Andersson, U.B., Förster, H.J., Nyström, J.O., Dulski, P. ja Broman, C. 2002.** Apatite-monazite relations in the Kiirunavaara magnetite-apatite ore, northern Sweden. *Chemical Geology*, 191, s. 47-72.

- Harper, F., Venter, M., Hall, M., Siegfried, P., Brown, J., Stripp, G., de Jager, C., Scheepers, J., Wiid, G., Vivier, K. ja Grobler, M. 2012.** Amended independent technical report on the results of a preliminary economic assessment of Frontier Rare Earths Limited's Zandkopsdrift rare earth project, located in the Northern Cape province of South Africa. Frontier Rare Earths Ltd, s. 134.
- Harris, W.G. 2002.** Phosphate minerals. Teoksessa: Dixon, J.B. ja Schulze, D.G. (toim.). Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Wisconsin, Yhdysvallat. Soil Science Society of America Book Series 7, s. 637-665.
- Harris, D.P., Rieber, M., Cook, D., Marsh, S., Meinert, L., Myers, D., Nielsen, R., Skinner, B., Sumner, J., Tifley, S., Marlow, J. ja Stanley, M. 1993.** Evaluation of the United States Geological Survey's three-step assessment methodology. U.S. Geological Survey, Open-File Report 93-238, 491 s.
- Hartikainen, H. 1991.** Potential mobility of accumulated phosphorus in soil as estimated by the indices of Q/I plots and by extractant. Soil Science 152, s. 204-209.
- Hastings Technology Metals 2016.** Hastings Technology Metals Ltd yhtiön sivut: <<http://hastingstechmetals.com/index.php/projects/brockman-project/brockman-jorc-resource>>. Luettu 03.06.2016.
- Hatch, G.P. 2012.** Dynamics in the global market for rare earths. Elements 8, s. 341-346.
- Heilimo, E., Heino, P. ja O'Brien, H. 2015.** Constraints on the Formation of the Archean Siilinjärvi Carbonatite-Glimmerite Complex, Fennoscandian Shield. Goldschmidt seminaari, 16.-21. 2015. Tšekki, Praha. Goldschmidt Abstrakti, s. 1220.
- Heinrich, E.W. 1966.** The Geology of Carbonatites. Rand McNally, Company Chicago. Illinois, Yhdysvallat, 608 s.
- Helenius, H. 1989.** Tilastollisten menetelmien perustiedot. 2. painos, Paino-S Ky, Tampere, 412 s.
- Henderson, P. 1984.** Rare earth element geochemistry. Lontoo, Iso Britannia. Elsevier, 501 s.
- Henderson, P. 1996.** The rare earth elements: introduction and review. Teoksessa: Jones, A.P., Wall F. ja Williams, C.T. (toim.). Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. Chapman & Hall. Lontoo, Iso Britannia. 1. painos. Springer Science & Business Media. Mineralogical Society Series 7, s. 1-17.
- Henríquez, F., Naslund, H.R., Nyström, J.O., Vivallo, W., Aguirre, R., Dobbs, F.M. ja Lledó, H. 2003.** New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, northern Chile—a discussion. Economic Geology 98, s. 1497-1500.
- Hernesniemi, H., Berg-Andersson, B., Rantala, O. ja Suni, P. 2011.** Kalliosta kullaksi kummusta klusteriksi, Suomen mineraaliklusterin vaikuttavuusselvitys. Elinkeinoelämän tutkimuslaitos (ETLA). Taloustieto Oy, Helsinki, 241 s.
- Hildebrand, R.S. 1986.** Kiruna-type deposits; their origin and relationship to intermediate subvolcanic plutons in the Great Bear magmatic zone, Northwest Canada. Economic Geology 81, s. 640-659.
- Himmi, R. 1975.** Outokumpu Oy:n Korsnäsän ja Petolahden kaivosten vaiheita. Vuoriteollisuus 33, s. 35-38.
- Hitzman, M.W. 2000.** Iron oxide-Cu-Au deposits: what, where, when and why. Teoksessa: Naslund, H.R., Henríquez, F., Nyström, J.O., Vivallo, W., Dobbs, F.M. ja Porter, T.M. (toim.). 2002. Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits. Australian Mineral Foundation A global perspective 1, s. 9-26.
- Hitzman, M.W. 2007.** Mining of the future and implications for mineral exploration. 6th Fennoscandian Exploration and Mining. Final programme and abstracts. Rovaniemi. Lapin liitto, s. 25-26.
- Hitzman M.W., Oreskes N. ja Einaudi M.T. 1992.** Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron-oxide (Cu-U-Au-REE) deposits. Precambrian Research 58, s. 241-287.
- Hoatson, D.M., Jaireth, S. ja Mieizitis, Y. 2011.** The major rare-earth-element deposits of Australia: geological setting, exploration, and resources. Geoscience Australia. Canberra, Australia, 204 s.
- Hokka, J. 2011.** Malmiesiintymamalli Suomen orogeenisille kultaesiintymille. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto. Geologian laitos, 63 s.
- Holtan, H., Kamp-Nielsen, L. ja Stuanes, A.O. 1988.** Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. Hydrobiologia 170, s. 19-34.
- Holtstam, D., Andersson, U.B., Broman, C. ja Mansfeld, J. 2014.** Origin of REE mineralization in the Bastnäs-type Fe-REE-(Cu-Mo-Bi-Au) deposits, Bergslagen, Sweden. Mineralium Deposita 49, s. 933-966.
- Holtstam, D. ja Broman, C. 2002.** Lanthanide mineralizations of Bastnäs type: overview and new data. GFF 124, s. 230-231.
- Hou, Z., Liu, Y., Tian, S., Yang, Z. ja Xie, Y. 2015.** Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments. Scientific Reports 5, 10 s.

- Hou, Z., Tian, S., Xie, Y., Yang, Z., Yuan, Z., Yin, S., Yi, L., Fei, H., Zou, T., Bai, G. ja Li, X. 2009.** The Himalayan Mianning–Dechang REE belt associated with carbonatite–alkaline complexes, eastern Indo-Asian collision zone, SW China. *Ore Geology Reviews* 36, s. 65-89.
- Housecroft, C.E. ja Sharpe, A.G. 2012.** *Inorganic Chemistry*. 4. painos. Prentice Hall, Pearson. Harlow, Iso Britannia, 1256 s.
- Hudson 2012.** Management discussion and analysis (Form 51-102F1). Hudson Resources Inc, s. 16.
- Hugg, R. 1980.** Halpasen karbonaattijuonen tutkimukset 1980. Rautaruukki Oy, Raportti. 26 s.
- Hugg, R. 1985.** Katajakangas, geologinen malmiarvio. Rautaruukki Oy, Raportti OU 12/85. 25 s.
- Hugg, R. ja Heiskanen, V. 1983.** Rautaruukki Oy OU 2/79. Raportti 8.2.1983.
- Huhma, H. 1986.** Sm-Nd, U-Pb and Pb-Pb isotopic evidence for the origin of the Early Proterozoic Svecofennian crust in Finland 337. *Geologian tutkimuskeskus*, 48 s.
- Huhma, H., Cliff, R.A., Perttunen, V. ja Sakko, M. 1990.** Sm–Nd and Pb isotopic study of mafic rocks associated with early Proterozoic continental rifting: the Peröphja schist belt in northern Finland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104, s. 369-379.
- Hytönen, K. 1999.** Suomen Mineraalit. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, *Geologian tutkimuskeskus*, Espoo, erillisjulkaisu, 399 s.
- Härmälä, O. ja Liferovich, R. 2001.** Siilinjärvi Carbonatite Complex. Teoksessa: Gehör, S., Liferovich, R. ja Wall, F. (toim.). Formation, exploration and exploitation of economic deposits associated with mantle carbon. Excursion guide. RES TERRAE - Publications of Oulu Mining School. University of Oulu, Sarja 19, s. 14-20.
- Högbom, A.G. 1895.** Über das Nephelinsyenitgebiet auf der Insel Alnö. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar* 17, s.100-160.
- Hölttä, P., Balagansky, V., Garde, A.A., Mertanen, S., Peltonen, P., Slabunov, A. ja Whitehouse, M. 2008.** Archean of Greenland and Fennoscandia. *Episodes* 31, s. 13-19.
- IBM 2010.** SPSS Statistics 19 brief guide. IBM, SPSS Inc, 171 s.
- Idman, H., Kahra, A., Heikkinen, P. ja Lehtinen, K. 2007.** Exploration and mining in Finland’s protected areas, the Sami homeland and the reindeer herding area: guide. MTI julkaisu 30/2007, Työ- ja elinkeinoministeriö, Helsinki, 87 s.
- Ihlen, P.M., Schiellerup, H., Gautneb, H. ja Skår, Ø. 2014.** Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential—A review. *Ore Geology Reviews* 58, s. 126-147.
- Iijina, M. 2015.** Best practice for Assessment and Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Mineral Reserves. *Geologiliitto maaliskuu 2015, Esitelmä*, 15 s.
- IUPAC 2016.** The International Union of Pure and Applied Chemistry. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä. Saatavilla: <<http://www.iupac.org/highlights/periodic-table-of-the-elements.html>>. Luettu 26.01.2016.
- Jaireth, S., Hoatson, D.M. ja Miezitis, Y. 2014.** Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. *Ore Geology Reviews* 62, s. 72-128.
- Johannsen, A. 1938.** A Descriptive Petrography of the Igneous Rocks IV. University of Chicago Press, Chicago, Illinois.
- Jones, A.P., Genge, M. ja Carmody, L. 2013.** Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 75, s. 289-322.
- Jones, A.P., Wall, F. ja Williams, C.T. 1996.** Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. Chapman & Hall. Lontoo, Iso Britannia. 1. painos. Springer Science & Business Media 7, 357 s.
- Jonsson, E., Högdahl, K., Sahlström, F., Nysten, P. ja Sadeghin, M. 2014.** The paleoproterozoic skarn-hosted REE mineralisations of Bastnäs-type: Overview and mineralogical-geological character. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference. Milos, Kreikka, 04-07.09.2014, s. 382-389.
- Jonsson, E., Troll, V.R., Högdahl, K., Harris, C., Weis, F., Nilsson, K.P. ja Skelton, A. 2013.** Magmatic origin of giant ‘Kiruna-type’ apatite-iron-oxide ores in Central Sweden. *Scientific Reports* 3, 8 s.
- JORC 2012.** Australasian Code for Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Ore Reserves (The JORC Code) [online]. Available from: <<http://www.jorc.org>> (The Joint Ore Reserves Committee of The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Australian Institute of Geoscientists and Minerals Council of Australia).
- Jordens, A., Cheng, Y.P. ja Waters, K.E. 2013.** A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering* 41, s. 97-114.
- Jung, S., Vieten, K., Romer, R.L., Mezger, K., Hoernes, S. ja Satir, M. 2012.** Petrogenesis of Tertiary alkaline magmas in the Siebengebirge, Germany. *Journal of Petrology* 53, s. 2381-2409.
- Jørgensen, J.Ø. ja Holm, P.M. 2002.** Temporal variation and carbonatite contamination in primitive ocean island volcanics from São Vicente, Cape Verde Islands. *Chemical Geology* 192, s. 249-267.

- Kankaanpää, T. 2013.** Siilinjärvi Phosphate Mine – fourth decade ongoing. 9th Fennoscandian Exploration and Mining - FEM 2013 Presentation in PDF form. Yara Suomi Oy.
<http://fem.lappi.fi/c/document_library/get_file?folderId=1405164&name=DLFE-20769.pdf>.
Luettu 29.12.2015.
- Karjalainen, L. 2010.** Tilastotieteen perusteet. 1. painos. Pii-kirjat ky, 255 s.
- Keller, J. ja Spettel, B. 1995.** The trace element composition and petrogenesis of natrocarbonatites. Teoksessa: Bell, K. ja Keller, J. (toim.) Carbonatite Volcanism. Springer-Verlag, s. 70-86.
- Keller, J. ja Zaitsev, A.N. 2012.** Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania: composition of lavas from 1988 to 2007. Lithos 148, s. 45-53.
- Kepler, H. 2003.** Water solubility in carbonatite melts. American Mineralogist 88, s. 1822-1824.
- Kihlman, S. ja Lauri, L.S. 2013.** Kriittiset metallit ja mineraalit sekä niiden alueellinen jakautuminen ja esiintymispotentiaali Suomen ja Fennoskandian alueilla. Geologian tutkimuskeskus, Rovaniemi, Raportti 213, 18 s.
- Kivinen, M. ja Aumo, R. (toim.) 2015.** Kaivostoiminta ja malminetsintä Suomessa: Teollisuuden tukijalasta verkostoyhteiskunnan osaksi. Summary: Mining and mineral exploration in Finland: From a national industrial interest to an actor in the network society. Geological Survey of Finland, Tutkimusraportti 221, 99 s.
- Kodal 2015.** Group annual report and financial statements for the year ended 31 March 2015. Kodal minerals Plc, s. 57.
Saatavilla: <http://www.kodalminerals.com/sites/default/files/report_files/Report%20and%20Accounts%202015.pdf>. Luettu. 29.10. 2016.
- Kogarko, L.N. 1993.** Geochemical characteristics of oceanic carbonatites from the Cape Verde Islands. South African Journal of Geology 96, s. 119-125.
- Kogarko, L.N., Lahaye, Y. ja Brey, G.P. 2010.** Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics. Mineralogy and Petrology 98, s. 197-208.
- Kogarko, L.N., Kononova, V.A., Orlova, M.P. ja Woolley, A.R. 1995.** Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. Part 2: Former USSR. Lontoo, Iso Britannia ja New York, Yhdysvallat. Chapman and Hall, s. 238-239.
- Kogarko, L.N., Williams, C.T. ja Woolley, A.R. 2002.** Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, agpaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia. Mineralogy and Petrology 74, s. 1-24.
- Kohonen, J. ja Rämö, O.T. 2005.** Sedimentary rocks, diabases, and late cratonic evolution. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P.A. ja Rämö, O.T. (toim.), Precambrian Geology of Finland – Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield. Elsevier B.V., Amsterdam, s. 563-604.
- Kolb, J. 2015.** Assessment of orogenic gold mineralisation in Greenland. Geology and Ore 26, 12 s.
- Kontinen, A. 1987.** An early Proterozoic ophiolite - the Jormua maficultramafic complex, northern Finland. Precambrian Research 35, s. 313-341.
- Kontinen, A., Huhma, H., Lahaye, Y. ja O'Brien, H. 2013a.** New U–Pb zircon age, Sm–Nd isotope and geochemical data for Otanmäki suite granites in the Kainuu area, central Finland. Teoksessa: Hölttä, P. (toim.). Current Research: GTK Mineral Potential Workshop, Kuopio, May 2012. Geological Survey of Finland, Raportti 198, s. 65-69.
- Kontinen, A., Huhma, H., Lahaye, Y., O'Brien, H. ja Torppa, A. 2013b.** Shoshonitic and alkaline 1.86–1.85 Ga magmatism at the contact of the Svecofennian and Karelian domains in the Pyhäntä area, central Finland. Teoksessa: Hölttä, P. (toim.). Current Research: GTK Mineral Potential Workshop, Kuopio, May 2012. Geological Survey of Finland, Report of Investigation 198, s. 75-79.
- Kokko, M. 2014.** Toimialaraportti: Kaivosteollisuus 2/2014. Työ- ja elinkeinoministeriön ja Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskusten julkaisu, 72 s.
- Korja, A., Lahtinen, R. ja Nironen, M. 2006.** The Svecofennian orogen: a collage of microcontinents and island arcs. Geological Society, London, Memoirs 32, s. 561-578.
- Korovkin, V.A., Turyleva, L.V., Rudenko, D.G., Juravlev, A.V. ja Kluchnikova, G.N. 2003.** Mineral resources of the Northwest Russian Federation. St Petersburg: VSEGEI Cartographic Factory, 520 s.
- Korsman, K., Hölttä, P., Hautala, T. ja Wasenius, P. 1984.** Metamorphism as indicator of evolution and structure of the crust in eastern Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 328, 40 s.
- Korsman, K. ja Koistinen, T. 1998.** Suomen kallioperän yleispiirteet. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P. ja Rämö, T. Suomen kallioperä 3000, s. 93-103.
- Korsakova, M., Krasotkin, S., Stromov, V., Iljina, M., Lauri, L. ja Nilsson, P. 2012.** Metallogenic areas in Russian part of the Fennoscandian shield. Teoksessa: Eilu, P. (toim.). Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia. Geological Survey of Finland, Special Paper 53, s. 343-395.

- Kovalenko, V.I., Tsaryeva, G.M., Goreglyad, A.V., Yarmolyuk, V.V., Troitsky, V.A., Hervig, R.L. ja Farmer, G.L. 1995.** The peralkaline granite-related Khaldzan-Buregtey rare metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongolia. *Economic Geology* 90, s. 530-547.
- Kramm, U. ja Kogarko, L.N. 1994.** Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero agpaitic centres, Kola alkaline province, Russia. *Lithos* 32, s. 225-42.
- Kramm, U., Kogarko, L.N., Kononova, V.A. ja Vartiainen, H. 1993.** The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: Precise Rb-Sr ages define 380-360 Ma age range for all magmatism. *Lithos* 30, s. 33-44.
- Kramm, U. ja Sindern, S. 2004.** Timing of Kola ultrabasic alkaline, alkaline and phoscorite carbonatite magmatism. Teoksessa: Wall F. ja Zaitsev A.N. (toim.). *Phoscorites and carbonatites from Mantle to Mine*. Mineralogical Society Series 10, s. 75-97.
- Kresten, P. 1988.** The chemistry of fenitization: examples from Fen, Norway. *Chemical Geology* 68, s. 329-349.
- Krishnamurthy, N. ja Gupta, C.K. 2004.** Extractive metallurgy of rare earths. CRC press. New York, Yhdysvallat, 506 s.
- Krishnamurthy, N. ja Gupta, C.K. 2016.** Extractive Metallurgy of Rare Earths 2016, Second Edition. Taylor & Francis Group. Yhdysvallat. 745 s.
- Kueppers, A. 2011.** Analysis: Russia not ready to cover China rare earths gap, Reuters. <<http://www.reuters.com/article/2011/10/21/us-russia-rare-earth-idUSTRE79K10O20111021>>. Luettu 04.11. 2016.
- Kukhareenko, A.A., Bulakh, A.G., Il'inskii, G.A., Shinkarev, N.F. ja Orlova, M. P. 1971.** Metallogeny of alkaline rocks in the East of the Baltic Shield. Teoksessa: *Trudy Leningradskogo Obschestva Estestvoispytatelei* 72, 280 s. (venäjäksi).
- Kukhareenko, A.A., Orlova, M.P., Bulakh, A.G., Bagdasarov, E.A., Rimskaya-Korsakova, O.M., Nefedov, Ye.I., Ilyinskiy, G.A., Sergeev, A.C. ja Abakumova, N.B. 1965.** The Caledonian complex of the ultrabasic alkaline rocks and carbonatites of the Kola Peninsula and northern Karelia. *Nedra, Moskova*. s. 368-375.
- Kukkonen, I.T., Kuusisto, M., Lehtonen, M. ja Peltonen, P. 2008.** Delamination of eclogitized lower crust: Control on the crust-mantle boundary in the central Fennoscandian shield. *Tectonophysics* 457, s. 111-127.
- Kumar, K.V., Frost, C.D., Frost, B.R. ja Chamberlain, K.R. 2007.** The Chimakurti, Errakonda, and Uppalapadu plutons, Eastern Ghats belt, India: An unusual association of tholeiitic and alkaline magmatism. *Lithos* 97, s. 30-57.
- Kähkönen, Y. 2005.** Svecofennian supracrustal rocks. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P. ja Rämö, T. (toim.). *Precambrian geology of Finland - Key to the evolution of the Fennoscandian shield*. Amsterdam: Elsevier B.V., s. 343-393.
- Laajoki, K. 2005.** Karelian supracrustal rocks. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P.A. ja Rämö, O.T. (toim.). *Precambrian Geology of Finland - Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*. Elsevier B.V., Amsterdam, s. 279-342.
- Lahtinen, R. 2012.** Main geological features of Fennoscandia. Teoksessa: Pasi, E. 2012 (toim.). *Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia*. Geological Survey of Finland, Special Paper 53, s. 13-17.
- Lahtinen, R., Garde, A.A. ja Melezhik, V.A. 2008.** Paleoproterozoic evolution of Fennoscandia and Greenland. *Episodes* 31, s. 20-28.
- Lahtinen, R., Hallberg, A., Korsakova, M., Sandstad, J.S. ja Eilu, P. 2012.** Main metallogenic events in Fennoscandia: summary. Teoksessa: Eilu, P. (toim.). 2012. *Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia*. Geological Survey of Finland. Special Paper 53, s. 397-401.
- Lahtinen, R., Korja, A. ja Nironen, M. 2005.** Paleoproterozoic tectonic evolution. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P.A. ja Rämö, O.T. (toim.), *Precambrian Geology of Finland - Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*. Elsevier B.V., Amsterdam, s. 481-532.
- Lahtinen, R., Korja, A., Nironen, M. ja Heikkinen, P. 2009.** Palaeoproterozoic accretionary processes in Fennoscandia. *Geological society London. Special Publications* 318, s. 237-256.
- Lai, X., Yang, X., Liu, Y. ja Yan, Z. 2016.** Genesis of the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit: Evidences from Pb-Pb age and microanalysis of the H8 Formation in Inner Mongolia, North China Craton. *Journal of Asian Earth Sciences* 120, s. 87-99.
- Larsen, L.M. ja Sørensen, H. 1987.** The Ilfmaussaq intrusion - progressive crystallization and formation of layering in an agpaitic magma. Teoksessa: Fitton, J.G. ja Upton, B.G.J. (toim.). *Alkaline Igneous Rocks*. Geological Society Special Publication 30, s. 473-88.
- Laurence, R. 2005.** Introduction to ore-forming processes. Blackwell Science Ltd, Yhdysvallat, Australia ja UK, 386 s.
- Le Bas, M.J. 1971.** Per-alkaline volcanism, crustal swelling, and rifting. *Nature* 230, s. 85-87.

- Le Bas, M.J. 1981.** Carbonatite magmas. *Mineralogical Magazine* 44, s. 133-140.
- Le Bas, M.J. 2008.** Fenites associated with carbonatites. *The Canadian Mineralogist* 46, s. 915-932.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. ja Zanetti, B. 1986.** A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology* 27, s. 745-750.
- Lee, W.J., Huang, W.L. ja Wyllie, P. 2000.** Melts in the mantle modeled in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ at 2.7 GPa. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 138, s. 199-213.
- Lee, M.J., Lee, J.I., Moutte, J. ja Kim, Y. 2003.** Petrography and geochemistry of the Devonian ultramafic lamprophyre at Sokli in the northeastern Baltic Shield (Finland). *The Journal of the Petrological Society of Korea* 12, s. 170-183.
- Lee, W.J. ja Wyllie, P.J. 1998.** Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from the mantle. *Journal of Petrology* 39, s. 1885-1893.
- Lehijärvi, M. 1960.** The alkaline district of Iivaara, Kuusamo, Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 185, 62 s.
- Lehtinen, M., Nurmi, P. A. ja Rämö, T. (toim.) 1998.** Suomen kallioperä: 3000 vuosi-miljoonaa. Helsinki, Suomen Geologinen Seura ry., 375 s.
- Lehtonen, M.I., Kujala, H., Kärkkäinen, N., Lehtonen, A., Mäkitie, H., Mänttari, I., Virransalo, P. ja Vuokko, J. 2005.** Etelä-Pohjanmaan liuskealueen kallioperä. Summary: Pre-Quaternary rocks of the South Ostrobothnian Schist Belt. Geological Survey of Finland, Raportti 158, 155 s.
- Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanetti, B., Le Bas, M.J., Bonin, B. ja Bateman, P. 2002.** Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press. 2. painos. Cambridge, Iso Britannia, 236 s.
- Lindgren, W. 1925.** Metasomatism. *Geological Society of America Bulletin* 36, s. 247-262.
- Lintinen, P. 2014.** Preliminary results from new drillings and geochemical studies of the apatite deposits in the Kortejärvi and Petäikkö-Suvantovaara carbonatites, Pudasjärvi–Posio district, Northern Finland. Geological Survey of Finland, Tutkimusraportti 207, s. 100-103.
- Lintinen, P. 2015.** Selvitys Suomen fosforipotentialista. Geologian tutkimuskeskus, Rovaniemi. Tutkimusraportti, 49 s.
- Lisitsin, V., Olshina, A., Moore, D.H. ja Willman, C.E. 2007.** Assessment of undiscovered mesozonal orogenic gold endowment under cover in the northern part of the Bendigo Zone. *GeoScience Victoria, Gold Undercover Report 2*. Department of Primary Industries, State of Victoria. 98 s.
- Liu, Y., Zhu, Z., Chen, C., Zhang, S., Sun, X., Yang, Z. ja Liang, W. 2015.** Geochemical and mineralogical characteristics of weathered ore in the Dalucao REE deposit, Mianning–Dechang REE Belt, western Sichuan Province, southwestern China. *Ore Geology Reviews* 71, s. 437-456.
- London, D. 2008.** Pegmatites. *The Canadian Mineralogist*. Special Publication 10, 347 s.
- London, D. 2009.** The origins of primary textures in granitic pegmatites. *The Canadian Mineralogist* 47, s. 697-724.
- Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K. ja Cordier, D. 2010.** The principal rare earth deposits of the United States—A summary of domestic deposits and a global perspective. U. S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2010–5220, 96 s.
- Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K. ja Cordier, D. 2012.** The principal rare earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective. Springer Netherlands, s. 131-155.
- Lorenz, V., Zimanowski, B. ja Fröhlich, G. 1991.** Experiments on explosive basic and ultrabasic, ultramafic, and carbonatitic volcanism. CPRM-Special Publication 2, s. 245-247.
- Lottermoser, B.G. 1990.** Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos* 24, s. 151-167.
- Lovén, P. ja Meriläinen, M. 2009.** Mineral Resource and Ore Reserve. Teoksessa: Kaivoksen perustaminen: Etsinnästä jälkihoitoon – mitä se vaatii. Laivaseminaari 16–17.2. 2009, Viking Mariella. Vuorimiesyhdistys Ry, Geologijaosto, s. 31-34.
- Lundberg, B. ja Smellie, J.A.T. 1979.** Painirova and Mertainen iron ores: two deposits of Kiruna iron ore type in northern Sweden. *Economic Geology* 74, s. 1131-1152.
- Lynas 2007.** Quarterly report for the period ending 30 September 2007. Lynas corporation Ltd, s. 8. Saatavilla: <<https://www.lynascorp.com/Pages/Reporting-centre-Quarterly-report.aspx>>. Luettu 29.10.2016.
- MacDonald, R. ja Upton, B.G. 1993.** The Proterozoic Gardar rift zone, South Greenland: comparisons with the East African rift system. Geological Society, London, Special Publications 76. s. 427-442.
- Magaji, S.S., Martin, R.F., Ike, E.C. ja Ikpokonte, A.E. 2011.** The Geshere syenite-peralkaline granite pluton: A key to understanding the anorogenic Nigerian Younger Granites and analogues elsewhere: *Periodico di Mineralogia* 80, s. 199-215.

- Mariano, A.N. 1981.** Characterization of selected drill core from Mount Weld carbonatite complex, Laverton, Western Australia. Confidential report to Molycorp Inc, 79 s.
- Marmo, V., Hoffrén, V., Hytönen, K., Kallio, P., Lindholm, O. ja Siivola, J. 1966.** On the granites of Honkamäki and Otanmäki, Finland, with special reference to the mineralogy of accessories. Geological Survey of Finland, Bulletin 221, 34 s.
- Marschik, R. ja Fontboté, L. 2001.** The Candelaria-Punta del Cobre Iron Oxide Cu-Au(-Zn-Ag) Deposit, Chile. *Economic Geology* 96, s. 1799-1826.
- Martikainen, A. 2012.** Kaustisen-Ullavan litiumpegmatiittien alueelliset geokemialliset piirteet ja lähdegranitoidit. Helsingin yliopisto. Geotieteiden ja maantieteen laitos. Pro gradu-tutkielma, 77 s.
- McKenzie, D. 1985.** The extraction of magma from the crust and mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 74, s. 81-91.
- Meinert, L.D. 1992.** Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada* 19, 18 s.
- Meinert, L., Dipple, G. ja Nicolescu, S. 2005.** World Skarn Deposits. *Economic Geology* 100, s. 209-336.
- Mengel, K., Kirkby, E.A., Kosegarten, H. ja Appel, T. 2001.** Principles of plant nutrition, 5 painos, Kluwer Academic Publishers, Alankomaat, 849 s.
- Migdisov, A.A. ja Williams-Jones, A.E. 2002.** A spectrophotometric study of neodymium (III) complexation in chloride solutions. *Geochim Cosmochim Acta* 66, s. 4311-4323.
- Migdisov, A.A. ja Williams-Jones, A.E. 2008.** A spectrophotometric study of Nd(III), Sm(III) and Er(III) complexation in sulfate-bearing solutions at elevated temperatures. *Geochim Cosmochim Acta* 72, s. 5291-5303.
- Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E. ja Wagner, T. 2009.** An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C. *Geochim Cosmochim Acta* 73, s. 7087-7109.
- Miller, R., Heaman, L.M. ja Birkett, T.C. 1997.** U-Pb zircon age of the Strange Lake peralkaline complex: Implications for Mesoproterozoic peralkalinemagmatism in north-central Labrador. *Precambrian Research* 81, s. 67-82.
- Mikkola, P., Heilimo, E., Paavola, J., Halkoaho, T., Äikäs, O. ja Huhma, H. 2013.** Lentuan kompleksin eteläosan kallioperä. Summary: Bedrock of the southern part of the Lentua complex. Geological Survey of Finland, Tutkimusraportti 202, 96 s.
- Mikkola, P., Salminen, P., Torppa, A. ja Huhma, H. 2011.** The 2.74 Ga Likamännikkö complex in Suomussalmi, East Finland: Lost between sanukitoids and truly alkaline rocks? *Lithos* 125, s. 716-728.
- Mining 2015.** Molycorp shuts down Mountain Pass rare earth plant. Uutinen, Cecilia Jamasmie, Elokuu. 26, 2015. <<http://www.mining.com/molycorp-shuts-down-mountain-pass-rare-earth-plant/>>.
- Minowa, T. 2008.** Rare earth magnets: conservation of energy and the environment. *Resource Geology* 58, s. 414-422.
- Misra, K.C. 2002.** Understanding mineral deposits. 1. Springer Netherlands. Knoxville, Yhdysvallat, 845 s.
- Mitchell, R.H. 2005.** Carbonatites and Carbonatites and Carbonatites. *The Canadian Mineralogist* 43, s. 2049-2068.
- Miyawaki, M. ja Nakai, I. 1996.** Crystal chemical aspects of rare earth minerals. Teoksessa: Jones, A.P., Wall F. ja Williams, C.T. (toim.). *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Mineralogical Society Series 7, s. 21-37.
- MoLRPRC 2012.** The case study of comprehensive implementation of mineral resources in Bayan Obo Iron deposit includes rare earth elements, niobium and thorium, 2014, Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China (MoLRPRC).
- Molycorp 2013.** Year in review 2013. Vuosikertomus, 145 s.
- Moore, M., Chakhmouradian, A.R., Mariano, A.N. ja Sidhu, R. 2015.** Evolution of rare-earth mineralization in the Bear Lodge carbonatite, Wyoming: Mineralogical and isotopic evidence. *Ore Geology Reviews* 64, s. 499-521.
- Morogan, V. 1994.** Ijolite versus carbonatite as sources of fenitization. *Terra Nova* 6, s. 166-176.
- Mutanen, T. 2008.** Tutkimustyöselostus Ranuan kunnassa valtausalueilla Sääskilammit 1 (kaivosrekisteri 7428/1) ja Sääskilammit 2 (kaivosrekisteri 7428/2) tehdyistä malmitutkimuksista vuosina 2003-2008. Geologian tutkimuskeskus, Rovaniemi. Raportti M06/3524/2008/63.
- Mutanen, T. 2011.** Alkalikiviä ja appiniitteja. Raportti hankkeen Magmatismi ja malminmuodostus II toiminnasta 2002-2005. Geologian tutkimuskeskus, Rovaniemi. Raportti 9/2011, 568 s.
- Mäkelä, M. ja Vartiainen, H. 1978.** A study of sulfur isotopes in the Sokli multi-stage carbonatite (Finland). *Chemical Geology* 21, s. 257-265.
- Nabelek, P.L., Whittington, A.G. ja Sirbescu, M.-L.A. 2010.** The role of H₂O in rapid emplacement and crystallization of granite pegmatites: resolving the paradox of large crystals in highly undercooled melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 160, s. 313-325.

- Naslund, H.R., Henríquez, F., Nyström, J.O., Vivallo, W. ja Dobbs, F.M. 2002.** Magmatic iron ores and associated mineralization: Examples from the Chilean High Andes and Coastal Cordillera. Teoksessa: Porter, T.M. (toim.). Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits. A global perspective 2, s. 207-226.
- Navigator 2013.** Annual Report 2012, Navigator Resources Ltd, s. 86.
Saatavilla: <http://www.navg.com/resources/NAV_AR12_Final_PDF.pdf>. Luettu 29.10. 2016.
- Naumann, K.F. 1826.** Lehrbuch der Mineralogie. Leipzig, Engelmann. 209 s.
- Nelson, D.R., Chivas, A.R., Chappell, B.W. ja McCulloch, M.T. 1988.** Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochim Cosmochim Acta* 52, s. 1-17.
- Neuvonen, K.J. 1973.** Remanent magnetization of the Jotnian sandstone in Satakunta, SW-Finland. Geological Society of Finland, Bulletin 45, s. 23-27.
- Nironen, M. 1997.** The Svecofennian Orogen: a tectonic model. *Precambrian Research* 86, s. 21-44.
- Noble, A.C. 2013.** Bear Lodge project Canadian NI 43-101 technical report on the mineral reserves and resources and development of the Bull Hill mine. *Rare Element Resources*, s. 278.
- Nykänen, V.M., Vuollo, J.I., Liipo, J.P. ja Piirainen, T.A. 1994.** Transitional (2.1 Ga) Fe tholeiitic-tholeiitic magmatism in the Fennoscandian Shield signifying lithospheric thinning during Paleoproterozoic extensional tectonics. *Precambrian Research* 70, s. 45-65.
- Nyström, J.O. ja Henriquez, F. 1994.** Magmatic Features of Iron Ores of the Kiruna Type in Chile and Sweden: Ore Textures and Magnetite Geochemistry. *Economic Geology* 89, s. 820-839.
- O'Brien, H. 2015.** Chapter 4.1 – Introduction to Carbonatite Deposits of Finland. Teoksessa: Lahtinen, R., Maier W.-D. ja O'Brien, H (toim). *Mineral Deposits of Finland*, Elsevier Amsterdam, s. 291-303
- O'Brien, H., Heilimo, E. ja Heino, P. 2015.** Chapter 4.3 – The Archean Siilinjärvi Carbonatite Complex Teoksessa: Lahtinen, R., Maier W.-D. ja O'Brien, H. (toim). *Mineral Deposits of Finland*, Elsevier Amsterdam, s. 327-343.
- O'Brien, H. ja Hyvönen, E. 2015.** The Sokli carbonatite complex. Teoksessa: Lahtinen, R., Maier W.-D. ja O'Brien, H. (toim). *Mineral Deposits of Finland*, Elsevier Amsterdam, s. 305-325.
- O'Brien, H.E., Peltonen, P. ja Vartiainen, H. 2005.** Kimberlites, carbonatites, and alkaline rocks. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P.A., Rämö, O.T. (Eds.), *Precambrian Geology of Finland- Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*. Elsevier B.V., Amsterdam, s. 605-644.
- Olivo, G.R. ja Williams-Jones, A.E. 1999.** Hydrothermal REE-rich eudialyte from the Pilanesberg complex, South Africa. *Canadian Mineralogist* 37, s. 653-664.
- Oreskes, N. ja Einaudi, M.T. 1990.** Origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia. *Economic Geology* 85, s. 1-28.
- Oreskes N. ja Einaudi M.T. 1992.** Origin of hydrothermal fluids at Olympic Dam: preliminary results from fluid inclusions and stable isotopes. *Economic Geology* 87, s. 64-90.
- Orris, G.J. ja Grauch, R.I. 2002.** Rare Earth Element Mines, Deposits, and Occurrences. USGS, Open-File Report 02-189, 174 s.
- Paarma, H. 1970.** A new find of carbonatite in North Finland, The Sokli plug in Savukoski. *An International Journal Of Mineralogy and Geochemistry, Lithos* 3, s. 129-133.
- Papunen, H. 1986.** Suomen metalliset malmiesiintymät. Teoksessa: Haapala, I., Papunen, H. ja Rouhunkoski, P. (toim.). *Suomen malmigeologia: metalliset malmiesiintymät*. Suomen Geologinen Seura ry, s. 133-214.
- Parák, T. 1975.** The origin of the Kiruna iron ores. Geological Survey of Sweden, C 709, 209 s.
- PeakRes 2013.** Increased resource estimate to improve Ngualla project economics. Peak Resources Ltd, s. 10.
Saatavilla:<<http://www.marketwired.com/press-release/increased-resource-estimate-to-improve-ngualla-project-economics-asx-pek-1775179.htm>>. Luettu 29.10. 2016.
- Pehkonen-Ollila, A.R. ja Gehör, S. 2007.** Mineral chemistry of pyrochlore in residually inherited Fe-P-Nb-laterite ore bodies at Sokli carbonatite complex. In *Goldschmidt Conference*. Cologne, Saksa. Abstrakti, s. 771.
- Peltonen, P., Kontinen, A. ja Huhma, H. 1998.** Petrogenesis of the mantle sequence of the Jormua Ophiolite (Finland): Melt migration in the upper mantle during Palaeoproterozoic continental break-up. *Journal of Petrology* 39, s. 297-329.
- Pesonen, L.J., Torsvik, T.H., Elming, S.Å., ja Bylund, G. 1989.** Crustal evolution of Fennoscandia—palaeomagnetic constraints. *Tectonophysics* 162, s. 27-49.
- Petrella, L., Williams-Jones, A.E., Goutier, J. ja Walsh, J. 2014.** The nature and origin of the rare earth element mineralization in the Misery syenitic intrusion, northern Quebec, Canada. *Economic Geology*, 109, s. 1643-1666.

- Pollard, B. ja Mapleson, D. 2013.** NI 43-101 Technical report for the Mrima Hill Niobium and Rare Earth project, Kwale district, Kenya, Pacific Wildcat Resources Ltd, s. 179.
- Poutiainen, M. 1995.** Fluids in the Siilinjärvi carbonatite complex, Eastern Finland: Fluid inclusion evidence for the formation conditions of zircon and apatite. Geological Survey of Finland, Bulletin 67, s. 3-18.
- Puustinen, K. 1971.** Geology of the Siilinjärvi carbonatite complex, Eastern Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 249, s. 1-43.
- Puustinen, K. 1972.** Richterite and actinolite from the Siilinjärvi carbonatite complex. Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 44, s. 83-86.
- Puustinen, K. 1986.** Halpasen karbonaatti Mikkelin mlk:ssa. Geologi 38, s. 1-5.
- Puustinen, K. ja Karhu, J.A. 1999.** Halpanen calcite carbonatite dike, southeastern Finland. Geological Society of Finland, Special paper, s. 39-42.
- Pynttari, J. 2015.** Soklin karbonaattikompleksin Kauluksen alueen petrografia, geokemia sekä P-, Nb- ja REE-mineralisaatiot. Helsingin yliopisto. Geologian lait. Pro gradu-tutkielma, 129 s.
- Pöyry 2009.** Soklin kaivoshankkeen YVA-selostus. Pöyry Environment Oy, 86 s.
- Quest Rare Minerals 2016.** Mineral Resources.
<http://www.questrareminerals.com/strange_lake.php>. Luettu 25.05.2016.
- RamRes 2012.** Maiden inferred resource of the 340 million tonnes for Aries project. Australian Securities Exchange (ASX) announcement, RAM Resources Ltd, s. 5.
- Ramsden, A.R., French, D.H. ja Chalmers, D.I. 1993.** Volcanic-hosted rare-metals deposit at Brockman, Western Australia: mineralogy and geochemistry of the Niobium Tuff. Mineralium Deposita 28, s. 1-12.
- Rasilainen, K., Eilu, P., Halkoaho, T., Iljina, M. ja Karinen, T. 2010a.** Quantitative mineral resource assessment of nickel, copper, platinum, palladium and gold in undiscovered PGE deposits in mafic-ultramafic layered intrusions in Finland. Geological Survey of Finland, Tutkimusraportti 180, 300 s.
- Rasilainen, K., Eilu, P., Halkoaho, T., Iljina, M. ja Karinen, T. 2010b.** Quantitative mineral resource assessment of undiscovered PGE resources in Finland. Ore Geology Reviews 38, s. 270-287.
- Rasilainen, K., Eilu, P., Halkoaho, T., Karinen, T., Konnunaho, J., Kontinen, A. ja Törmänen, T. 2016.** Quantitative assessment of undiscovered resources in stratiform and podiform chromite deposits in Finland. Geological Survey of Finland, Report of Investigation 226, 188 s.
- Rasilainen, K., Eilu, P., Halkoaho, T., Karvinen, A., Kontinen, A., Kousa, J., Lauri, L., Luukas, J., Niiranen, T., Nikander, J., Sipilä, P., Sorjonen-Ward, P., Tiainen, M., Törmänen, T. ja Västi, K. 2014.** Quantitative assessment of undiscovered resources in volcanogenic massive sulphide deposits, porphyry copper deposits and Outokumpu-type deposits in Finland. Geological Survey of Finland, Tutkimusraportti 208, 60 s.
- Rasilainen, K., Eilu, P., Äikäs, O., Halkoaho, T., Heino, T., Iljina, M., Juopperi, H., Kontinen, A., Kärkkäinen, N., Makkonen, H., Manninen, T., Pietikäinen, K., Räsänen, J., Tiainen, M., Tontti, M. ja Törmänen, T. 2012.** Quantitative mineral resource assessment of nickel, copper and cobalt in undiscovered Ni-Cu deposits in Finland. Geological Survey of Finland, Tutkimusraportti 194, 521 s.
- RCI 2016.** The Russian reserves & resource reporting system, discussion and comparison with international standards. Resources Computing International Ltd. Esittely, UK, 13 s.
- Reichl, C., Schatz, M. ja Zsak, G. 2014.** World Mining Data. Minerals Production. Wien, Itävalta. 29, 261 s.
- Rhodes, A.L. ja Oreskes, N. 1999.** Oxygen isotope composition of magnetite deposits at El Laco, Chile: Evidence of formation from isotopically heavy fluids. Teoksessa: Skinner, B.J. (toim). Geology and Ore Deposits of the Central Andes. Society of Economic Geologists. Special Publication 7, s. 333-351.
- Rhodes, A.L., Oreskes, N. ja Sheets, S. 1999.** Geology and Rare Earth Element Geochemistry of Magnetite Deposits at El Laco, Chile, in Skinner, B. J., ed., Geology and ore deposits of the Central Andes. Society of Economic Geologists, Special Publication 7, s. 299-332.
- Ridley, W.I. ja Dawson, J.B. 1975.** Lithophile trace element data bearing on the origin of peridotite xenoliths, ankaramite and carbonatite from Lashaine volcano, N. Tanzania. Physics and Chemistry of the Earth 9, s. 559-569.
- Rissanen, T. ja Peronius, A. 2013.** Suomen kaivostoiminnan toimialakatsaus 2012. Kemi-Tornion ammattikorkeakoulun julkaisuja, Kemi. Sarja B, Raportit ja selvitykset 3/2013. 79 s.
- Roberts, D.E. ja Hudson, G.R.T. 1983.** The Olympic Dam copper-uranium- gold-silver deposit, Roxby Downs, South Australia. Economic Geology 78, s. 799-822.
- Rock, N.M.S. 1991.** Lamprophyres. Glasgow: Blackie.
- Rogers, J.J. ja Santosh, M. 2003.** Supercontinents in Earth history. Gondwana Research 3, s. 357-368.
- Rollinson, H.R. 1993.** Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Routledge, Taylor & Francis Group. Lontoo, Iso Britannia ja New York, Yhdysvallat, 344 s.

- Root, D.H., Menzie, W.D. ja Scott, W.A. 1992.** Computer Monte Carlo simulation in quantitative resource estimation. *Natural Resources Research* 1, s. 125-138.
- Rubie, D.C. ja Gunter, W.D. 1983.** The Role of Speciation in Alkaline Igneous Fluids during Fenite Metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 82, s. 165-175.
- Rudnick, R.L. ja Gao, S. 2003.** Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry* 3, s. 1-64.
- Rukhlov, A.S. ja Bell, K. 2010.** Geochronology of carbonatites from the Canadian and Baltic Shields, and the Canadian Cordillera: clues to mantle evolution. *Mineralogy and Petrology* 98, s. 11-54.
- Rutanen, H. 2015.** LKAB – Kiruna. Seminaari, 27.08.2015, 31 s.
- Rämö, O.T. 1991.** Petrogenesis of the Proterozoic rapakivi granites and related basic rocks of southeastern Fennoscandia: Nd and Pb isotopic and general geochemical constraints. *Geological Society of Finland, Bulletin* 355, 161 s.
- Rämö, O.T. ja Haapala, I. 1996.** Rapakivi granite magmatism: a global review with emphasis on petrogenesis. Teoksessa: Demaiffe, D. (toim.). *Petrology and Geochemistry of magmatic suites of rocks in the continental and oceanic crust. A volume dedicated to Professor Jean Michot.* Université Libre de Bruxelles. Royal Museum for Central Africa (Tervuren), s. 177-200.
- Rämö, O.T. ja Haapala, I. 2005.** Rapakivi granites. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P.A. ja Rämö, O.T. (toim.). *Precambrian geology of Finland – Key to the evolution of the Fennoscandian shield.* Elsevier B.V., Amsterdam, s. 533-562.
- Saltikoff, B. 1976.** Mineraalinimisanasto. *Geological Survey of Finland, Raportti*, 11, 82 s.
- Samoilov, V.S. 1991.** The main geochemical features of carbonatites. *Journal of Geochemical Exploration* 40, s. 251-262.
- Sarapää, O., Al Ani, T., Lahti, S.I., Lauri, L.S., Sarala, P., Torppa, A. ja Kontinen, A. 2013.** Rare earth exploration potential in Finland. *Journal of Geochemical Exploration* 133, s. 25-41.
- Sarapää, O., Kärkkäinen, N., Ahtola, T. ja Al-Ani, T. 2015.** Chapter 9.2 – High-Tech Metals in Finland. Teoksessa: Lahtinen, R., Maier W-D. ja O'Brien, H. (toim.). *Mineral Deposits of Finland*, Elsevier Amsterdam, s. 613-632.
- Saucier, G., Roy, A., Casgrain, P., Cote, P., Thomassin, Y., Bilodeau, M., Cannus, Y. ja Hayden, A. 2012.** NI 43-101 report preliminary economic assessment study for Kipawa project. *Matamec Explorations Inc*, s. 229. Saatavilla: <http://www.matamec.com/vns-site/uploads/documents/Rep_Matamec-Fin-PEA-000-20120314-SEDAR-Com.pdf>. Luettu 29.10. 2016.
- SC 2011.** Resource estimate on Xiluvo REE project. Australian Securities Exchange (ASX) Southern Crown Resources Ltd, s. 5.
- Schilling, J., Marks, M.A., Wenzel, T., Vennemann, T., Horváth, L., Tarassoff, P., Jacob, D. ja Markl, G. 2011.** The magmatic to hydrothermal evolution of the intrusive mont saint-hilaire complex: Insights into the late-stage evolution of peralkaline rocks. *Journal of Petrology* 52, s. 2147-2185.
- Shand, S.J. 1945.** The present status of Daly's hypothesis of the alkaline rocks. *American Journal of Science* 23-A, s. 495-507.
- Sheard, E.R., Williams-Jones, A.E., Heiligmann, M., Pederson, C. ja Trueman, D.L. 2012.** Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth elements in the Thor Lake rare metal deposit, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology* 107, s. 81-104.
- Siiramaa, L. 2009.** The Sokli Mine Project. Fennoskandian Mining and Exploration Congress (FEM 2009). Rovaniemi, 1-3.12.2009, 17 s.
- Sillitoe, R.H. ja Burrows, D.R. 2002.** New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, northern Chile. *Economic Geology* 97, s. 1101-1109.
- Silva, L.C., Le Bas, M.J. ja Robertson, A.H.F. 1981.** An oceanic carbonatite volcano on Santiago, Cape Verde Islands. *Nature* 294, s. 644-645.
- Simmons, W.B. ja Webber, K.L. 2008.** Pegmatite genesis: state of the art. *European Journal of Mineralogy* 20, s. 421-438.
- Simonetti, A., Bell, K. ja Shradly, C. 1997.** Trace and rare earth element geochemistry of the June 1993 natrocarbonatite lavas, Oldoinyo Lengai (Tanzania): implications for the origin of carbonatite magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 75, s. 89-106.
- Sindern, S. ja Kramm, U. 2000.** Volume characteristics and element transfer of fenite aureoles: a case study from the Iivaara alkaline complex, Finland. *Lithos* 51, s. 75-93.
- Sindern, S., Zaitsev, A.N., Demény, A., Bell, K., Chakmouradian, A.R., Kramm, U. ja Rukhlov, A.S. 2004.** Mineralogy and geochemistry of silicate dyke rocks associated with carbonatites from the Khibina complex (Kola, Russia)–isotope constraints on genesis and small-scale mantle sources. *Mineralogy and Petrology* 80, s. 215-239.

- Singer, D.A. 1975.** Mineral resource models and the Alaskan Mineral Resource Assessment Program. Teoksessa: Vogely, W.A. (toim.) Mineral materials modelling: a state-of-the-art review. Baltimore: Johns Hopkins University Press, s. 370-382.
- Singer, D.A. 1986.** Grade and tonnage model of carbonatite deposits. Mineral Deposit Models. US Geological Survey Bulletin 1693, 51 s.
- Singer, D.A. 1993.** Basic concepts in three-part quantitative assessments of undiscovered mineral resources. Nonrenewable Resources 2, s. 69-81.
- Singer, D.A. 2007.** Estimating Amounts of Undiscovered Mineral Resources. Teoksessa: Briskey, J.A. ja Schulz, K.J. (toim.). Proceedings for a Workshop on Deposit Modeling, Mineral Resource Assessment, and Their Role in Sustainable Development, 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, Brasilia, elokuu 18–19, 2000. U.S. Geological Survey, Circular 1294, s. 79-84.
- Singer, D.A. 2008.** Mineral Deposit Densities for Estimating Mineral Resources. Mathematical Geosciences 40, s. 33-46.
- Singer, D.A. ja Berger, V.I. 2007.** Deposit Models and Their Application in Mineral Resource Assessments. Teoksessa: Briskey, J.A. ja Schulz, K.J. (toim.) Proceedings for a Workshop on Deposit Modeling, Mineral Resource Assessment, and Their Role in Sustainable Development. U.S. Geological Survey, Circular 1294, s. 71-78.
- Singer, D.A. ja Kouda, R. 1999.** Examining risk in mineral exploration: Natural Resources Research 8, s. 111-122.
- Singer, D.A. ja Menzie, W.D. 2010.** Quantitative mineral resource assessments: An integrated approach. New York: Oxford University Press, 219 s.
- Sirbescu, M.C., Hartwick, E.E. ja Student J.J. 2008.** Rapid crystallization of the Animikie Red Ace Pegmatite, Florence county, northeastern Wisconsin: inclusion microthermometry and conductive cooling modeling. Contributions to Mineralogy and Petrology 156, s. 289-305.
- Sirbescu, M.-L.C. ja Nabelek, P.I. 2003.** Crustal melts below 400 °C. Geology 31, s. 685-688.
- Skinner, B.J. 1976.** A second iron age ahead? American Scientist 64, s. 258-269.
- Smith, M.P. ja Henderson, P. 2000.** Preliminary fluid inclusion constraints on fluid evolution in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. Economic Geology 95, s. 1371-1388.
- Smith, M.P., Henderson, P. ja Campbell, L.S. 2000.** Fractionation of the REE during hydrothermal processes: Constraints from Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. Geochimica Cosmochimica Acta 64, s. 3141-3160.
- Smith, M.P., Moore, K., Kavecsánszki, D., Finch, A.A., Kynicky, J. ja Wall, F. 2016.** From mantle to critical zone: A review of large and giant sized deposits of the rare earth elements. Geoscience Frontiers 7, s. 315-334.
- Smith, M. ja Wu, C. 2000.** The geology and genesis of the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit: A review. Teoksessa: Naslund, H. R., Henríquez, F., Nyström, J. O., Vivallo, W., Dobbs, F. M. ja Porter, T. M. (toim.). 2002. Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits. Australian Mineral Foundation. A global perspective 1, s. 271-281.
- Song, W., Xu, C., Veksler, I.V. ja Kynicky, J. 2016.** Experimental study of REE, Ba, Sr, Mo and W partitioning between carbonatitic melt and aqueous fluid with implications for rare metal mineralization. Contributions to Mineralogy and Petrology 171, s. 1-12.
- Sørensen, H. 1997.** The apatitic rocks; an overview. Mineralogical Magazine 61, s. 485-498.
- Sørensen, H. 2001.** Brief introduction to the geology of the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland, and its exploration history. Geology of Greenland, Survey Bulletin 1397-1905, Worldcat 190, s. 7-23.
- Sorjonen-Ward, P. ja Luukkonen, E.J. 2005.** Archean rocks. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, R.A. ja Rämö, O.T. (toim.). Precambrian Geology of Finland- Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield. Elsevier B.V. Amsterdam, s. 19-99.
- Stén, P., Parvinen, P., Miettinen, M., Luukkanen, S., Kaskiniemi, V. ja Aaltonen, J. 2003.** On-line analysis of flotation process waters at Siilinjärvi (Finland) apatite concentrating plant. Minerals Engineering 16, s. 229-236.
- Stensgaard, B. 2011.** Sediment-hosted copper in Greenland. Geology and Ore 18, 12 s.
- Streckeisen, A. 1980.** Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilitic rocks IUGS Subcommittee on the systematics of igneous rocks. Geologische Rundschau 69, s. 194-207.
- Suomen kallioperä – DigiKP 2014.** Digitaalinen karttatietokanta [Elektroninen aineisto]. Geologian tutkimuskeskus. Espoo. Versio 1.0.

- Swinden, S. ja Hall, M. 2012.** NI 43-101 Technical report and mineral resource estimate for the Songwe Hill Rare Earth Element (REE) project, Phalombe District, Republic of Malawi. The MSA Group (Pty) Ltd, s. 168.
Saataavilla: <<http://www.mkango.ca/i/pdf/NI43-101-Songwe-REE-Project-22-Nov-2012-low-res.pdf>>. Luettu 29.10.2016.
- Talvitie, J. ja Paarma, H. 1980.** Precambrian basic magmatism and the Ti–Fe ore formation in central and northern Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 307, s. 98-107.
- Tanbreez 2013.** Project overview. Tanbreez Mining Greenland. <<http://tanbreez.com/en/project-overview/resource-calculation/?page=1>>. Luettu 03.06.2016.
- Tasman Metals Ltd 2015.** Discovery and history of rare earth elements. <<http://www.tasmanmetals.com/s/History.asp>> Luettu 21.12.2015.
- Tasman Metals 2016.** Amended & Restated Prefeasibility Study - NI 43-101 - Technical report for the Norra Kärr Rare Earth Element Deposit. <<http://www.tasmanmetals.com/s/43-101.asp>>. Luettu 03.06.2016.
- Tenkorang, F. ja Lowenberg-DeBoer, J. 2009.** Forecasting long-term global fertilizer demand. Nutrient Cycling in Agroecosystems 83, s. 233-247.
- Tertiary Minerals 2013a.** Ghurayyah Tantalum-Niobium-Rare-Earth Project (Saudi Arabia). Tertiary Minerals Plc. <<http://www.tertiaryminerals.com/projects/other-projects/ghurayyah>>. Luettu 03.06.2016.
- Tertiary Minerals 2013b.** Ghurayyah tantalum–niobium–rare-earth project, Saudi Arabia. <<http://www.tertiaryminerals.com/ghurayyah.html>>. Luettu 13.5.2016.
- Thomas, R. ja Davidson, P. 2012.** Water in granite and pegmatite-forming melts. Ore Geology Reviews 46, s. 32-46.
- Thomsen, T.B. ja Schmidt, M.W. 2008.** Melting of carbonaceous pelites at 2.5-5.0 GPa, silicate-carbonatite liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle. Earth and Planetary Science Letters 267, s. 17-31.
- Thrane, K., Kalvig, P. ja Keulen, N. 2014.** REE deposits and occurrences in Greenland. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos, 04-07/09/2014, 7 s.
- Tichomirowa, M., Grosche, G., Götze, J., Belyatsky, B.V., Savva, E.V., Keller, J. ja Todt, W. 2006.** The mineral isotope composition of two Precambrian carbonatite complexes from the Kola alkaline province – alteration versus primary magmatic signatures. Lithos 91, s. 229-249.
- Tichomirowa, M., Whitehouse, M.J., Gerdes, A., Götze, J., Schulz, B., ja Belyatsky, B.V. 2013.** Different zircon recrystallization types in carbonatites caused by magma mixing: Evidence from U-Pb dating, trace element and isotope composition (Hf and O) of zircons from two Precambrian carbonatites from Fennoscandia. Chemical Geology 353, s. 173-198.
- Timofeev, A. ja Williams-Jones, A.E. 2015.** The Origin of Niobium and Tantalum Mineralization in the Nechalacho REE Deposit, NWT, Canada. Economic Geology 110, s. 1719-1735.
- Torppa, O.A. ja Karhu, J.A. 2007.** Ancient subduction recorded in the isotope characteristics of ~1.8 Ga Fennoscandian carbonatites. In 17th Annual VM Goldschmidt Conference, Cologne, Saksa, s. 1032.
- Torvela, T., Mänttari, I. ja Hermansson, T. 2008.** Timing of deformation phases within the South Finland shear zone, SW Finland. Precambrian Research 160, s. 277-298.
- Traversa, G., Gomes, C.B., Brotzu, P., Buraglini, N., Morbidelli, L., Principato, M.S. ... ja Ruberti, E. 2001.** Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). Anais da Academia Brasileira de Ciências 73, s. 71-98.
- Trofanenko, J., Williams-Jones, A.E., Simandl, G.J. ja Migdisov, A.A. 2016.** The Nature and Origin of the REE Mineralization in the Wicheeda Carbonatite, British Columbia, Canada. Economic Geology 111, s. 199-223.
- Tucker, R.D., Belkin, H.E., Schulz, K.J., Peters, S.P. ja Buttleman, K. 2011.** Rare earth element mineralogy, geochemistry, and preliminary resource assessment of the Khanneshin carbonatite complex, Helmand Province, Afghanistan. U.S. Geological Survey. Open-File Report 2011-1207, s. 49.
- Tucker, R.D., Belkin, H.E., Schulz, K.J., Peters, S.P., Horton, F., Buttleman, K. ja Scott, E.R. 2012.** A light rare-earth element (LREE) resource in the Khanneshin carbonatite complex of southern Afghanistan. Economic Geology 2, s. 197-208.
- Tuttle, O.F. ja Gittins, J. (toim.) 1966.** Carbonatites. New York, Yhdysvallat. John Wiley & Sons, 591 s.
- Tse, P.-K. 2011.** China's rare-earth industry. U.S. Geological Survey, Virginia, Raportti 2011-1041, 11 s.
- Tukes 2016.** Kaivostilastot 2015. Likamaa, T 2016. Kaivosviranomaisen (Tukes) ajankohtaiskatsaus malminetsinnästä ja kaivosteollisuudestavuodelta 2015. Vuorimiespäivät 18.3.2016, 7 s.
- Turunen, P., Lahti, I. ja Sarapää, O. 2014.** On the Depth Structure of the Iivaara Pipe. Geologian tutkimuskeskus, Raportti 207, s. 152-155.

- Tyni, M., Puustinen, K., Karhu, J. ja Vaasjoki, M. 2003.** The Petaiskoski carbonate veins at Juuka, eastern Finland. Autio, S. (toim.) Geological Survey of Finland Current Research 2001-2002. Geological Survey of Finland, Special paper 36, s. 13-16.
- U.S. Geological Survey National Mineral Resource Assessment Team 2000.** 1998 Assessment of Undiscovered Deposits of Gold, Silver, Copper, Lead, and Zinc in the United States. U.S. Geological Survey, Circular 1178, 22 s.
- USGS 1980.** Principles of a resource/reserve classification for minerals. Geological survey Circular 831, U.S. Geological survey, Yhdysvallat, Arlington, VA, 12 s.
- USGS 2001.** Definitions for mineral resources and reserves from U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 200, Yhdysvallat, Washington (D.C.), Appendix C, s. 3.
- USGS 2015a.** U.S. Geological Survey (USGS). Mineral Commodity Summaries (MCS). Virginia, s. 129-130. Saatavilla: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/. Luettu 06.01.2016.
- USGS 2015b.** Mineral commodity summaries 2015. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. 196 s.
- USGS 2016.** Mineral commodity summaries 2016. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. 202 s. Saatavilla: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>. Luettu 07.11. 2016.
- Uusisuo, M. 2012.** Toimialaraportti: Kaivosteollisuus 2/2012. Työ- ja elinkeinoministeriön ja Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskusten julkaisu, 118 s.
- Vaasjoki, M. 1977.** Rapakivi granites and other post-orogenic rock in Finland: their age and the lead isotopic composition of certain associated galena mineralizations. Geological Survey of Finland, Espoo. Bulletin 294, s. 1-71.
- Vaasjoki, M., Korsman, K. ja Koistinen, T. 2005.** Overview. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, EA. ja Rämö, O.T. (toim.). The Precambrian Geology of Finland- Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield. Elsevier B.V., Amsterdam, s. 1-18.
- Vaasjoki, M., Rämö, O.T. ja Sakko, M. 1991.** New U-Pb ages from the Wiborg rapakivi area: constraints on the temporal evolution of the rapakivi granite - anorthosite diabase dyke association of southeastern Finland. Teoksessa: Haapala, I. ja Condie, K.C. (toim.). Precambrian granitoids - petrogenesis, geochemistry and metallogeny. Precambrian Research 51, s. 227-243.
- Vance, C.P., Uhde-Stone, C. ja Allan, D.L. 2003.** Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. New Phytologist 157, s. 423-447.
- Van Gosen, B.S. 2009.** The Iron Hill (Powderhorn) carbonatite complex, Gunnison County, Colorado—A potential source of several uncommon mineral resources. U.S. Geological Survey Open-File Report 2009–1005, 28 s.
- Van Kauwenbergh, S.J. 2010.** World phosphate rock reserves and resources. Alabama. Yhdysvallat. International Fertilizer Development Center (IFDC), 44 s.
- Vartiainen, H. 1980.** The petrography, mineralogy and petrochemistry of the Sokli carbonatite massif, Northern Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 313, 126 s.
- Vartiainen, H. 1998.** Suomen alkalikivet—apatiitista timanttiin. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P. ja Rämö, T. Suomen kallioperä: 3000 vuosimiljoonaa. Suomen Geologinen Seura ry. Helsinki, s. 285-307.
- Vartiainen, H. 2001a.** Sokli Carbonatite Complex, Northern Finland. Teoksessa: Balaganskaya, E., Krasnova, N. ja Liferovich, R. (toim.). Brief description of Kovdor ultramafic-alkaline complex with carbonatites and associate mineral deposits. EuroCarb ESF Workshop, Kuolaniemimaa, Venäjä, s. 8-23.
- Vartiainen, H. 2001b.** Soklin karbonaattikompleksin fosforiitit. Julkaisussa: Gehör, S., Liferovich, R. ja Wall, F. (toim.) Formation, Exploration and Exploration of Economic Deposits Associated with Mantle Carbon, Res Terrae. Excursion guide EuroCarb Finland Workshop, September, 14-20, s. 49-55.
- Vartiainen, H. 2012.** Sokli malminetsintäyömaana ja kaivoshankkeena Osa 1. Otanmäki Oy/Rautaruukki Oy:n aika 1967–85: kertomus- ja kuvadokumentti, 187 s.
- Vartiainen, H., Kresten, P. ja Kafkas, Y. 1978.** Alkaline lamprophyres from the Sokli complex, Northern Finland. Bulletin of the Geological Society of Finland 50, s. 59-68.
- Vartiainen, H. ja muut kertojat 2014.** Sokli malminetsintäyömaana ja kaivoshankkeena Osa 2. Kemira Oy:n kaivoshanke 1986–1989 ja vuodet 1990–2007. Kertomus- ja kuvadokumentti, 154 s.
- Vartiainen, H. ja Paarma, H. 1979.** Geological Characteristics of the Sokli Carbonatite Complex, Finland. Economic Geology 74, s. 1296-1306.
- Vartiainen, H. ja Woolley, A.R. 1974.** The age of the Sokli carbonatite, Finland, and some relationships of the North Atlantic alkaline igneous province. Geological Society of Finland, Bulletin 46, s. 81-91.
- Vartiainen, H. ja Woolley, A.R. 1976.** The petrography, mineralogy and chemistry of the fenites of the Sokli carbonatite intrusion. Geological Survey of Finland, Bulletin 280, 87 s.

- Veksler, I.V., Petibon, C., Jenner, G.A., Dorfman, A.M. ja Dingwell, D.B. 1998.** Trace element partitioning in immiscible silicate–carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. *Journal of Petrology* 39, s. 2095-2104.
- Verplanck, P.L., Mariano, A.N. ja Mariano, A.Jr. 2016.** Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits. Teoksessa: Verplanck, P.L. ja Hitzman, W.H. 2016. Rare earth and critical elements in ore deposits. Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology* 18, s. 5-32.
- Verplanck, P.L. ja Van Gosen, B.S. 2011.** Carbonatite and alkaline intrusion-related rare earth element deposits—A deposit model. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. Raportti 2011-1256, 8 s.
- Verplanck, P.L., Van Gosen, B.S., Seal, R.R. ja McCafferty, A.E. 2014.** A deposit model for carbonatite and peralkaline intrusion-related rare earth element deposits. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070-J, 58 s.
Saataavilla: <<http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5070/j/>>. Luettu 03.11. 2016.
- Virtanen, R. 2015.** Suomen mineraaliset ajaurit. Turun yliopisto, Maantieteen ja geologian laitos, Geologian osasto, Pro gradu-tutkielma, 88 s.
- Väisänen, M., Mänttari, I. ja Hölttä, P. 2002.** Svecofennian magmatic and metamorphic evolution in southwestern Finland as revealed by U–Pb zircon SIMS geochronology. *Precambrian Research* 116, s. 111-127.
- Väisänen, M., Mänttari, I., Kreigsman, L.M. ja Hölttä, P. 2000.** Tectonic setting of post-collisional magmatism in the Palaeoproterozoic Svecofennian Orogen, SW Finland. *Lithos* 54, s. 63-81.
- Wall, F. ja Mariano, A.N. 1996.** Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centered on the Kangankunde carbonatite, Malawi. Teoksessa: Jones, A.P., Wall, F. ja Williams, C.T. (toim.) 1996. Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits. Chapman & Hall, Lontoo. Iso Britannia. s. 193-225.
- Walters, A., Lusty, P., Chetwyn, C. ja Hill, A. 2010.** Rare earth elements. Mineral Profile Series. British Geological Survey, UK, 45 s.
- Weng, Z., Jowitt, S.M., Mudd, G.M., ja Haque, N. 2015.** A detailed assessment of global Rare earth element resources: opportunities and challenges. *Economic Geology* 110, s. 1925-1952.
- Wenk, H.R. ja Bulakh, A. 2004.** Minerals: their constitution and origin. Cambridge University Press. Cambridge, Iso Britannia, 646 s.
- Williams, P.J., Barton M.D., Johnson D.A., Fontbote L., de Haller A., Mark G., Oliver N.H.S. ja Marschik R. 2005.** Iron oxide copper gold deposits; geology, space–time distribution, and possible modes of origin. *Economic Geology* 100, s. 371-405.
- Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A. ja Samson, I.M. 2012.** Hydrothermal mobilisation of the rare earth elements—a tale of “ceria” and “yttria”. *Elements* 8, s. 355-360.
- Wilson, J.T. 1965.** A new class of faults and their bearing on continental drift. *Nature* 207, s. 343-47.
- Wilson, M., Downed, H. ja Cebriá, J.M. 1995.** Contrasting fractionation trends in coexisting continental alkaline magma series; Cantal, Massif Central, France. *Journal of Petrology* 36, s. 1729-1753.
- Wilson, M., Neumann, E.R., Davies, G.R., Timmerman, M.J., Heeremans, M. ja Larsen, B.T. 2004.** Permo-Carboniferous magmatism and rifting in Europe: introduction. Geological Society of London, Special Publications 223, s. 1-10.
- Winter, J.D. 2001.** An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall Inc. New Jersey, Yhdysvallat, 697 s.
- Woodard, J. 2010.** Genesis and Emplacement of carbonatites and lamprophyres in the Svecofennian domain. Turun yliopisto. Maantieteen ja geologian laitos. Geologian osasto, väitöskirja, 50 s.
- Woodard, J. ja Hetherington, C.J. 2014.** Carbonatite in a post-collisional tectonic setting: Geochronology and emplacement conditions at Naantali, SW Finland. *Precambrian Research* 240, s. 94-107.
- Woodard, J., Hetherington, C.J. ja Huhma, H. 2008.** Sr, Sm and Nd isotope geochemistry and U-Th-Pb geochronology of the Naantali carbonatite, SW Finland. *Geochim Cosmochim Acta* 72, s. 1033-1033.
- Woodard, J. ja Huhma, H. 2015.** Paleoproterozoic mantle enrichment beneath the Fennoscandian Shield: Isotopic insight from carbonatites and lamprophyres. *Lithos* 236, s. 311-323.
- Woodard, J. ja Hölttä, P. 2005.** The Naantali alvikite vein-dykes: a new carbonatite in southwestern Finland. Geological Survey of Finland, Special Paper 38, s. 5-10.
- Woolley, A.R. 2003.** Igneous silicate rocks associated with carbonatites: their diversity, relative abundances and implications for carbonatite genesis. *Periodico di Mineralogia* 72, s. 9-17.
- Woolley, A.R. ja Bailey, D.K. 2012.** The crucial role of lithospheric structure in the generation and release of carbonatites: geological evidence. *Mineralogical Magazine* 76, s. 259-270.
- Woolley, A.R. ja Church, A.A. 2005.** Extrusive carbonatites: A brief review. *Lithos* 85, s. 1-14.
- Woolley, A.R. ja Kempe, D.R.C. 1989.** Nomenclature, Average Chemical Compositions, and Element Distribution. Teoksessa: Bell, K. (toim.) Carbonatites, Genesis and Evolution, Unwin Hyman, Lontoo, Iso Britannia, s. 1-14.

- Woolley, A.R. ja Kjarsgaard, B.A. 2008a.** Carbonatite occurrences of the world: map and database. Geological Survey of Canada, Raportti 5796, 28 s.
- Woolley, A.R. ja Kjarsgaard, B.A. 2008b.** Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence from a global database. *Canadian Mineralogist* 46, s. 741-752.
- Wu, C. 2008.** Bayan Obo Controversy: Carbonatites versus Iron Oxide-Cu-Au-(REE-U). *Resource Geology* 58, s. 348-354.
- Wu, C., Yuan, Z. ja Bai, G. 1996.** Rare earth deposits in China. Teoksessa: Jones, A. P., Wall, F. ja Williams, C. T. (toim.). *Rare Earth minerals: Chemistry, origin and ore deposits* Chapman & Hall. Lontoo, Iso Britannia. 1. painos, Springer Science & Business Media, s. 281-310.
- Wyllie, P.J. ja Tuttle, O.F. 1960.** The system CaO–CO₂–H₂O and the origin of carbonatites. *Journal of Petrology* 1, s. 1-46.
- Wyllie, P.J. ja Tuttle, O.F. 1962.** Carbonatitic lavas. *Nature* 194, s. 1269.
- Xie, Y., Hou, Z., Yin, S., Dominy, S.C., Xu, J., Tian, S. ja Xu, W. 2009.** Continuous carbonatitic melt-fluid evolution of a REE mineralization system: Evidence from inclusions in the Maoniuping REE Deposit, Western Sichuan, China. *Ore Geology Reviews* 36, s. 90-105.
- Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D. ja Doyle, F. 2014.** A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering* 56, s. 10-28.
- Ya'acoby, A. 2014.** The petrology and petrogenesis of the Ren carbonatite sill and fenites, southeastern Brittiläinen Kolumbia, Kanadana. University of British Columbia, The Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies (Geological Sciences), Pro gradu -tutkielma, 214 s.
- Yang, X., Laukkanen, J., Torppa, A. ja Heino, N. 2016.** Mineralogy and Beneficiation of Lamujärvi Syenites. *Natural Resources* 7, 14 s.
- Yang, X.Y., Sun, W.D., Zhang, Y.X. ja Zheng Y.F. 2009.** Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit in Inner Mongolia, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, s. 1417-1435.
- Yara Suomi 2015.** Tuotantoennätykset, investoinnit ja rekrytoinnit jatkuivat Yaran Siilinjärven toimipaikalla. Lehdistötiedote. 13.3.2015. <<http://www.yara.fi/uutiset/196859/tuotantoennatkykset-investoinnit-jarekrytoinnit-jatkuivat-yaransiilinjarven-toimipaikalla/>>. Luettu 30.01.2016.
- Yle 2015a.** Yara keskeyttää Soklin kaivos Hankkeen. Talous. 14.09.2015. <http://yle.fi/uutiset/yara_keskeyttaa_soklin_kaivos_hankkeen/8303230>. Luettu 03.01.2016.
- Yle 2015b.** Otanmäen kaivos toiminnassa uudelleen viiden vuoden sisään? "Tällä hetkellä usko on erittäin kova". <http://yle.fi/uutiset/otanmaen_kaivos_toiminnassa_uudelleen_viiden_vuoden_sisaan_talla_hetkellh_usko_on_erittain_kova/7843970>. Luettu 27.01.2016.
- Zaitsev, A.N. ja Keller, J. 2006.** Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. *Lithos* 91, s. 191-207.
- Zaitsev, A.N., Williams, C.T., Jeffries, T.E., Strekopytov, S., Moutte, J., Ivashchenkova, O.V., Spratt, J., Petrovd, S.V., Seltmann, F.W.R. ja Borozdin, A.P. 2015.** Reprint of "Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes". *Ore Geology Reviews. Journal for Comprehensive Studies of Ore Genesis and Ore Exploration* 64, s. 477-498.
- Zharikov, V.A., Pertsev, N.N., Rusinov, V.L., Callegari, E. ja Fettes, D.J. 2007.** 9. Metasomatism and metasomatic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks: Web version 01.02.07, 17 s.
- Zientek, M.L., Chechetkin, V.S., Parks, H.L., Box, S.E., Briggs, D.A., Cossette, P.M., Dolgoplova, A., Hayes, T.S., Seltmann, R., Syusyura, B., Taylor, C.D. ja Wintzer, N.E. 2014.** Assessment of undiscovered sandstone copper deposits of the Kodar-Udokan area, Russia. U.S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2010–5090–M, 129 s.
- Åhäll, K.-L., Connelly, J.N. ja Brewer, T.S. 2000.** Episodic rapakivi magmatism due to distal orogenesis?: Correlation of 1.69-1.50 Ga orogenic and inboard, "anorogenic" events in the Baltic Shield. *Geology* 28, s. 823-826.
- Åhäll, K.I. ja Larson, S.Å. 2000.** Growth-related 1.85–1.55 Ga magmatism in the Baltic Shield; a review addressing the tectonic characteristics of Svecofennian, TIB 1-related, and Gothian events. *GFF* 122, s. 193-206.

LIITTEET

Liite 1 (1/2)

LYHENTEET

A-tyyppi	A-tyyppin graniitti (anaorogenisessa ympäristössä syntyneitä magmakiviä)
CN	Coordination number
cn	Chondrite normalized
ETRS-TM35FIN	European Terrestrial Reference System 1989- Transverse Mercator 35 FINLAND
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
Ga	Giga-annum (geologinen ikä) <i>1000 Ma = 1 Ga</i>
GPa	Giga Pascal (paine)
Gt	Giga tonni
GTK	Geologian tutkimuskeskus
HFSE	High field strength element
HREE	Heavy rare earth elements
I-tyyppi	I-tyyppin graniitti
IOCG	Iron oxide-copper-gold (esiintymätyyppi)
JORC	Joint Ore Reserves Committee
JORC Code	Australasian Code for Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Ore Reserves
kb	Kilobaari (paineen lisäyksikkö)
kt	Kilotonni (tuhat tonnia)
LILE	Large ion lithophile element
LREE	Light rare earth elements
Ma	Mega-annum (geologinen ikä)
Mt	Megatonni (miljoona tonnia: 10 ⁶)
p- %	Painoprosenttia
P	Fosfori tai pressure = paine
PGM	Platinum-group metals = platinaryhmä

Liite 1 (2/2)

ppm	Parts per million (prosentin ja promillen suhdeyksikkö) <i>1 000 ppm = 0,1 p- % RE₂O₃</i> <i>10 000 ppm = 1 p- % RE₂O₃</i>
r²	Selityskerroin (tilastotiede)
REE	Rare earth element = harvinaiset maametallit
REO	Rare earth oxide
SAMREC	The South African Code for the Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Mineral Reserves.
S-tyyppi	S-tyypin graniitti
SCLM	Subcontinental lithospheric mantle
t- %	Tilavuusprosentti
T	Temperature = lämpötila celsiusasteina
t	Tonni <i>1 t = 1 000 kg = 10³ kg</i>
t-p-malli	Tonni- ja pitoisuusmalli
TREO	Total rare earth oxide
TREO + Y	Total rare earth oxide + Yttrium oxide
TTG	Tonaliitti-Trondhemiitti-Granodioriitti

Liite 2

TIETOKANNASSA ANNETUT TIEDOT

Sarake	Selitys
ID	Sarake, josta tieto on haettu esim. FODD 2015 -tietokannasta
Esiintymän nimi	Nimi ja mahdollisesti tarkentava nimi
Tyyppi	Malmityyppi esim. karbonatiitti
Isäntäkivet; viereiset kivet	REE- ja P-isäntäiset kivet; niitä ympäröiviin kiviin, joihin ne ovat intrudoituneet
Maa	Valtio
Ikä	Esim. hiilikausi. Ei aina tietoa kohteesta
Radiometrinen ikä	Sisältää myös ajoitusmenetelmän. Ei aina tietoa kohteesta
Tuotantovuodet	Esiintymän hyödyntämisvuodet kaivostoiminnassa
Yhtiö	Kaivostoiminnan harjoittaja
Louhittu (Mt)	Vain tuotannossa oleville/olleille esiintymille
M tai M+I (Mt)	Measured tai measured + indicated
I (Mt)	Inferred
(M+I)+I (Mt)	Yhteenlasketut tonnit = Global resource. Total resource on annettu, jos M tai M+I ei ole tiedossa kohteesta
Resurssin koodi	Esim. JORC tai NI 43-101. Ei ole aina saatavilla
Alkuaineet (ppm tai painoprosenttia)	Mukana on ainakin 32 alkuainetta, joista REE:t ja P ovat tärkeimmät
Muut lähdeviitteet	Esim. tieteelliset artikkelit, yhtiöiden vuosikertomukset, raportit ja yhtiöiden sivut
Lähdeviite resurssiin tai reserviin	Luotettavin tieto tonneista ja pitoisuuksista on poimittu resurssikoodin mukaisesta raportista. Muita lähteitä ovat esim. tieteelliset artikkelit, yhtiöiden vuosikertomukset, raportit ja yhtiöiden sivut
Kommentteja	Tietoa, joka ei käy muihin sarakkeisiin tai huomautettavaa esiintymästä. Yleensä kaikista kohteista on kommentteja, esim. esiintymän koko luotettavuudesta, vyöhykkeellisyydestä tai tunnettavuudesta. Muuta tärkeää geologista tietoa esim. malmin jatkuvuudesta mitatulla syvyydellä. Kommentit ovat hyödyksi esiintymän kelpoisuuden kannalta tonni- ja pitoisuusmallissa

Liite 3 (1/4)

VARANTOJEN JA VAROJEN LUOKITTELUN TERMINOLOGIA

mukailtu USGS (1981, 2001)

Termi	Määritelmä
<i>Mineraali</i> <i>Mineral</i>	Geologisissa prosesseissa muodostunut, alkuaineista koostuva kiteinen luonnonmateriaali, jolla on kemiallinen koostumus, säännöllinen kiderakenne ja tiettyjä fysikaalisia ominaisuuksia. Kivet muodostuvat mineraaleista tai mineraalista.
<i>Malmi</i> <i>Ore</i>	Mineraali tai mineraaleista muodostunut kivi, jossa on riittäviä pitoisuuksia ja määriä jotakin tärkeää alkuainetta tai alkuaineita (esim. metallit), joita voidaan taloudellisesti erottaa siitä hyötykäyttöön.
<i>Mineraaliesiintymä</i> <i>Mineral deposit</i>	Mineraaleja sisältävä esiintymä, jonka koko ja pitoisuudet ovat riittävän suuria ottaen huomioon taloudellis-tekniset tekijät ja esiintymää voidaan pitää taloudellisesti kannattavana.
Toinen merkitys <i>mineraaliesiintymälle</i> <i>Mineral occurrence</i>	Konsentraatio jotakin mineraalia tai mineraaleja kallioperässä siinä määrin, että malminetsintätoimenpiteitä on syytä harkita.
<i>Hyvin tunnettu esiintymä</i> <i>Well-know mineral deposit</i>	Täysin määritelty mineraaliesiintymä, jonka varannot ovat kokonaan määritelty ja luokiteltu ja jonka aikaisemmat tuotantomäärät tiedetään tarkkaan.
<i>Löytymätön mineraali-esiintymä</i> <i>Undiscovered mineral deposit</i>	Mineraaliesiintymä, jonka uskotaan olevan olemassa arviointiprosessissa määriteltyyn syvyyteen asti. Esiintymän olemassa olo perustuu epäsuorille geologisille havainnoille kallioperässä.
<i>Pätevä henkilö</i> <i>Qualified person</i>	Ammattimainen geologi tai insinööri, jolla on vähintään viiden vuoden työkokemus malminetsinnästä, kaivossuunnittelusta tai kaivosoperoinnista sekä mineraalien arviointihankkeesta tai näiden yhdistelmistä. Henkilöllä on myös kokemusta mineraaliprojektista ja teknisen raportin luomisesta. Lisäksi henkilön on kuuluttava organisaatioon, jolla on lupa antaa pätevyysstatus, ns. QP-lisenssi.

Liite 3 (2/4)

<i>Muuttujatekijät</i> <i>Modifying factors</i>	Harkinnassa huomion otettavat interaktiiviset muuttujat, jotka vaikuttavat varanto- ja vara-määritelmän täyttymiseen. Näitä voivat olla esimerkiksi louhinta, rikastaminen, metallurgia, infrastruktuuri, talous, markkinointi, juridiikka, ympäristö sekä sosiaaliset että valtiolliset tekijät.
<i>Malminetsinnän tulokset</i> <i>Exploration results</i>	Dataa tai informaatiota, jota on saatu koottua malminetsintäohjelman aikana ja joista voi olla hyötyä asiantuntijoille jatkotoimenpiteitä varten.
<i>Mineraaliresurssi/ varannot</i> <i>Mineral resource</i>	Luonnollinen konsentraatio kiinteää materiaalia maan sisässä tai päällä siinä määrässä, että taloudellinen hyödyntäminen tai louhinta on mahdollista nykytekniikalla tai lähitulevaisuudessa kehittyneemmällä tekniikalla. Esiintymän pitoisuus, määrä, jatkuvuus sekä muut geologiset ominaisuudet ja todisteet antavat riittävästi perustelua arvioida esiintymä kolmeen varmuusluokkaan geologisen tiedon ja varmuuden kasvaessa; päätelty, osoitettu ja mitattu mineraalivaranto.
<i>Todetut varannot</i> <i>Identified resources</i>	Varannot, jonka sijainti, pitoisuus, laatu ja määrä tunnetaan tai jotka on arvioitu tietyillä geologisilla menetelmillä.
<i>Toteennäytetyt varannot</i> <i>Demonstrated resources</i>	Käsittää mitatut ja osoitetut varannot.
<i>Mineraalivarat</i> <i>Mineral reserves</i>	Se osa varantoja, jota voidaan hyödyntää taloudellisesti. Muuttujatekijät vaikuttavasti vahvasti siihen, kuuluuko esiintymä hetkellä varoihin (<i>reserve, proven tai probable ore reserve</i>) vai varantoihin (<i>resource</i>).
<i>Mitatut mineraalivarat</i> <i>Measured</i>	Määrä on arvioitu kallio paljastumien, kaivantojen ja kairanäytteiden perusteella. Pitoisuus on arvioitu näytteenoton perusteella. Esiintymän alueen tarkastelu, näytteenotto ja mittaukset suoritetaan hyvin lyhyiden välimatkojen sisällä toisistaan niin, että esiintymän geologia tunnetaan parhaiten kooltaan, muodoltaan, syvyydeltään ja mineralogialtaan.

Liite 3 (3/4)

<i>Osoitetut</i> <i>Indicated</i>	Perustuu samankaltaisiin arviointimenetelmiin kuin mitatut varannot. Geologinen varmuus ja tieto ovat hieman tai paikoin puutteellisempaa kuin mitatuissa varannoissa.
<i>Päätelty</i> <i>Inferred</i>	Arvio perustuu oletukseen, että esiintymä jatkuu mahdollisesti yhdenmukaisena mitattujen ja osoitettujen varantojen ulkopuolelle. Pääteltyjen varantojen ei tarvitse välttämättä perustua mittaustuloksiin tai näytteenottoon. Geologinen varmuus ja tieto ovat epäluotettavampaa kuin mitatuissa ja osoitetuissa varannoissa.
<i>Todennäköinen malmivara</i> <i>Probable ore reserve</i>	Todennäköisesti taloudellisesti louhittava osa esiintymää (osoitetut varannot ja joissain määrin mitatut varannot).
<i>Todettu malmivara</i> <i>Proved ore reserve</i>	Taloudellisesti louhittava osa esiintymää (mitatut varannot).
<i>Marginaalinen</i> <i>Marginal</i>	Se osa varantoja, jota ei välttämättä voida juuri tällä hetkellä hyödyntää taloudellisesti. Se käsittää varannot, jotka voivat tulevaisuudessa tulla taloudellisesti kannattaviksi uudella teknologialla tai vaihtuvilla muuttujatekijöillä.
<i>Taloudellinen</i> <i>Economic</i>	Tarkoittaa sitä, että taloudellinen talteenotto tai tuotanto tietyillä investoinneilla on kannattavaa.
<i>Epätaloudellinen</i> <i>Subeconomic</i>	Se osa toteennäytettyjä (<i>demonstrated</i>) varantoja, joka ei kuulu kumpaankaan luokkaan (taloudellinen tai marginaalinen).
<i>Löytymättömät varannot</i> <i>Undiscovered resources</i>	Mineraalivarantoja, joiden olemassa olo perustuu epäsuoriin geologisiin havaintoihin. Löytymättömät varannot jaetaan hypoteettisiin ja spekulatiivisiin varantoihin.

Liite 3 (4/4)

Hypoteettiset varannot
Hypothetical resources

Löytymättömät varannot, jotka saattavat kuulua samaan esiintymään ja ne saattavat jatkaa valistuneiden arvioiden perusteella esiintymän ulkopuolelle vastaavanlaisen geologian perusteella. Jos malminetsintä varmistaa niiden olemassaolon ja antaa riittävästi tietoa pitoisuuksista ja määristä, ne luokitellaan toteennäytettyihin varantoihin. Suurin osa löytymättömistä mineraalivarannoista kuuluu tähän luokkaan.

Spekulatiiviset varannot
Speculative resources

Löytymättömät varannot, joita ei ole ennen tunnistettu vastaavanlaisesta geologisesta ympäristöstä, jossa esiintymän olemassaolo olisi mahdollista. Esiintymätyypistä ei ole tehty löytöjä tai sen taloudellista potentiaalia ei ole arvioitu.

Liite 4 (1/3)

KARBONATIITTIEIN KUVAILEVA MALLI

mukailtu Singer (1986b)

LIKIARVOINEN SYNONYMI: harvinaiset maametallit tai fosfori karbonatiiteissa. Karbonatiitti on ainoa oikea petrologinen termi näille magmakiville, mutta voidaan käyttää tarkentavia nimiä (esim. kalsiittikarbonatiitti, REE-karbonatiitti tai söviitti).

YLEISKUVAUS: apatiitti-magneetiitti ja harvinaiset maametallit karbonatiiteissa sekä näiden yhdistelmät muodostuvat usein vyöhykkeellisen kompleksin. Kompleksilla on karbonatiittikeskus tai syeniittibreksiaa, jota reunustaa kehämäiset tai ovaalin muotoiset tai kartiomaiset juonet. Karbonatiittiesiintymä on syntynyt magmaattisesti tai magmaattis-hydrotermisissä prosesseissa tai näiden yhdistelmänä ekstensionaalisessa tektonisessa ympäristössä. Magmaattis-hydrotermiset prosessit ovat yleisiä kompleksin kehityksen viimeisissä vaiheissa, jolloin muodostuu harvinaisia maametallega sisältäviä karbonatiittijuonia.

YLEISVIITTAUS: Tuttle ja Gittins (1966), Mitchell (2005), Verplanck ja Van Gosen (2011), Verplanck *et al.* (2014), Verplanck *et al.* (2016).

ESIMERKKIESIINTYMÄT:

Araxá, Brasilia	Traversa <i>et al.</i> (2001)
Bayan Obo, Kiina	Lai <i>et al.</i> (2016)
Iron Hill, Yhdysvallat	Van Gosen (2009)
Mount Weld, Australia	Mariano (1981)
Montviel, Kanada	Desharnais ja Duplessis (2011)
Mountain Pass, Yhdysvallat	Castor (2008b)
Oka, Kanada	Chen ja Simonetti (2013)
Sokli, Suomi	Vartiainen ja Paarma (1979)
St-Honoré, Kanada	Grenier ja Tremblay (2012)

GEOLOGINEN YMPÄRISTÖ

Kivilajit: yleisesti esiintymiin liittyvät kivet ovat pyroksemiitti, karbonatiitti, feniitti, ijoliitti, duniitti, pikriittiporfyyri, Na-K-feniittiytynyt gneissi ja paikallisesti pintasyntyisiä alkalikiviä. Karbonatiitit ovat usein intrudoituneet gneisseihin ja kiilleliuskeisiin tai suprakrustisiin kiviin.

Tekstuuri: hypidimorfinen granulaarinen, poikiloblastinen tai heterogeeninen. Breksioita on runsaasti. Mineraaliseurueet, tekstuurit, rakenteet ja koostumus osoittavat intrusiivisia suhteita eri vaiheissa kompleksin kehitystä. Sivukivet ovat feniittiytyneet. Hydroterminen muuttuneisuus usein heterogeenista, monimutkaista ja monivaiheista.

Ikä: lähes kaikki karbonatiittikompleksit ovat intrudoituneet prekambriille kilpialueille. Karbonatiitit voivat olla huomattavasti nuorempia kuin intrusion sivukivet.

Liite 4 (2/3)

Magmaattinen ympäristö: monivaiheista magmaattis-, deuteeris- ja metasomaattista kiteytymistä karbonatiittimagmaasta. Karbonatiitit ovat peräisin osittaissulaneesta runsaasti hiilidioksidia sisältävästä vaipan peridotitiitista.

Tektoninen ympäristö: 500 karbonatiittiesiintymää mantereisilla stabiileilla kilvillä tai kratoneissa litosfäärilaattojen keskiosissa. Hyvin harvassa tapauksessa niitä on havaittu merellisessä litosfäärilaatassa. Spatiaalisesti ne liittyvät ekstensionaaliseen tektoniseen ympäristöön tai siirroksiin. Mantereinen törmäysvyöhyke ei ole pois suljettu. Alkalivulkanismia voi olla paikallisesti. Karbonatiitit ovat usein intrudoituneet metamorfoituneisiin ja deformatuneisiin terraaneihin tai granitoideihin.

Muut liittyvät malmityypit: ei toistaiseksi yhtään.

ESIINTYMÄN KUVAILU:

Mineralogia: sisältävät kemialliselta koostumukseltaan erikoisia ja harvinaisia mineraaleja.

Malmimineraalit: fluorikarbonaatit (bastnäsiitti, parisiitti, synkysiitti), hydratoituneet karbonaatit (aneyliitti) ja fosfaatit (monatsiitti, apatiitti). Muita REE-mineraaleja ovat esim. britoliitti ja burkankiitti. Bastnäsiitti on tärkein taloudellinen REE-mineraali karbonatiiteissa.

Yleiset: kalsiitti, dolomiitti ja ankeriitti ovat päämineraalit karbonatiiteissa.

Muita: baryytti, fluoriitti, egiriini-augiitti, magnetiitti, hematiitti, pyrokloori, perovskiitti, paikoin sulfideja, ilmeniitti, diopsidi, sinkkivälke, biotiitti, flogopiitti, amfiboli, spinelli, granaatti, celestiini, sekundäärinen kvartsi, fosteriitti, strontianiitti ja zirkoni. Oliiviini on voinut muuttua talkiksi tai serpentiiniksi.

Tekstuuri ja rakenne: hajanainen, raitainen. Tyypillisesti karbonatiitit ovat breksioituneet (breksiapiippu) ja niissä on klasteja/matriksia. REE-mineraalit voivat olla hienorakeisia rakotäytteitä juonissa. Karbonatiitti-intruusio sijaitsee keskellä kompleksia, joka on alaspäin kapeneva suppilomainen muodostuma. Karbonatiittijuonia tai juoniverkosto, jotka voivat olla muutamia senttimetriä leveitä tai yksittäinen juoni voi olla kymmeniä metrejä leveä. Kallistuva tasomainen rakenne on myös mahdollinen.

Muuttuminen: fenitisaatiota lähellä karbonatiitti-intruusiota. Fenitisaatio tarkoittaa laaja-alaista Na-K-metasomatoosia kvartsi-maasälpäkivissä, joissa on enimmäkseen kalimaasälpää, egiriiniä, alkali-amfibolia, alkalipyrokseenia ja nefeliiniä, flogopiittia ja karbonaatteja. Feniittiytyminen voi olla hyvinkin paikallista tai ulottua karbonatiiteista useiden satojen metrien päähän. Feniittiytyneet kivet ovat feniittejä.

Malmin kontrolli: karbonatiitit ovat rajattu juoniin, breksioihin, verkostoihin ja suuriin massoihin.

Rapautuminen: subtrooppisessa tai trooppisessa ilmastossa rapautuneeseen götiittimaannokseen on rikastunut fosforia, niobiumia ja harvinaisia maametalleja suurempia pitoisuuksia kuin kovaan kallioon. Pehmeä ruskehtava lateriittimaannos voi olla paksuudeltaan kymmeniä metrejä (jopa 100 m) karbonatiittikompleksin päällä. Maannoksessa on runsaasti savimineraaleja.

Liite 4 (3/3)

Geokemialliset piirteet: radiometriset, magneettiset ja painovoima-anomaliat. Tyypillisesti karbonaattit ovat rikastuneita REE:n ja erityisesti LREE (La, Ce, Pr, Nd) suhteen sekä P, Nb, Ta, Th, U, Zr ja vaihtelevissa suhteissa Ba, Sr, F, Fe, Cu, Ti ja Mn.

Liite 5 (1/2)

PERALKALIKIVIEN KUVAILEVA MALLI

mukailtu Verplanck *et al.* (2014)

LIKIARVOINEN SYNONYymi: harvinaiset maametallit ja fosfori peralkaligraniiteissa, peralkalisissa agpaiittisissa nefeliinisyyeniiteissä, trakyyttilaavoissa ja Nb-Y-F -tyypin pegmatiiteissa.

YLEISKUVAUS: agpaiittinen nefeliinisyyeniitti ja harvinaisia maametallega sisältävä peralkalikiviesiintymä muodostuvat vyöhykkeellisen kompleksin ja/tai magmaattisesti kerroksellisen kompleksin. Feniittikehä voi liittyä kompleksin kehitykseen. Kompleksin keskellä on usein karbonaattikeskus tai syeniittibreksiaa, mitä reunustaa kehämäiset tai ovaalin muotoiset tai kartiomaiset juonet. Magmaattis-hydrotermiset prosessit ovat yleisiä kompleksin kehityksen viimeisissä vaiheissa, jolloin muodostuu harvinaisia maametallega sisältäviä peralkaligraniittijuonia.

YLEISVIITTAUS:

Verplanck *et al.* (2014), Dostal (2016).

ESIMERKKIESIINTYMÄT:

Kerrokselliset/differentoituneet esiintymät:

Thor Lake (Nechalaco), Kanada	Sheard <i>et al.</i> (2012)
Ilímaussaqa (Kringlerne), Grönlanti	Sørensen (2001)
Lovozero, (Kuolan niemimaa) Venäjä	Kramm ja Kogarko (1994)
Hiipinä, (Kuolan niemimaa) Venäjä	Kramm ja Kogarko (1994)
Pilanesberg, Etelä-Afrikka	Olivo ja Williams-Jones (1999)
Iivaara, Suomi	O'Brien <i>et al.</i> (2005)

Pegmatiitti/juoniesiintymät:

Bokan Mountain, Alaska	Dostal <i>et al.</i> (2013)
Ghurayyah, Saudi-Arabia	Tertiary Minerals (2013a, b)
Khaldzan-Buregtey, Mongolia	Kovalenko <i>et al.</i> (1995)

Peralkaliset vulkaaniset esiintymät:

Red Wine Mountains, Kanada	Daigle (2012)
Dubbo, Australia	Alkane (2014)

GEOLOGINEN YMPÄRISTÖ

Kivilajit: feniitit, nefeliinisyyeniitti, alkali-ultramafiset kivet, pikriitti, ijoliitti, urtiitti, meililiitti, melteigiitti, naujaiitti, karkortokiitti, nefeliniitti, foyatiitti, lujavriitti, karbonaatti, alkalisyyeniitti, syeniitti, kvartsisyyeniitti, fonoliitti ja montsoniitti. Harvemmissä tapauksissa felsiset trakyykit.

Tekstuuri: karkea tai keskirakeinen, pegmatiittinen. Poikiliittinen, hypidiomorfinen granulaarinen, kumulustekstuuri tai raitaisuus. Hyvin tyypillistä peralkalikiville on magmaattinen kerroksellisuus tai laminaatio (makro/rytmisen). Trakyyteissä on hienorakeinen tekstuuri.

Liite 5 (2/2)

Ikä: tunnetut esiintymät ovat iältään neoarkeiselta eonilta paleoproterotsooiselle ja mesoproterotsooiselle eonille sekä nuorimmat ovat mesotsooiselta kaudelta. Monasti peralkalikompleksit ovat intrudoituneet prekambrisille kilpialueille ja peralkalikivet voivat olla huomattavasti nuorempia kuin intruusion sivukivet.

Magmaattinen ympäristö: peralkalikivet ovat peräisin osittaissulaneesta runsaasti hiilidioksidia sisältävästä vaipan peridotitiista. Monivaiheinen fraktioiva kiteytyminen peralkalimagmaasta. Peralkalisia massiiveja tai magmaattisesti kerroksellisia komplekseja. Peralkalisista komplekseista voi myös lähteä kapeita juonia kompleksin ulkopuolelle. Rengasintruusiot ovat myös tyypillisiä osalle komplekseista.

Tektoninen ympäristö: post-orogeeninen, anorogeeninen tai laattojen sisäinen stabiili manner (kilvet, kratonit), mantereen sisäinen repeämävyöhyke tai suuri siirrossysteemi. Mantereinen törmäsvyöhyke ei ole pois suljettu. Peralkaligraniitit ovat usein intrudoituneet metamorfoituneisiin ja deformatuneisiin terraaneihin tai granitoideihin.

Muut liittyvät malmityypit: ei toistaiseksi yhtään.

ESIINTYMÄN KUVAILU:

Mineralogia: sisältävät kemialliselta koostumukseltaan erikoisia ja harvinaisia mineraaleja.

Malmimineraalit: bastnäsiitti, monatsiitti, ksenotiimi, lopariitti, synkysiitti, eudialyytti ja parasiitti. Apatiitti on myös merkittävä.

Yleiset: albiitti, sodaliitti, nefeliini, alkalimaasälpä, egiriini, egiriini-augiitti, riebeckiitti, arfvedsoniitti, fluoriitti, biotiitti, magnetiitti ja kvartsi sekä paikoin sulfideja.

Muita: gittinsiitti, gadoliiniitti, iimoriitti, eukseniitti, kainosiitti, mosandriitti, britoliitti, allaniitti, fergusoniiitti, kolumbiitti-tantaliitti ja zirkoni.

Tekstuuri ja rakenne: tunnusomainen piirre on rytmisen tai muu magmaattinen kerroksellisuus (katto- ja lattiakumulaatteja). Ovaalin muotoinen (rengas-)intruusio, levyjuoni-lopoliitti tai plutoni/stokki, joka on vyöhykkeellinen. Kerrokselliset REE-esiintymät voivat olla epäsäännöllisiä geometrialtaan, kooltaan ja muodoltaan.

Muuttuminen: peralkali-intruusiota ympäröivissä kivissä on tapahtunut fenitisaatiota, jossa magmasta erkaantuneet Na-K-pitoiset fluidit ovat muuttaneet sivukiviä. Feniitit ovat tässä prosessissa syntyneitä kiviä. Tyypillistä on myös hematiittiutumisen, albitisaatio, kloriittiutumisen ja karbonaattiutumisen.

Malmin kontrolli: liittyvät usein repeämävyöhykkeisiin tai siirroksiin (siirrossysteemissä) sekä hiertovyöhykkeisiin.

Rapautuminen: lateriittimaannos on mahdollinen, mutta ei niin läheskään niin tavanomaista kuin karbonaatiiteissa.

Geokemialliset piirteet: radiometriset, magneettiset ja painovoima-anomaliat. Tyypillisesti peralkalikivet ovat rikastuneita REE-malmeja, joten todetaan REE yleisesti, Y, Zr ja myös Be, Hf, Ti, Nb, Ta, Th, U suhteen.

LIITE 6

TUTKIMUSAINEISTON ESIINTYMÄT

Liite 6a (1/2) Karbonatiitit

Nro	Esiintymä	Valtio	Ikä eoni/kausi	Radiometrinen ikä Ma	Varannot Mt	Resurssikoodi	RE ₂ O ₃ ppm	P ₂ O ₅ p -%	Lähteet
1	Sokli	Suomi	Devoni	380	12 000	Old		4	Siiramaa (2009)
2	Sokli Nb	Suomi	Devoni	380	250	Old		4	Hugg ja Heiskanen (1983)
3	Siilinjärvi	Suomi	Arkeainen	2617	1878	JORC		3.8	Yara Suomi (2015)
4	Kortejärvi	Suomi	Proterotsooinen	2000	100	Old	850	2.2	Lintinen (2014, 2015)
5	Korsnäs	Suomi	Proterotsooinen	1825	0.869	Old	8300		Himmi (1975)
6	Khanneshin	Afganistan	Kvartääri	0.61	37		35800		Tucker <i>et al.</i> (2011), Tucker <i>et al.</i> (2012)
7	Cummins Range	Australia	Proterotsooinen	1012–854	4.9	JORC	10800	9	Navigator (2013)
8	Araxá	Brasilia	Liitu	85	28.2	NI43-101	50100	8.4	Clay ja Ackroyd (2013)
9	Catalão I	Brasilia	Liitu	82.9	46		13000	9	Berger <i>et al.</i> (2009)
10	Tapira	Brasilia	Liitu	69.5	166		300	9	Berger <i>et al.</i> (2009)
11	Zandkopsdrift	Etelä-Afrikka	Paleogeeni	55	42.4		22800		Harper <i>et al.</i> (2012)
12	Glenover (JV)	Etelä-Afrikka			28.9	SAMREC	14500	9.7	GCI (2012)
13	Palabora	Etelä-Afrikka	Proterotsooinen	2062	6682	SAMREC	1500	7	Berger <i>et al.</i> (2009), FOSKOR (2011)
14	Sarfartoq (ST-1 Zone)	Grönlanti	Proterotsooinen	565	12	NI 43-101	14200		Hudson (2012)
15	Kamthai	Intia	Paleogeeni	65	4.9		29700		Bhushan ja Kumar (2013)
16	Niobec REE Zone	Kanada	Proterotsooinen	650	466.8	NI 43-101	16500		Grenier ja Tremblay (2013)
17	Saint-Honoré Complex	Kanada	Proterotsooinen	650–565	1058	NI 43-101	17300		Grenier ja Tremblay (2013)
18	Montviel	Kanada	Proterotsooinen	1894	250.6	NI 43-101	14500		Desharnais ja Duplessis (2011)
19	Clay-Howells	Kanada	Proterotsooinen	1072	8.5	NI 43-101	4800		Daigle (2011)
20	Ashram (all Zones)	Kanada	Proterotsooinen	1880–1870	249.1	NI 43-101	11400		Gagnon <i>et al.</i> (2015)

Liite 6a (2/2)

Nro	Esiintymä	Valtio	Ikä eoni/kausi	Radiometrinen ikä Ma	Varannot Mt	Resurssikoodi	RE ₂ O ₃ ppm	P ₂ O ₅ p- %	Lähteet
21	Oka (S-60 zone)	Kanada	Liitu	131	13.8		1300		Long <i>et al.</i> (2010)
22	Mrima Hill	Kenia	Liitu	119	159.4	NI 43-101	44000		Pollard ja Mapleson (2013)
23	Maoniuping	Kiina	Paleogeeni	22	1.2		28900		Hou <i>et al.</i> (2009)
24	Dalucao	Kiina	Neogeeni		0.76		50000		Berger <i>et al.</i> 2015, Liu <i>et al.</i> (2015)
25	Songwe Hill	Malawi	Jurassi-liitu	206–65	31.7	NI 43-101	16200		Swinden ja Hall (2012)
26	Kangankunde	Malawi	Liitu		11	JORC	42400		Lynas (2007), Krishnamurthy ja Kumar Gupta (2016)
27	Xiluvo	Mosambik	Liitu	136–125	1.4	JORC	20500	10	SC (2011)
28	Fen	Norja	Proterotsooinen	583	468		9000	3.2	EURARE (2013)
29	Søve	Norja	Proterotsooinen	583	1.15			3.2	Ihlen <i>et al.</i> (2014)
30	Storkwitz	Saksa	Liitu	73	4.4	JORC	4500		DeRoh (2013)
31	Wigu Hill	Tansania			3.3	NI 43-101	25900		Eggleston ja Sides (2011)
32	Ngualla	Tansania	Proterotsooinen	1040	195	JORC	22700		PeakRes (2013)
33	Kovdor	Venäjä	Devoni	380	916	Russian standard		6.7	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
34	Bear Lodge	Yhdysvallat	Paleogeeni	50–30	46.6	NI 43-101	31000		Noble (2013)
35	Iron Hill	Yhdysvallat	Proterotsooinen	570	2424		4000		Orris ja Grauch (2002), Van Gosen (2009)
36	Mountain Pass	Yhdysvallat	Proterotsooinen	1375	18.4	SEC Guide 7	79800		Molycorp (2013)
37	Elk Creek	Yhdysvallat	Kambri	540–480	102	NI 43-101	15100		Daigle (2012a)
38	Nkombwa Hill	Zambia	Proterotsooinen	679	130		3000	7	Bentzen <i>et al.</i> (2013)

Lisätietoa:

Nämä ovat karbonaattiesiintymiä, jotka ovat tuotu Excel-taulukkotyöstä liitteisiin.

RE₂O₃ on harvinaisten maametallien yhteenlaskettu pitoisuus (REE + Y + Sc, puhdas metalli).

Liite 6b (1/2)

Peralkalikivet

Nro	Esiintymä	Valtio	Ikä eoni/kausi	Radiometrinen ikä Ma	Varamnot Mt	Resurssi-koodi	RE ₂ O ₃ ppm	P ₂ O ₅ p- %	Lähteet
1	Katajakangas	Suomi	Proterotsooinen	2049	0.46	Old	24000		Hugg (1985)
2	Dubbo Zirconia*	Australia	Jura	225–165	73.2	JORC	9000		Alkane (2012)
3	Brockman*	Australia	Proterotsooinen	1920–1800	36.2	JORC	2100		Ramsden <i>et al.</i> (1993), Hastings Technology Metals (2016)
4	Narraburra	Australia	Hiili	358	73	JORC	300		Capital (2013)
5	Pilanesberg	Etelä-Afrikka	Proterotsooinen	1250	14		7000		Orris ja Grauch (2002)
6	Motzfeldt (Aries)	Grönlanti	Proterotsooinen	1273	340	JORC	2600		RamRes (2012)
7	Tanbreez	Grönlanti	Proterotsooinen		4300	JORC	6500		Tanbreez (2013)
8	Kvanefjeld	Grönlanti	Proterotsooinen	1160	673	JORC	12000		GreMinEng (2015)
9	Sørensen	Grönlanti	Proterotsooinen		242	JORC	11000		GreMinEng (2015)
10	Zone 3	Grönlanti	Proterotsooinen		95	JORC	11600		GreMinEng (2015)
11	Kutessay II	Kirgisia	Devoni	416	18	JORC	2600		Danilov (2011)
12	Thor Lake / Nechalacho	Kanada	Proterotsooinen	2094	269.2	NI 43-101	15800		Timofeev ja Williams-Jones (2015), Dostal (2016)
13	Hoidas Lake (JAK Zone)	Kanada	Proterotsooinen	1870	2.8	NI 43-101	21000		Dunn (2014)
14	Kipawa Lake (Zeus)	Kanada	Proterotsooinen	1240	23.8	NI 43-101	4100		Saucier <i>et al.</i> (2012)
15	Two Tom	Kanada	Proterotsooinen	1300	41	NI 43-101	11800		Daigle (2012b)
16	Strange Lake (B Zone)	Kanada	Proterotsooinen	1270	492.4	NI 43-101	9300		Gowans <i>et al.</i> (2014)
17	Khaldzan-Buregtey	Mongolia	Devoni	386	425		4000		Kovalenko <i>et al.</i> (1995)
18	Kodal	Norja	Permi	297	48.9	JORC	1700	5.18	Kodal (2015)
19	Norra Kärr	Ruotsi	Proterotsooinen	1.1–0.94	60.5	NI 43-101	5900		Tasman Metals (2015)

Liite 6b (2/2)

Nro	Esiintymä	Valtio	Ikä eoni/kausi	Radiometrinen ikä Ma	Varannot Mt	Resurssi-koodi	RE ₂ O ₃ ppm	P ₂ O ₅ p- %	Lähteet
20	Ghurayyah	Saudi-Arabia	Proterotsooinen	571	385		1300		Tertiary Minerals (2013a, b)
21	Apatity Circus	Venäjä	Devoni	371	198.7	Russian standard	3700	14.8	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
22	Karnasurt	Venäjä	Devoni	370	23.4	Russian standard	13500		FODD (2015)
23	Kedykvyrpakhk	Venäjä	Devoni	370	12.7	Russian standard	14500		FODD (2015)
24	Koashvinskoe	Venäjä	Devoni	371	868.3	Russian standard	4100	17.6	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
25	Kukisvunchorr	Venäjä	Devoni	371	502.7	Russian standard	2500	12.2	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
26	Lovozero	Venäjä	Devoni		593.6	Russian standard	11200	1.2	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
27	N'orkpakhk	Venäjä	Devoni	371	100.3	Russian standard	3800	15.7	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
28	Oleniy ruchey	Venäjä	Devoni	371	403.5	Russian standard	3800	15.6	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
29	Partomchorr	Venäjä	Devoni	371	877.4	Russian standard	2000	7.5	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
30	Rasvumchorr	Venäjä	Devoni	371	868.3	Russian standard	4100	17.6	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
31	Umbozero	Venäjä	Devoni	370	406.3	Russian standard	10500		FODD (2015)
32	Yukspor	Venäjä	Devoni	371	660.2	Russian standard	3900	15.4	Korovkin <i>et al.</i> (2003)
33	Lesnoe	Venäjä	Devoni		1.5	Russian standard	1530		Korovkin <i>et al.</i> (2003)
34	Tomtor	Venäjä	Proterotsooinen	700	150		120000		Kueppers (2011)
35	Sakharjok	Venäjä	Arkeeinen	2682–2613	35.8	Russian standard	1070		Korovkin <i>et al.</i> (2003)
36	Bokan (Dotson zone)	Yhdysvallat	Jura	177	5.2	NI 43-101	6530		Orris ja Grauch (2002)

Lisätietoa:

Nämä ovat peralkalikiviesiintymiä, jotka ovat tuotu Excel-taulukkotyöstä liitteisiin.

*trakyyttilaavoja.

RE₂O₃ on harvinaisten maametallien yhteenlaskettu pitoisuus (REE + Y + Sc, puhdas metalli).