



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



ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΟΥ ΕΛΕΝΗ
ΑΕΜ 6117

ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ Ga Ge In ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2024





ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΟΥ ΕΛΕΝΗ

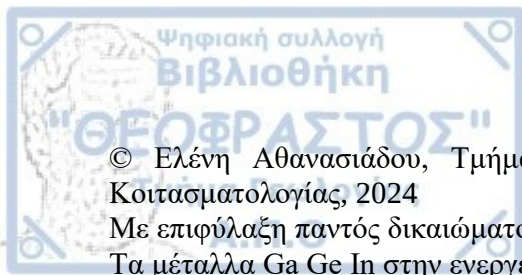
ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ Ga Ge In ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Καθηγητής

© Ελένη Αθανασιάδου, 2024
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



© Ελένη Αθανασιάδου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2024
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.
Τα μέταλλα Ga Ge In στην ενεργειακή μετάβαση – *Διπλωματική Εργασία*

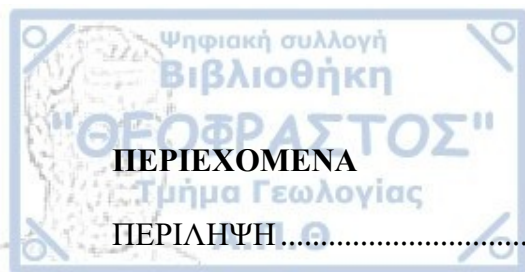
© Eleni Athanasiadou, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2024
All rights reserved.
The metals Ga Ge In at the energy transition – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: <https://en.wikipedia.org/wiki/Gallium>





ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
1. ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	4
1.2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ – BY-PRODUCTS	8
2. ΓΑΛΛΙΟ (Ga).....	11
2.1. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΓΑΛΛΙΟΥ.....	12
2.1.1. ΤΟ ΓΑΛΛΙΟ ΣΕ ΜΕΤΕΩΡΙΤΕΣ.....	13
2.1.2 ΤΟ ΓΑΛΛΙΟ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΗΣ ΓΗΣ	13
2.1.3. ΤΟ ΓΑΛΛΙΟ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΑ	14
3. ΓΕΡΜΑΝΙΟ.....	17
3.1. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΓΕΡΜΑΝΙΟΥ	18
3.1.1. ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-Zn	20
3.1.2. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	22
4. ΙΝΔΙΟ.....	25
4.1. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΙΝΔΙΟΥ.....	26
4.2. ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ In.....	27
4.2.1. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΑ ΗΦΑΣΤΕΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ (VHMS)	27
4.2.2. ΣΥΜΠΑΓΟΙ ΘΕΙΟΥΧΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ Zn-Pb ΠΟΥ ΦΙΛΟΞΕΝΟΥΝΤΑΙ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (SEDEX).....	28
4.2.3. ΣΤΡΩΜΑΤΟΜΟΡΦΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ Cu ΠΟΥ ΦΙΛΟΞΕΝΟΥΝΤΑΙ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (SSC).....	28
4.2.4. MISSISSIPPI VALLEY-TYPE Zn-Pb (MVT)	28
4.2.5. ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ Cu	29
4.2.6. ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ Sn	29
4.2.7. SKARN	29
4.2.8. ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΕΣ ΦΛΕΒΕΣ.....	30
5. ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ.....	31
5.1. ΑΓΙΟΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ, ΚΙΡΚΗ	32
5.2. ΠΕΥΚΑ, ΕΒΡΟΣ	33
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	35





ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μέταλλα Ga Ge In στην ενεργειακή μετάβαση

Ελένη Αθανασιάδου

Στη σημερινή εποχή, με τη ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και κατά συνέπεια των αναγκών του, η ζήτηση και η χρησιμότητα των μετάλλων και των ενεργειακών πόρων αυξάνονται συνεχώς. Με την αύξηση αυτή προκύπτει το πρόβλημα της εξάντλησης των αποθεμάτων των πόρων. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιείται κάθε 3 χρόνια από την Ευρωπαϊκή Ένωση καταγραφή των πιο κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών (Critical Raw Materials), οι οποίες θεωρούνται απαραίτητες στην καθημερινότητα και τις τεχνολογικές ανάγκες των χωρών, καθώς και στην οικονομία της Ε.Ε. Μέσα στα κρίσιμα μέταλλα συμπεριλαμβάνονται τα μέταλλα Ga, Ge και In, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως σε φωτοβολταϊκά πάνελ, οπτικές ίνες και στην κατασκευή κινητών τηλεφώνων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα γίνει αναφορά στις ιδιότητες και τη χρησιμότητα των μετάλλων αυτών, καθώς και στον ρόλο τους στην ενεργειακή μετάβαση παγκοσμίως αλλά και στον ελληνικό χώρο.

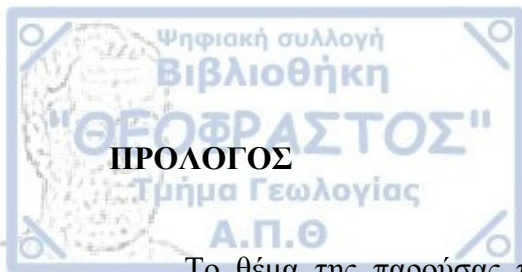


ABSTRACT

The metals Ga Ge In at the energy transition

Eleni Athanasiadou

In the present era, with the rapid growth of the world's population and consequently its needs, the demand and utility of metals and energy resources are constantly increasing. With this increase comes the problem of the depletion of the resources' reserves. For this reason, every 3 years the European Union draws up an inventory of the most critical raw materials, which are considered essential to the everyday life and technological needs of countries and the EU economy. The critical metals include Ga, Ge and In, which are mainly used in photovoltaic panels, optical fibers and in the manufacture of cell phones. In the present thesis, we will refer to the properties and the usefulness of these metals, as well as their role in the energy transition worldwide and in Greece.



Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Βασίλειο Μέλφο τον Οκτώβριο του 2023.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η αναλυτική μελέτη των μετάλλων Ga, Ge και In και η κατανόηση της σημαντικότητας τους στην τεχνολογία και την ενεργειακή μετάβαση παγκοσμίως.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Β. Μέλφο, που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την συνεχή στήριξη του με τις συμβουλές του κατά την συγγραφή αυτής της εργασίας.

1. ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες ονομάζονται οι ορυκτές πρώτες ύλες που καθίστανται απαραίτητες για την τεχνολογική εξέλιξη, έχουν ιδιαίτερη οικονομική και στρατηγική σημασία στην ευρωπαϊκή οικονομία και έχουν υψηλό ρίσκο σχετικά με την προσφορά τους (CRM Alliance et al. 2023). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά είδη, κατασκευή κινητών τηλεφώνων, περιβαλλοντική και στρατιωτική τεχνολογία, καθώς και σε τομείς όπως η υγεία, η εξερεύνηση του διαστήματος, η ενέργεια και τα αερόπλοια. Τα μέταλλα αυτά θεωρούνται κρίσιμα λόγω της σπανιότητας τους αλλά και επειδή:

- Είναι απαραίτητα σε βασικούς τομείς της ευρωπαϊκής οικονομίας όπως οι περιβαλλοντικές τεχνολογίες, η αεροδιαστημική και αυτοκινητοβιομηχανία, η υγεία, η άμυνα και η χαλυβουργία.
- Εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από εισαγωγές και υψηλές συγκεντρώσεις ορισμένων πρώτων υλών συγκεκριμένων χωρών και για αυτό το λόγο έχουν υψηλό ρίσκο.
- Οι ιδιότητες και οι χρήσεις τους είναι αντικαταστάτες με αποτέλεσμα να υπάρχει δυσκολία στην εύρεση υποκατάστατων μετάλλων και υλών.

Η καταγραφή των Κρίσιμων Ορυκτών Πρώτων Υλών ξεκίνησε το 2011 από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ανανεώνεται ανά 3 χρόνια ανάλογα με την ζήτηση και τις ανάγκες των Ευρωπαϊκών χωρών (Grohol et al. 2023). Το 2011 καταγράφηκαν 14 κρίσιμες πρώτες ύλες από τις 41 υποψήφιες πρώτες ύλες, το 2014, 20 από τις 54 υποψήφιες, το 2017, 27 από τις 78 υποψήφιες και το 2020, 30 από τις 83 και το 2023, 34 από τις 87 υποψήφιες, οι οποίες αναγράφονται στον πίνακα 1.1. Η ζήτηση στους πόρους αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, της εκβιομηχάνισης, της ψηφιοποίησης, της αυξανόμενης ζήτησης από τις αναπτυσσόμενες χώρες και της μετάβασης στην κλιματική ουδετερότητα με μέταλλα, ορυκτά και βιοτικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε τεχνολογίες και προϊόντα χαμηλών εκπομπών. Λόγω της αύξησης αυτής, τα κρίσιμα μέταλλα καθορίζονται με βάση την οικονομική τους σημασία και το ρίσκο προσφοράς (Σχ. 1.1). Σύμφωνα με τον ΟΟΣΑ, προβλέπεται ότι η ζήτηση των υλών θα υπερδιπλασιαστεί μέχρι το 2060 και να αντικαταστήσει πιθανώς την σημερινή εξάρτηση από το πετρέλαιο.

Επιπροσθέτως, οι κρίσιμες πρώτες ύλες αποτελούν το κλειδί για να μπορέσει η ευρωπαϊκή βιομηχανία να επιτύχει τους πολιτικούς στόχους της Ε.Ε. Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία

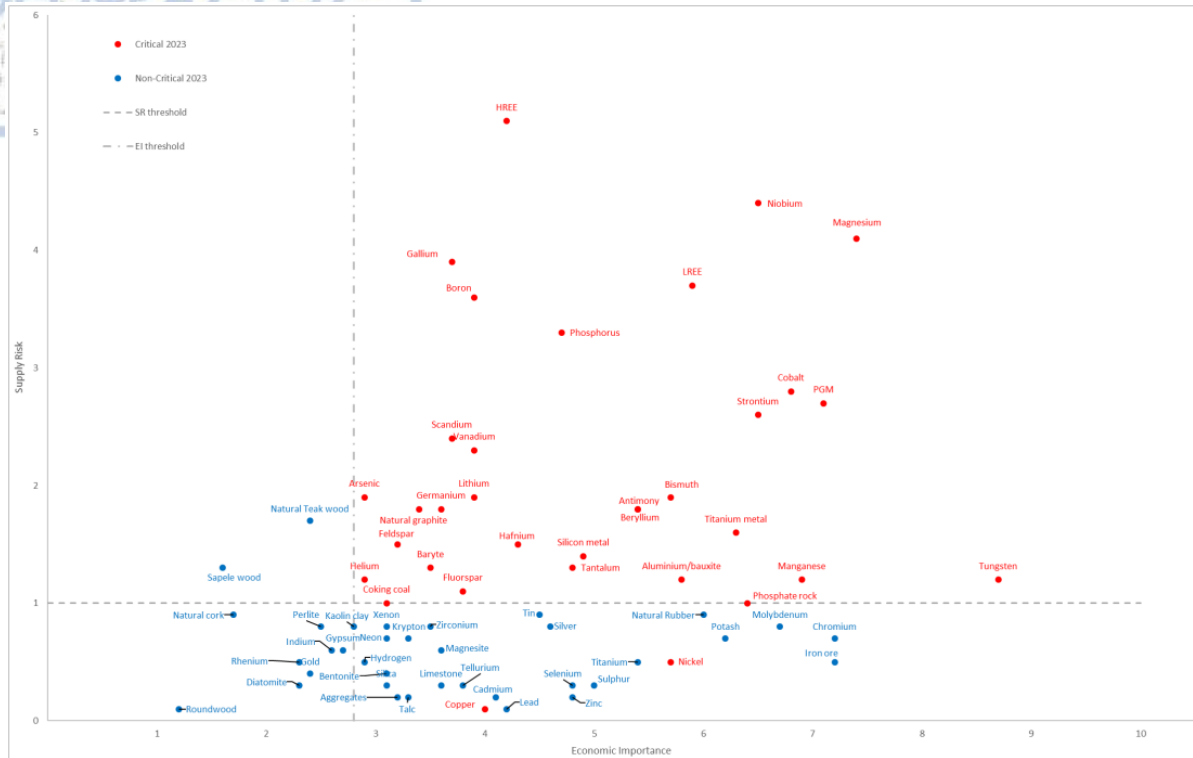
και άλλοι φορείς έχουν θέσει στόχους για την επίτευξη της της πράσινης και της ψηφιακής μετάβασης, καθώς και την ενίσχυση της ανθεκτικότητας και της στρατηγικής αυτονομίας της Ε.Ε, οι οποίες εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα των κρίσιμων πρώτων υλών.

Πίν. 1.1. Λίστα των Κρίσιμων Ορυκτών Πρώτων Υλών και των Στρατηγικών Ορυκτών Πρώτων Υλών του 2023 (Τζεφέρης 2023).

Critical Raw Materials Act, 2023		
ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ (ΣΟΠΥ) (Παράρτημα 1)	ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ (ΚΟΠΥ)* (Παράρτημα 2)	
Βισμούθιο (Bi)	Αντιμόνιο (Sb)	Ελαφρές Σπάνιες Γαίες (LREE) [5 στοιχεία]
Βόριο (B, metallurgy grade)	Αρσενικό (As)	Βαριές Σπάνιες Γαίες (HREE) [10 στοιχεία]
Κοβάλτιο (Co)	Βωξίτης	Λίθιο (Li)
Χαλκός (Cu)**	Βαρύτης (BaSO ₄)	Μαγνήσιο (Mg)
Γάλλιο (Ga)	Βηρόλλιο (Be)	Μαγγάνιο (Mn)
Λίθιο (Li, Battery grade)	Βισμούθιο (Bi)	Φυσικός Γραφίτης (C)
Μεταλλικό μαγνήσιο (Mg)	Βόριο (B)	Νικέλιο (Ni, Battery grade)**
Μαγγάνιο (Mn, Battery grade)	Κοβάλτιο (Co)	Νόβιο (Nb)
Φυσικός Γραφίτης (C, Battery grade)	Άνθρακας οπτανθρακοποίησης	Φωσφορικά πετρώματα (απατίτης κ.α.)
Νικέλιο (Ni, Battery grade)**	Χαλκός (Cu)**	Φώσφορος (P)
Στοιχεία σπάνιων γαιών για μαγνήτες (Nd, Pr, Tb, Dy, Gd, Sm και Ce)	Άστριος	Μέταλλα Ομάδας Platinum
Μεταλλικό πυρίτιο (Si)	Φθορίτης (CaF ₂)	Σκάνδιο (Sc)
Μεταλλικό τιτάνιο (Ti)	Γάλλιο (Ga)	Μεταλλικό πυρίτιο (Si)
Βολφράμιο (W)	Γερμάνιο (Ge)	Στρόντιο (Sr)
Γερμάνιο (Ge)	Χάφνιο (Hf)	Μεταλλικό τιτάνιο (Ti)
Μέταλλα Ομάδας Platinum	Ηλιο (He)	Βολφράμιο (W)
	Ταντάλιο (Ta)	Βανάδιο (V)

*Με *Italics* οι νέες πρώτες ύλες που δεν είχαν ενταχθεί στον κατάλογο των CRMs 2020. Επισημαίνεται επίσης ότι το Ινδίο (In) και το φυσικό καουτσούκ που ήταν στον προηγούμενο κατάλογο των CRMs 2020, δεν εντάσσονται πλέον στην νέα λίστα.

**Ο χαλκός και το νικέλιο δεν πληρούν τα όρια ένταξης στη ζώνη κρισιμότητας ($SR \geq 1,0$ και $EI \geq 2,8$), αλλά περιλαμβάνονται ως Στρατηγικές Πρώτες Ύλες.

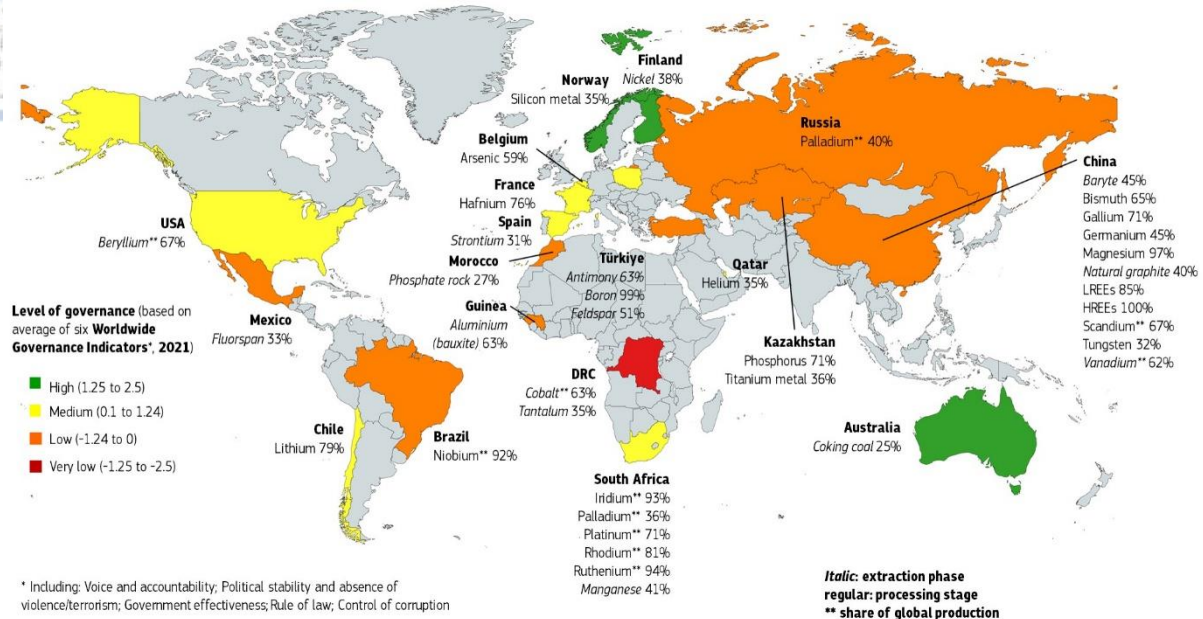


Σχ. 1.1. Αποτελέσματα της εκτίμησης κρισιμότητας της ΕΕ για το 2023 με βάση την Οικονομική Σημασία και το Ρίσκο Προσφοράς (Grohol and Veeh 2023)

Η ανάλυση της παγκόσμιας προσφοράς επιβεβαιώνει ότι η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος προμηθευτής των περισσότερων κρίσιμων πρώτων υλών, σε ευρωπαϊκό αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο. Άλλες χώρες είναι επίσης σημαντικοί παγκόσμιοι προμηθευτές συγκεκριμένων υλικών. Για παράδειγμα, η Ρωσία και η Νότια Αφρική είναι οι μεγαλύτεροι παγκόσμιοι προμηθευτές για τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας, η Αυστραλία για το λίθιο, οι ΗΠΑ για το βηρύλλιο και το ήλιο και η Βραζιλία για το νιόβιο.

Με τη βοήθεια του πίνακα 1.2. παρατηρούμε ότι τα μέταλλα Ga, Ge και In βρίσκονται στη λίστα των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών από το 2011 μέχρι και το 2023, με εξαίρεση το In, το οποίο αφαιρέθηκε το 2023. Η απομάκρυνση του In συνέβη, επειδή ο ρυθμός παραγωγής του μετάλλου στην ΕΕ είναι πλέον μεγαλύτερος από τον ρυθμό κατανάλωσης του. Επίσης, τόσο ο κίνδυνος εφοδιασμού και όσο και η οικονομική σημασία του ινδίου, που χρησιμοποιείται στις οθόνες έχουν πέσει κάτω από τα όρια.

Από το σχήμα 1.2. παρατηρούμε ότι η κύρια πηγή εξαγωγής του γαλλίου και του γερμανίου είναι η Κίνα, ενώ του ινδίου είναι η Νότια Αφρική. Σε πολύ μικρότερο βαθμό, έχουμε παραγωγή και εξαγωγή γαλλίου στη Γερμανία, καθώς και παραγωγή γερμανίου στο Βέλγιο και στη Γερμανία.



Σχ. 1.2. Σημαντικότεροι προμηθευτές CRM στην ΕΕ (2023) και το επίπεδο διακυβέρνησής τους (European Commission et al. 2023)

Σύμφωνα με τη λίστα του 2023 των CRM από την ΕΕ έγιναν οι παρακάτω αλλαγές στον κίνδυνο εφοδιασμού-supply risk (SR) από το 2020 στο 2023:

- Γάλλιο: ισχυρή αύξηση του SR από 1.3 σε 3.9 εξαιτίας υψηλής συγκέντρωσης της παγκόσμιας παραγωγής στην Κίνα και τη διακοπή μιας εγχώριας παραγωγής.
- Γερμάνιο: μείωση του SR από 3.9 σε 1.8, λόγω του υπολογισμού του SR με δεδομένα εφοδιασμού της ΕΕ και όχι μόνο της παγκόσμιας παραγωγής, όπως πραγματοποιήθηκε το 2020. Η παγκόσμια παραγωγή γερμανίου εξακολουθεί να συγκεντρώνεται σε μεγάλο βαθμό στην Κίνα.
- Ίνδιο: μείωση του SR από 1.8 σε 0.6, ρίχνοντας το κάτω από το όριο. Η μείωση αυτή έγινε, επειδή η εγχώρια παραγωγή της ΕΕ σε ίνδιο μπορεί να καλύψει πλέον σε μεγάλο βαθμό τις ευρωπαϊκές ανάγκες.

Πίν. 1.2. Σύγκριση των αποτελεσμάτων του 2023 με προηγούμενες αξιολογήσεις (Grohol and Veeh et al. 2023)

Μελέτες Κρισιμότητας	2011		2014		2017		2020		2023	
Υλικό	SR	EI	SR	EI	SR	EI	SR	EI	SR	EI
Γάλλιο	2.5	6.5	1.8	6.3	1.4	3.2	1.3	3.5	3.9	3.7
Γερμάνιο	2.7	6.3	1.9	5.5	1.9	3.5	3.9	3.5	1.8	3.6
Ίνδιο	2	6.7	1.8	5.6	2.4	3.1	1.8	3.3	0.6	2.6

	Υπερβαίνει τα όρια
	Κάτω από τα όρια
SR	Supply Risk - Κίνδυνος Εφοδιασμού
EI	Economic Importance – Οικονομική Σημασία

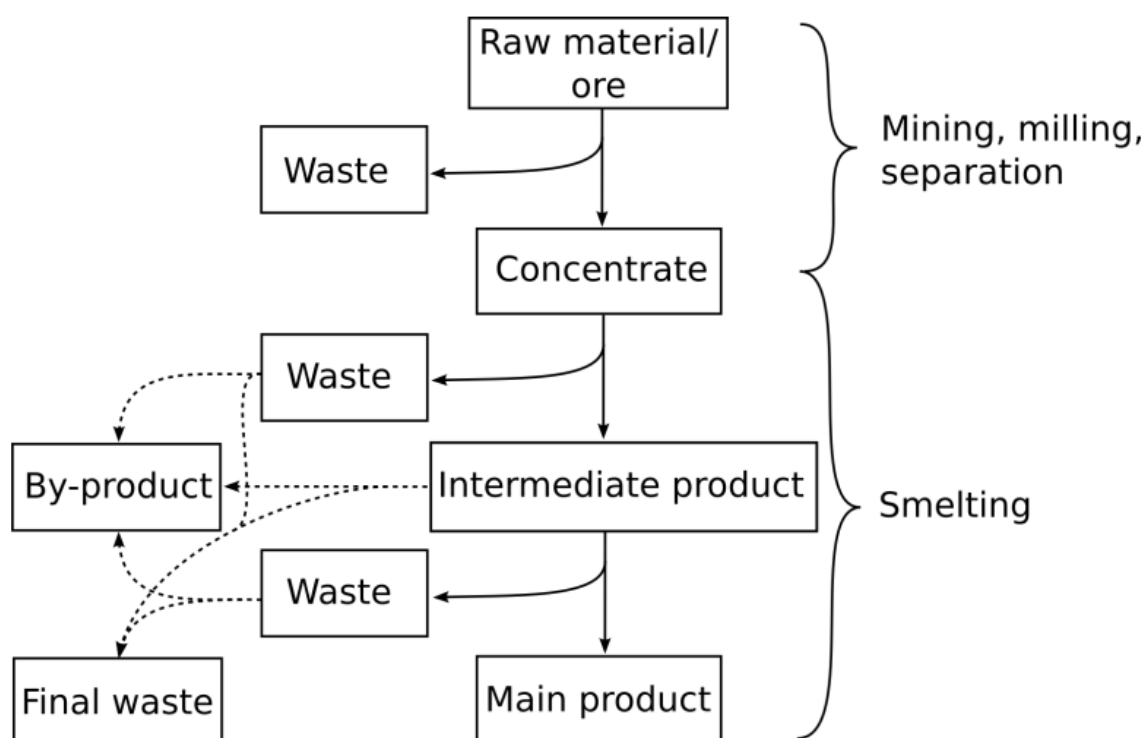
1.2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΩΝ – BY-PRODUCTS

Υποπροϊόν είναι το υλικό που ανακτάται ως δευτερεύον προϊόν κατά της διάρκεια της εξόρυξης και δεν επηρεάζει τις αποφάσεις σχετικά με το κατάλληλο επίπεδο παραγωγής για τη μεγιστοποίηση του κέρδους της εξόρυξης. Εξ ορισμού, τα στοιχεία αυτά δεν μπορούν να εξορισθούν εμπορικά, καθώς η αξία τους είναι μικρή σε σύγκριση με τα κύρια προϊόντα από τα οποία προέρχονται. Επομένως, ο μέγιστος ρυθμός εξόρυξής τους, υπαγορεύεται από τον ρυθμό εξόρυξης των κύριων προϊόντων, τουλάχιστον μέχρι να υπάρξουν σημαντικές αλλαγές στις τιμές των προϊόντων (Frenzel 2016). Εξαιτίας της άμεσης εξάρτησής τους με τα κύρια προϊόντα, το δυναμικό προσφοράς των υποπροϊόντων εξαρτάται από τους τρεις παρακάτω παράγοντες:

- Αλλαγές στον όγκο παραγωγής των αντίστοιχων κύριων προϊόντων
- Αλλαγές στο ισοζύγιο ζήτησης-προσφοράς του ίδιου του υποπροϊόντος, με αποτέλεσμα αλλαγές στην τιμή του
- Αλλαγές στις τεχνολογίες εξόρυξης είτε του κύριου προϊόντος είτε του υποπροϊόντος

Συνήθως, η εξαγόμενη πρώτη ύλη αποτελεί ένα περίπλοκο μείγμα επιθυμητών και ανεπιθύμητων στοιχείων. Ως εκ τούτου, το πρώτο βήμα είναι πάντα ο διαχωρισμός. Για παράδειγμα, ο σφαλερίτης (ZnS) είναι το επιθυμητό συστατικό στα θειούχα μεταλλεύματα ψευδαργύρου, ενώ τα πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά είναι γενικά ανεπιθύμητα.

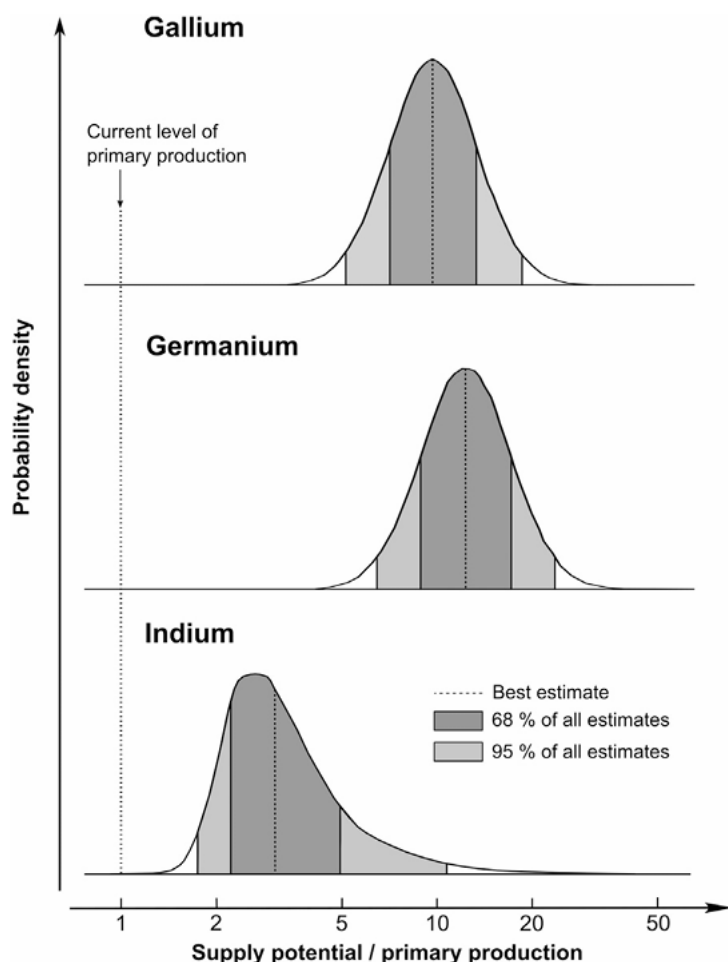
Συνδυάζονται, επομένως, διάφορες φυσικές και φυσικοχημικές διεργασίες για την υλοποίηση του διαχωρισμού, όπως η μηχανική διαλογή και η επίπλευση αφρού. Ορισμένα υποπροϊόντα θα εισέλθουν κυρίως στο σύνολο των επιθυμητών συστατικών με βάση τις ορυκτολογικές τους συγγένειες, ενώ άλλα υποπροϊόντα θα εισέλθουν στο ρεύμα αποβλήτων. Στη συνέχεια, το μέταλλο ή τα μέταλλα του πρωτογενούς προϊόντος εξάγονται από το συμπύκνωμα με μεταλλουργική επεξεργασία. Αυτό πάλι οδηγεί σε ένα ή περισσότερα ρεύματα αποβλήτων, ορισμένα από τα οποία μπορεί να περιέχουν αρκετά μέταλλα υποπροϊόντος για να εξάγονται οικονομικά, όπως βλέπουμε στο σχήμα 1.2.1.



Σχ. 1.2.1. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παραγωγής κύριων προϊόντων και υποπροϊόντων (Frenzel et al. 2016).

Δυναμικό προσφοράς (supply potential) ορίζεται η ετήσια ποσότητα υποπροϊόντος που μπορεί να εξαχθεί, με δεδομένες τις τρέχουσες τιμές και τεχνολογίες εξόρυξης, από τη συνεχή πρωτογενή παραγωγή άλλων πρώτων υλών (Frenzel et al. 2017). Έτσι, εξαρτάται όχι μόνο από τη σύνθεση των πρώτων υλών, αλλά και από τον όγκο παραγωγής τους, την τρέχουσα τιμή του υποπροϊόντος και την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την τήξη και την εξαγωγή του υποπροϊόντος. Ο Frenzel (2015, 2016) υπολόγισε το δυναμικό προσφοράς του γαλλίου από βωξίτη και θειούχα μεταλλεύματα, του γερμανίου από θειούχα μεταλλεύματα ψευδαργύρου και άνθρακα, και τέλος του ινδίου από θειούχα μεταλλεύματα ψευδαργύρου και χαλκού. Μέσω

των αποτελεσμάτων της ερευνάς του μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το προβλεπόμενο δυναμικό προσφοράς για το Ga και το Ge είναι προφανώς πολύ μεγαλύτερο από την πρωτογενή παραγωγή που παράγεται σήμερα, ενώ το εκτιμώμενο δυναμικό εφοδιασμού για το In είναι περίπου τριπλάσιο (Σχ. 1.2.2.), αλλά εξακολουθεί να είναι πιο κοντά στην τρέχουσα παραγωγή. Κατά συνέπεια, δεν είναι δυνατόν να ειπωθεί ότι κάποιο από τα τρία στοιχεία είναι φυσικά σπάνιο αυτή τη στιγμή.



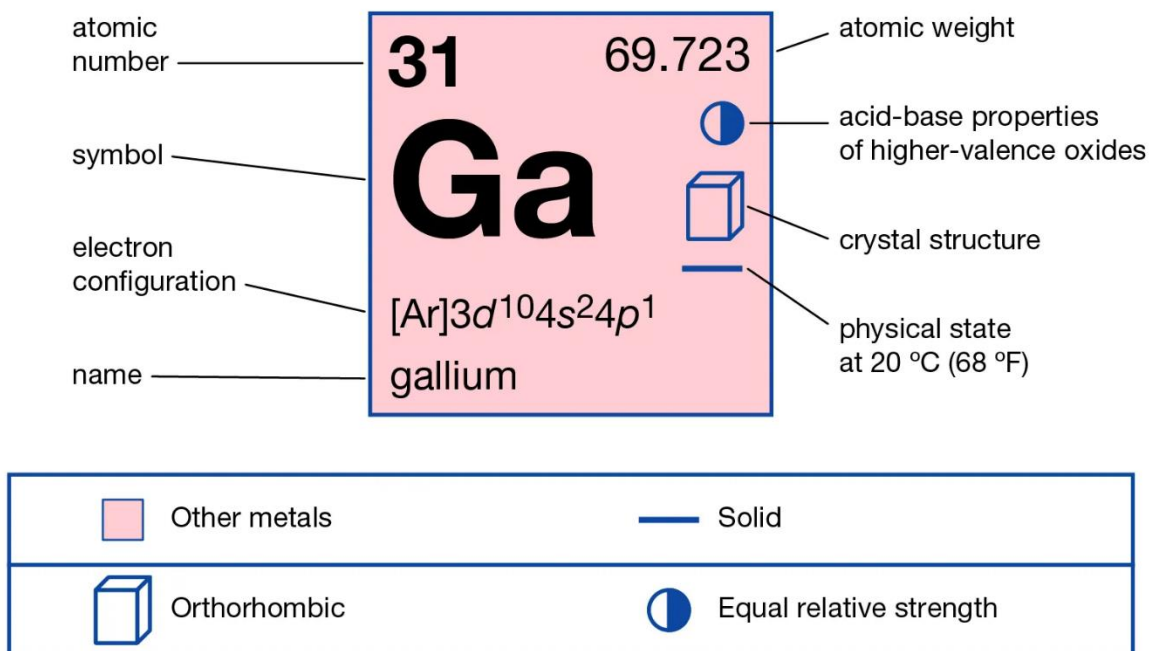
Σχ. 1.2.2. Κατανομές πιθανοτήτων που περιγράφουν το εκτιμώμενο δυναμικό προσφοράς σε σχέση με την πρωτογενή παραγωγή Ga, Ge και In το 2014 (Frenzel et al. 2017)

Στη διπλωματική αυτή θα επικεντρωθούμε στην προέλευση των τριών μετάλλων, ως υποπροϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, το γάλλιο προέρχεται κυρίως από αλουμίνιο, το γερμάνιο κυρίως από ψευδάργυρο και το ίνδιο από ψευδάργυρο και χαλκό.

2. ΓΑΛΛΙΟ (Ga)

Το γάλλιο είναι ένα μαλακό, ασημένιο μεταλλικό στοιχείο, με χημικό σύμβολο Ga και ατομικό αριθμό 31 στον περιοδικό πίνακα (Foley and Jaskula, 2013). Το 1875 ο Γάλλος χημικός Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran ανακάλυψε το γάλλιο σε σφαλερίτη, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία. Το στερεό γάλλιο έχει χαμηλή θερμοκρασία τήξης $\sim 29^{\circ}\text{C}$ και ασυνήθιστα υψηλό σημείο βρασμού ($\sim 2.204^{\circ}\text{C}$) και γι' αυτό το λόγο οι πρώτες χρήσεις του ήταν σε θερμόμετρα υψηλών θερμοκρασιών και σε σχεδιασμό μεταλλικών κραμάτων που λιώνουν εύκολα. Στο σχήμα 2.1. αναγράφονται κάποια από τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του στοιχείου.

Gallium



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχ. 2.1. Οι χημικές ιδιότητες του γαλλίου (Britannica 2019)

Η γεωχημεία του γαλλίου αποτελεί θέμα έρευνας τα τελευταία 50 χρόνια και πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του σε διάφορες φάσεις και περιβάλλοντα (Yuan et al. 2021). Έχει αποδειχθεί ότι το γάλλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να:

- Διακρίνει τα χερσαία από τα θαλάσσια περιβάλλοντα στην παλαιοκλιματική έρευνα
- Εντοπίζει πηγές υλικών και να περιορίσει τις φυσικοχημικές συνθήκες και τη δυναμική της διαφοροποίησης

- Εντοπίζει γενετικούς δεσμούς μεταξύ μετεωριτών σιδήρου
- Διερευνήσει την προέλευση των πτητικών στοιχείων στο πρώιμο ηλιακό σύστημα, στη Σελήνη και στους χερσαίους πλανήτες
- Παρασκευάζει ιατρικές συσκευές και θεραπευτικά φάρμακα

Η χρήση αρσενικούχου γαλλίου (GaAs) και νιτρίδιου του γαλλίου (GaN) σε ολοκληρωμένα κυκλώματα αντιπροσωπεύει περίπου το 74 % της συνολικής κατανάλωσης γαλλίου στις ΗΠΑ, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της υπόλοιπης κατανάλωσης οφείλεται σε οπτικοηλεκτρονικές διατάξεις όπως ηλιακές κυψέλες, LED και φωτοανιχνευτές (Frenzel 2016). Τα ολοκληρωμένα κυκλώματα με βάση το GaAs ή το GaN χρησιμοποιούνται κυρίως στις κινητές τηλεπικοινωνίες και στις στρατιωτικές εφαρμογές, επειδή είναι πιο ενεργειακά αποδοτικά και έχουν ταχύτερους υπολογισμούς από τα τυπικά προϊόντα πυριτίου. Επιπλέον, το γάλλιο είναι δευτερεύον συστατικό πολλών κραμάτων χαμηλού σημείου τήξης και του κράματος πλουτωνίου που χρησιμοποιείται συχνά στα πυρηνικά όπλα.

2.1. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΓΑΛΛΙΟΥ

Ο βωξίτης, τα θειούχα μεταλλεύματα ψευδαργύρου και ο άνθρακας θεωρούνται οι κύριες πηγές γαλλίου, καθώς η πλειονότητα του μετάλλου παράγεται από τα διαλύματα διεργασίας Bayer (καθαρισμός αλουμινίου), ενώ το υπόλοιπο προέρχεται από υπολείμματα τήξης ψευδαργύρου (Frenzel et al. 2016). Στο παρελθόν, η αεριοποίηση της ιπτάμενης τέφρας του άνθρακα αποτελούσε επίσης σημαντική πηγή γαλλίου.

Το γάλλιο είναι ένα ιχνοστοιχείο το οποίο έχει περιορισμένες ικανότητες σχηματισμού δικών του ορυκτών (Yuan et al. 2021). Ωστόσο, η ομοιότητα του με το Al εξασφαλίζει την αντικατάσταση του Al από το Ga, έτσι ώστε το ιχνοστοιχείο να χρησιμοποιείται συχνά ως γεωχημικό ανάλογο του Al. Για παράδειγμα, λόγω της σχέσης των δύο αυτών στοιχείων, το γάλλιο έχει χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση των μαγματικών διαδικασιών, της μεταμορφικής έντασης και της επιφανειακής ιζηματογένεσης.

Σε αντίθεση με το μόνο-ισοτοπικό στοιχείο Al, το Ga έχει δύο σταθερά ισότοπα, το ^{69}Ga και το ^{71}Ga , τα οποία μπορούν να φανούν κατατοπιστικά σχετικά με την ανίχνευση των γεωχημικών και βιογεωχημικών διεργασιών που περιλαμβάνουν το Al (Yuan et al. 2021). Ωστόσο, λόγω της έλλειψης αποτελεσματικών μέσων διαχωρισμού του γαλλίου από πολύπλοκα συμπλέγματα, η ισοτοπική γεωχημεία του στοιχείου έχει διερευνηθεί μόνο στο

παρελθόν. Παρ' όλα αυτά, προκαταρκτικές μελέτες υποδεικνύουν τη δυνατότητα των ισοτόπων του Ga να ανιχνεύσουν τις βιογεωχημικές διεργασίες του στη Γη αλλά και πέραν αυτής.

2.1.1. ΤΟ ΓΑΛΛΙΟ ΣΕ ΜΕΤΕΩΡΙΤΕΣ

Το γάλλιο θεωρείται ένα σχετικά σιδηρόφιλο στοιχείο με προτιμώμενη κατανομή σε μεταλλικές φάσεις σε σχέση με πυριτικές (Yuan et al. 2021). Κατά συνέπεια, το γάλλιο είναι γενικά εμπλουτισμένο στους σιδηρομετεωρίτες, που αποτελούν τους μεταλλικούς πυρήνες των πλανητικών σωμάτων. Υψηλές συγκεντρώσεις γαλλίου βρίσκονται όμως στη θειούχο φάση των χονδριτών, υποδηλώνοντας ότι θα μπορούσε επίσης να είναι χαλκόφιλο σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Λόγω της σιδηρόφιλης φύσης του, η περιεκτικότητα του γαλλίου μπορεί να βοηθήσει στην ανίχνευση της εξελικτικής ιστορίας των μητρικών σωμάτων των σιδηρομετεωριτών.

2.1.2 ΤΟ ΓΑΛΛΙΟ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΗΣ ΓΗΣ

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, το γάλλιο δεν έχει ισχυρή σχέση αποκλειστικά με τα σιδηρόφιλα ή τα χαλκόφιλα στοιχεία. Για τον λόγο αυτό, η συγκέντρωση του γαλλίου στο εσωτερικό και στην λιθόσφαιρα της Γης μπορεί να μην είναι ιδιαίτερα σταθερή και εμπλουτισμένη. Σύμφωνα με έρευνα του Blanchard et al. (2015), υπολογίστηκε μέση συγκέντρωση του στοιχείου στον πυρήνα της Γης από $2,4 \pm 1,9$ έως $5,3 \pm 2,3$ ppm, μετρήσεις οι οποίες είναι χαμηλότερες από τη μέση τιμή του στοιχείου στη λιθόσφαιρα που είναι 8,7ppm. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει ότι το γάλλιο πιθανώς να μην συμπεριφερόταν ως σιδηρόφιλο στοιχείο κατά τον σχηματισμό της Γης. Η πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι ότι κατά τον σχηματισμό της Γης, η υψηλή θερμοκρασία και πίεση μείωσαν την σιδηρόφιλη συμπεριφορά του γαλλίου σε σύγκριση με τις επικρατούσες συνθήκες για τον σχηματισμό των μητρικών σωμάτων των σιδηρομετεωριτών.

Υπάρχουν διάφοροι πιθανοί λόγοι για την κατανομή του γαλλίου σε διάφορες ορυκτές φάσεις, όπως ο ισομορφισμός του με το Al και τον Fe, η προσρόφηση του σε αργίλικα ορυκτά και οξείδια του σιδήρου και ο ισχυρός δεσμός του Ga με οργανική ύλη, όπως είναι ο γραφίτης (Yuan et al. 2021). Γενικά, η ισχυρότερη συνοχή παρατηρείται για τα ζεύγη Ga-Al και Ga-Fe^{III}. Από αυτό μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι το γάλλιο υποκαθιστά κυρίως αυτά τα

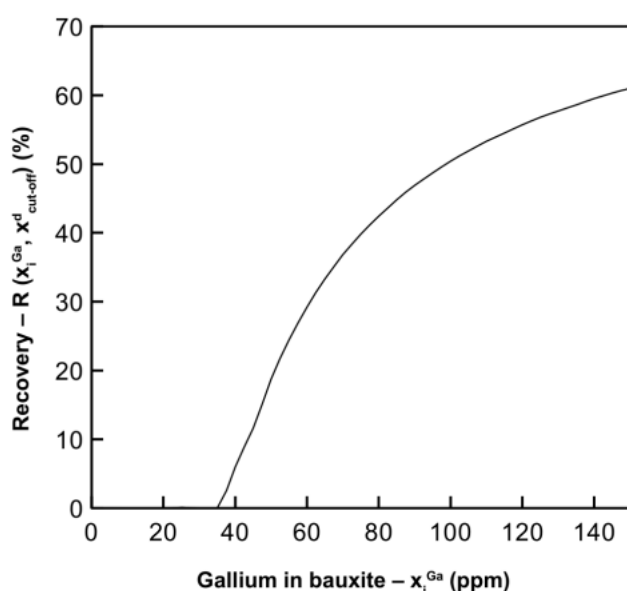
στοιχεία. Ίσως η πιο εύλογη εξήγηση είναι ότι τα τρία αυτά στοιχεία παρουσιάζουν την πιο συγκρίσιμη συμπεριφορά (Frenzel 2016). Το Ga και το Al μοιράζονται πολλά κοινά στοιχεία στη βασική ηλεκτρονική τους διαμόρφωση, γεγονός που εξηγεί μεγάλο μέρος της χημικής τους ομοιότητας. Ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα σε γάλλιο και οι λόγοι Ga/Al μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση πετρωμάτων και την παρακολούθηση γεωλογικών διεργασιών στα βάθη της Γης (Yuan et al. 2021). Ο λόγος Ga/Al μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για παράδειγμα, στον προσδιορισμό της πετρολογικής ομάδας που ανήκουν τα πυριγενή πετρώματα. Το γάλλιο εξαιτίας της σχέσης του με το Al και το Fe εμφανίζεται σε ορυκτά που περιέχουν τα στοιχεία αυτά όπως ο μαγνητίτης, οι μαρμαρυγίες, οι άστριοι, οι αμφίβολοι και οι πυρόξενοι, ενώ απουσιάζει από ορυκτά όπως ο ολιβίνης και ο χαλαζίας (Frenzel 2016).

2.1.3. ΤΟ ΓΑΛΛΙΟ ΣΕ ΕΛΑΦΗ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΑ

Το γάλλιο και το Al δεν είναι ιδιαίτερα κινητά κατά την αποσάθρωση, όπως δείχνουν τα κοιτάσματα βωξίτη, τα οποία σχηματίζονται κυρίως από την έντονη αποσάθρωση των αργιλοπυριτικών πετρωμάτων (Yuan et al. 2021). Από την άλλη πλευρά, οι μεταβολές στις αναλογίες Ga/Al στα εδαφικά προφίλ δείχνουν τη χημική ανομοιογένεια του Ga και του Al κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης, με την περιεκτικότητα σε Ga να αυξάνεται με την ένταση της αποσάθρωσης εξαιτίας της περιεκτικότητας του εδάφους σε άργιλο. Λόγω του γεγονότος ότι το γάλλιο είναι ελαφρώς πιο διαλυτό στα ορυκτά από ό,τι το Al ή ο Fe, παρουσιάζεται απόκλιση του Al και του Ga κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης. Αυτό οδηγεί στην κλασματοποίηση των αναλογιών Ga/Al και Fe/Al κατά τη διάρκεια συγκεκριμένων διεργασιών αποσάθρωσης, διάβρωσης και μεταφοράς. Επιπλέον, τα υδροξείδια του γαλλίου τείνουν να εμπλουτίζονται σε αυτογενείς ιζηματογενείς φάσεις, λόγω της μικρότερης διαλυτότητας του από το αργίλιο και τον σίδηρο. Σύμφωνα με έρευνες, τα βιομηχανικά εδάφη έχουν συνήθως υψηλότερη περιεκτικότητα σε γάλλιο από τα γεωργικά εδάφη, εξαιτίας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, συμπεριλαμβανομένων των βιομηχανικών εκπομπών και της εφαρμογής λιπασμάτων. Η κατανόηση, επομένως, της συμπεριφοράς του γαλλίου στο έδαφος είναι ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό της φυσιολογικής τοξικότητας, της βιοδιαθεσιμότητας, της μετανάστευσης και του επιφανειακού μετασχηματισμού του στοιχείου.

Όπως προαναφέρθηκε, ο βωξίτης αποτελεί σημαντική πηγή γαλλίου, η πλειονότητα του οποίου επεξεργάζεται μέσω της διαδικασίας Bayer, που χρησιμοποιείται για τον εξευγενισμό του βωξίτη σε αλουμίνα (Al_2O_3), την πρόδρομη ουσία του αλουμινίου (Hind et al. 1999). Κατά

τη διάρκεια της διάλυσης και της μετέπειτα επανακαθίζησης της αλουμίνας που περιέχεται στον βωξίτη, το γάλλιο προτιμάται να κατανεμηθεί στο ανακυκλωμένο διάλυμα της διεργασίας, που συνήθως αναφέρεται ως υγρό Bayer, από το οποίο μπορεί να εξαχθεί (Frenzel 2016). Το γάλλιο συσσωρεύεται στο υγρό, εάν δεν εξαχθεί, και τελικά θα φτάσει σε μια συγκέντρωση ισορροπίας όπου η ποσότητα του γαλλίου που εξέρχεται από τη διεργασία στα απόβλητα (ερυθρά ιλύς) και στα στερεά προϊόντα (υδροξείδιο του αργιλίου) ισούται με την ποσότητα που εισέρχεται στον βωξίτη τροφοδοσίας. Η λεπτομερής κατανόηση αυτής της διαδικασίας είναι απαραίτητη για την εξαγωγή μιας κατάλληλης συνάρτησης (Πίν. 2.1.) που να περιγράφει την ανάκτηση του γαλλίου σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στον βωξίτη, καθώς και με τον αποκοπόμενο βαθμό του στο υγρό Bayer.



Σχ. 2.1.1. Ανάκτηση γαλλίου σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση γαλλίου σε βωξίτη (Frenzel et al.2016)

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι λατεριτικοί βωξίτες, θα αποτελέσουν μεγαλύτερη πηγή γαλλίου, σε σχέση με τους καρστικούς βωξίτες, καθώς έχουν μεγαλύτερη συμβολή στους βωξιτικούς πόρους, αλλά και μεγαλύτερη συγκέντρωση γαλλίου.

Τα κοιτάσματα του ψευδαργύρου που περιέχουν γάλλιο ομαδοποιήθηκαν σε έναν από τους πέντε κύριους τύπους κοιτασμάτων: VEIN, HTHR, VHMS, SHMS, MVT. Η πιο διαδεδομένη διαδικασία για την τήξη θειούχων μεταλλευμάτων ψευδαργύρου είναι η διεργασία roast-leach-electrowinning. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες, έχει καταγραφεί ανάκτηση γαλλίου μεγαλύτερη από 85% μέσω των διαδικασιών αυτών, από τους κύριους τύπους κοιτασμάτων. Τέλος, οι καμπύλες διαθεσιμότητας έδωσαν τις παρακάτω τιμές για τους

πέντε τύπους κοιτασμάτων: 17.4 % στα MVT, 23.4 % στα SHMS, 25.6 % στα VHMS, 6.7 % στα VEIN και 13.5 % για τα κοιτάσματα HTHR.

Συμπερασματικά, το εκτιμώμενο σημερινό δυναμικό προσφοράς είναι πολύ μεγαλύτερο από την πρωτογενή παραγωγή και πιο συγκεκριμένα αν ληφθούν υπόψη μόνο τα κοιτάσματα βωξίτη και τα θειούχα μεταλλεύματα ψευδαργύρου, το δυναμικό προσφοράς εκτιμάται ότι είναι περίπου 3.800 t/yr με ελάχιστο 2.200 t/yr. Εάν συμπεριληφθεί σε αυτό το ποσοστό και ο άνθρακας, το σύνολο ανέρχεται σε 5.100 τόνους ετησίως με ελάχιστο τους 2.800 τόνους ετησίως. Καταλαβαίνουμε, επομένως, ότι τα αποθέματα του γαλλίου είναι αρκετά για να καλύψουν τις μελλοντικές ανάγκες παγκοσμίως, με μοναδικό εμπόδιο τις περιορισμένες εγκαταστάσεις για την εξαγωγή των κοιτασμάτων στα χυτήρια.

3. ΓΕΡΜΑΝΙΟ

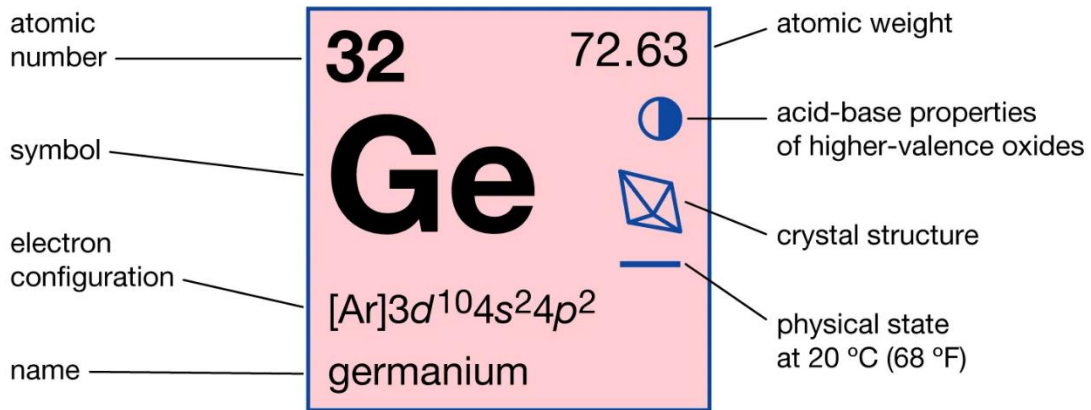
Το γερμάνιο είναι ένα γκριζόλευκο στοιχείο, με μεταλλική εμφάνιση και συμπεριφέρεται ως μέταλλο σε ορισμένες φυσικές ιδιότητες (Höll et al. 2007). Ανιχνεύθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό χημικό Clemens Winkler το 1886 στο θειούχο ορυκτό του αργύρου, τον αργυροδίτη (Ag_8GeS_6), από το Freiberg της Γερμανίας. Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες είναι μεταξύ ενός μετάλλου και ενός μονωτή, καθώς ορισμένες ενώσεις του συμπεριφέρονται ως μη-μεταλλικές. Θεωρείται ένα μη τοξικό στοιχείο στην υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, καθώς μπορεί να διαλυθεί σε πόσιμο νερό και βρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες στο περιβάλλον. Στο σχήμα 3.1. αναφέρονται κάποιες από τις ιδιότητες του γερμανίου.

Το γερμάνιο εμφανίζεται κυρίως σε θειούχα ορυκτά του ψευδαργύρου (Zn). Το Ge μπορεί να εξαχθεί με κλασματική απόσταξη του πτητικού GeF_4 . Στην υδρομεταλλουργική διαδικασία το Ge αποτελεί μη ανεκτή ατέλεια για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του ψευδαργύρου και γι' αυτό πρέπει να απομακρύνεται από το διάλυμα πριν την εκχέλιση του ψευδαργύρου. Με την χρήση άλλων τεχνολογιών το γερμάνιο μπορεί να εξαχθεί και από κοιτάσματα Ge-Cu-Pb, τέφρα άνθρακα (coal ash) και σκωρία. Κατά την κατασκευή ηλεκτρονικών και οπτικών συσκευών, περισσότερο από 60% του Ge που χρησιμοποιείται, ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται για την κατασκευή συσκευών.

Οι κύριες χρήσεις του γερμανίου παγκοσμίως είναι:

- Καταλύτες πολυμερισμού (35%)
- Υπέρυθρα οπτικά υλικά (25%): φακοί μικροσκοπίων, ευρυγώνιοι φακοί φωτογραφικών μηχανών, συσκευές υπέρυθρης νυχτερινής όρασης, οπτικά συστήματα υπέρυθρης ακτινοβολίας για στρατιωτικές εφαρμογές.
- Συστήματα οπτικών ινών (20%): οπτικές ίνες στον τηλεπικοινωνιακό τομέα
- Ηλεκτρονικές και ηλιακές εφαρμογές (12%): προσφέρουν υψηλή συχνότητα μεταγωγής και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας σε ασύρματες συσκευές, σκληρούς δίσκους και παγκόσμια συστήματα εντοπισμού (GPS).
- Άλλες χρήσεις (8%): φωσφόρους σε λάμπες, μεταλλουργία, χημειοθεραπείες

Germanium



	Other metals		Solid
	Diamond		Equal relative strength

© Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχ. 3.1. Οι χημικές ιδιότητες του γερμανίου (Britannica 2018)

3.1. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΓΕΡΜΑΝΙΟΥ

Το γερμάνιο είναι ένα γεωλογικά ενδιαφέρον και ιδιαίτερο στοιχείο, καθώς συμπεριφέρεται ως λιθόφιλο, σιδηρόφιλο, χαλκόφιλο και οργανόφιλο σε διαφορετικά περιβάλλοντα (Bernstein 1985), και πιο συγκεκριμένα:

- Σιδηρόφιλο: η σιδηρόφιλη φύση του Ge αποδεικνύεται από το γεγονός ότι μπορεί να επιτύχει συγκεντρώσεις έως και 500 ppm στους σιδηρομετεωρίτες και στα τελλουρίδια του σιδήρου (Bernstein 1985). Παρουσιάζει δηλαδή σιδηρόφιλη συμπεριφορά, όταν υπάρχει μεταλλικός σίδηρος και κατανέμεται έτσι στη μεταλλική του φάση (Frenzel 2016).
- Λιθόφιλο: η λιθόφιλη συμπεριφορά του γερμανίου υποδηλώνεται από τον ελαφρύ εμπλουτισμό του στοιχείου στον ηπειρωτικό φλοιό, σε σχέση με τον ωκεάνιο φλοιό και τον ανώτερο μανδύα (Bernstein 1985). Κατά τη διάρκεια της μαγματικής κλασμάτωσης και λόγω έλλειψης μεταλλικού σιδήρου και άλλων ορισμένων σουλφιδίων, δρα ως λιθόφιλο στοιχείο αντικαθιστώντας το πυρίτιο (Frenzel 2016).

- Χαλκόφιλο: η χαλκόφιλη φύση του υποδεικνύεται από τον διαχωρισμό του γερμανίου από το πυρίτιο και τον σχηματισμό σουλφιδίων του Ge. Οι χαλκόφιλες ιδιότητες του γίνονται εμφανείς σε υδροθερμικά συστήματα πλούσια σε θείο (Bernstein 1985).
- Οργανόφιλο: το Ge παρουσιάζει οργανόφιλη συμπεριφορά, λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας του σε οργανική ύλη, σε διεργασίες που πραγματοποιούνται κοντά στην επιφάνεια της Γης, σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως είναι τα αρχικά στάδια σχηματισμού του άνθρακα, όπου παρουσιάζει ιδιαίτερη συγγένεια προς τον λιγνίτη και τα διάφορα προϊόντα αποικοδόμησης (Frenzel 2016). Το γερμάνιο είναι ένα από τα στοιχεία με την υψηλότερη συγγένεια με την οργανική ύλη, που συνδέονται συνήθως με ανθρακούχα ιζήματα (Höll et al. 2007).

Το Ge παρουσιάζει επίσης την πλησιέστερη συγγένεια (όσον αφορά τη διακύμανση των αναλογιών των στοιχείων) με το Al και όχι με το Si, συμπεριφορά που είναι διαφορετική από αυτή που έχει κατά την τήξη του μανδύα (Frenzel 2016). Παρόλο που η συνολική συμπεριφορά του Ge μοιάζει περισσότερο με εκείνη του Al απ' ό,τι του Si, η προτίμησή του σε ορισμένα ορυκτά δεν υποδηλώνει ξεκάθαρα την υποκατάσταση Ge-Al, ενώ μπορεί να παρουσιάσει αντικατάσταση Ge-Si ή Ge-Fe. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το γερμάνιο συμπεριφέρεται διαφορετικά κατά την τήξη του μανδύα και της επακόλουθης διαφοροποίησης του τήγματος που προκύπτει. Η φαινομενική συγγένεια του Ge για τα φεμικά ορυκτά όπως ο ολιβίνης και ο πυρόξενος είναι πιθανώς ο κύριος λόγος για αυτή τη συμπεριφορά.

Στο φλοιό της Γης, το γερμάνιο είναι κυρίως διασκορπισμένο σε πυριτικά ορυκτά σε ποσότητες που φτάνουν μερικά εκατομμύρια ppm. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις γερμανίου, ωστόσο, βρίσκονται σε δύο διαφορετικά μη πυριτικά περιβάλλοντα του φλοιού, τα οποία είναι: τα πλούσια σε ψευδάργυρο και σε χαλκό αποθέματα θειούχων μεταλλευμάτων, και τα κοιτάσματα άνθρακα και του ξύλου που έχει λιγνιτοποιηθεί. Ο Bernstein προσδιόρισε τα ακόλουθα έξι περιβάλλοντα εμπλουτισμού του Ge:

1. Σιδηρομετεωρίτες και χερσαίο σιδηρονικέλιο
2. Αποθέσεις θειούχων μεταλλευμάτων
3. Κοιτάσματα οξειδίων του Fe
4. Οξειδωμένες ζώνες θειούχων κοιτασμάτων πλούσια σε Ge
5. Πηγματίτες, greisen και skarn
6. Άνθρακας και ξύλο που έχει λιγνιτοποιηθεί

3.1.1. ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-Zn

Για περισσότερο από έναν αιώνα, το γερμάνιο είναι γνωστό ότι υπάρχει ως πρόσμειξη στον σφαλερίτη, ο οποίος αποτελεί την κυριότερη πηγή Ge (Frenzel 2016). Από πολύ νωρίς αναπτύχθηκαν μέθοδοι για την αφαίρεσή του από το υπόλειμμα που απέμενε από την τήξη του ψευδαργύρου, πολύ πριν το μέταλλο βρει οποιαδήποτε χρήση στην τεχνολογία. Ο σφαλερίτης περιέχει συνήθως μεταξύ 0,1 και 1000 ppm γερμάνιο, με μέση περιεκτικότητα δεκάδων ppm. Παρόμοιες περιεκτικότητες με αυτές του σφαλερίτη, έχουν παρατηρηθεί σε άλλα θειούχα ορυκτά, όπως ο εναργίτης, ο τενναντίτης, ο χαλκοπυρίτης και ο γαληνίτης. Ορισμένα κοιτάσματα μπορεί επίσης να περιέχουν σημαντικές ποσότητες ορυκτών με στοιχειομετρική περιεκτικότητα σε γερμάνιο, όπως ο γερμανίτης, ο ρενιερίτης, ή ο αργυροδίτης. Τα πιο αξιοσημείωτα από αυτά είναι το πολυμεταλλικό θειούχο κοιτάσμα Cu Pb-Zn-Ag του Tsumeb στη Ναμίμπια, το οποίο μπορεί αρχικά να περιείχε περίπου 1.000 τόνους Ge, το κοιτάσμα Cu-Pb-Zn Kirushi στη Δημοκρατία του Κονγκό και η περιοχή πολυμεταλλικών φλεβών Freiberg στην οποία ανακαλύφθηκε αρχικά ο αργυροδίτης και κατά συνέπεια το γερμάνιο.

Για την καταγραφή των διάφορων τύπων κοιτασμάτων θειούχου ψευδαργύρου, θα εισάγουμε 5 τύπους κοιτασμάτων (Frenzel et al. 2014):

- Φλεβικά κοιτάσματα (Vein-type deposits) επιγενετικής προέλευσης: κυρίως δομικά ελεγχόμενα, που προκύπτουν από πλήρωση χώρου και συνήθως φιλοξενούνται μέσα σε ρήγματα και ρωγμές με απότομη κλίση. Ορισμένα συνδέονται με εκρηξιγενείς ή μεταμορφικές διεργασίες, ενώ άλλα δεν έχουν τέτοιες σαφείς ενδείξεις για την προέλευσή τους. Το γερμάνιο έχει εντοπιστεί σε ορυκτά Cu, Sn και Zn (Hoell et al. 2007) και πιο συγκεκριμένα σε μέρη όπως: στο "Capillitas diatreme" της Αργεντινής, μέσα σε επιθερμικές φλέβες ρυόλιθου, γρανίτη και ιγκνιμβρίτη, στο Bor της Σερβίας με περιεκτικότητες έως 1000 ppm, στο κοιτάσμα Chelopech της Βουλγαρίας, που περιέχει γερμανίτη, στο Landolam στη Παπούα Νέα Γουινέα, όπου έχουν μετρηθεί 550 ppm γερμάνιο σε χαλκοπυρίτη από υδροθερμικά λατυποπαγή και 120 ppm Ge σε τενναντίτη.
- Υδροθερμικά κοιτάσματα αντικατάστασης υψηλής θερμοκρασίας (HTHR): είναι κυρίως στρωματογραφικά σύμφωνα και ακολουθούν μια συγκεκριμένη στρωματογραφική μονάδα. Συνήθως συνδέονται άμεσα με επαφή διείσδυσης και παρουσιάζουν συγκεντρώσεις πυριτικών ορυκτών "υψηλής θερμοκρασίας". Τέλος, συμπεριλαμβάνονται και οι αποθέσεις τύπου Manto σε αυτή την κατηγορία.

- Ηφαιστειακά μαζικά θειούχα κοιτάσματα (VMS ή VHMS): στρωματοειδείς αποθέσεις συγγενετικής ή πρώιμης διαγενετικής προέλευσης λόγω της αλληλεπίδρασης υδροθερμικών ρευστών με ιζήματα και ηφαιστειακά πετρώματα σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα (Höll et al. 2007). Συνδέονται συνήθως με δραστηριότητα πυριγενών πετρωμάτων και πιο συγκεκριμένα, τα ηφαιστειακά πετρώματα εμφανίζονται εντός της ακολουθίας απόθεσης που τα φιλοξενεί. Τέτοιου τύπου κοιτάσματα με περιεκτικότητα σε γερμάνιο έχουν βρεθεί στις παρακάτω περιοχές: Palinuro της Ιταλίας με περιεκτικότητα έως (80 ppm), Abitibi Greenstone Belt του Καναδά (έως 85 ppm), κοιτάσμα Shakanai της Ιαπωνίας (370 ppm), Neves-Corvo της Πορτογαλίας (10-60 ppm), Ουράλια Όρη της Ρωσίας (25 ppm). Τα συνολικά αποθέματα των κοιτασμάτων VHMS είναι τεράστια με 100Mt να εκτιμώνται για Zn, περιέχοντας όμως σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Ge ($\ll 100$ ppm).
- Συμπαγή θειούχα κοιτάσματα που φιλοξενούνται σε ιζήματα (SHMS): στρωματοειδή κοιτάσματα συγγενετικής ή πρώιμης διαγενετικής προέλευσης, κυρίως λόγω της αλληλεπίδρασης υδροθερμικών ρευστών με κροκαλοπαγή ιζήματα σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα. Δεν συνδέονται συνήθως με πυριγενή πετρώματα και τα ηφαιστειακά πετρώματα απουσιάζουν από την ακολουθία απόθεσης που τα φιλοξενεί. Τα κοιτάσματα αυτά αποτελούν έναν σημαντικό παγκόσμιο πόρο Zn και Pb (Hoell et al. 2007). Θειούχα μεταλλεύματα Zn του Φανεροζωικού περιέχουν συνήθως <50 ppm Ge και συναντάμε κάποια από αυτά, στη Γερμανία, στην Αυστρία και στην Κίνα. Ένα πολύ σημαντικό κοιτάσμα Zn και Pb είναι το Red Dog, που βρίσκεται στην Αλάσκα και αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή γερμανίου στην Αμερική. Έχει συνολικά 140,6Mt με 16,6% Zn και 4,6% Pb και κατά μέσο όρο περίπου 145 ppm Ge.
- Mississippi Valley Type (MVT) κοιτάσματα: αποθέσεις αντικατάστασης ή/και πλήρωσης κοιλοτήτων σε ασβεστόλιθους, δολομίτες και άλλα ανθρακικά ιζήματα, χωρίς προφανή σχέση με μαγματική δραστηριότητα και με χαρακτηριστική απλή ορυκτολογία που κυριαρχείται από σφαλερίτη, γαληνίτη, φθορίτη, χαλαζία και δολομίτη. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται και τα πολυμεταλλικά κοιτάσματα. Χαρακτηριστικό των κοιτασμάτων αυτών είναι η σημαντική διαφορά ηλικίας μεταξύ του σχηματισμού του μητρικού πετρώματος και της μεταλλοφορίας. Πολλά από τα κοιτάσματα MVT βρίσκονται στις ΗΠΑ, με καταγεγραμμένες περιεκτικότητες έως και 3000 ppm Ge σε ορυκτά του Zn, αν και οι τιμές του Ge δεν ξεπερνάνε συνήθως τα 1000 ppm.

Πίν. 3.1. Γεωγραφική κατανομή δειγμάτων σφαλερίτη (Frenzel et al. 2014).

Deposit type	No. of deposits	Samples analysed
Vein-type	175	392
HTHR	74	241
VHMS	19	25
SHMS	29	74
MVT	167	>695
Not classified	114	171
Total	578	>1,598

Στον πίνακα 3.1. καταγράφονται τα συνολικά δείγματα σφαλερίτη πλούσια σε γερμάνιο, από τον οποίο μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα περισσότερα δείγματα είναι φλεβικού τύπου. Συνολικά, αναμένουμε με βεβαιότητα 90% ότι τουλάχιστον 10.400 τόνοι ανακτήσιμου Ge περιέχονται σε αποθέματα ψευδαργύρου και ότι 79.400 τόνοι περιέχονται σε αποθέματα ψευδαργύρου σε σφαλερίτη με περιεκτικότητα >100 ppm Ge.

3.1.2. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά ως πιθανή πηγή γερμανίου από τον Viktor Goldschmidt, ο οποίος ανέφερε την εμφάνιση σημαντικών συγκεντρώσεων γερμανίου σε ορισμένους άνθρακες ήδη από το 1930 (Frenzel 2016). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις φαίνεται να εμφανίζονται κατά προτίμηση στα ανώτερα και κατώτερα άκρα των στρωμάτων του άνθρακα, καθώς και σε μεμονωμένο λιγνιτικό υλικό μέσα σε ορισμένα ιζηματογενή πετρώματα.

Το γερμάνιο φαίνεται να συγκεντρώνεται και να απορροφάται από τα φυτά τόσο από το έδαφος όσο και από τον αέρα. Ωστόσο, ανακαλύφθηκε ότι ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, το γερμάνιο είναι εξαιρετικά τοξικό για τα φυτά. Επομένως, η κατανομή του Ge στον άνθρακα, δείχνει ότι το Ge εισήχθη κάποια στιγμή μετά την ταφή του φυτικού υλικού (Bernstein 1985). Συγκεκριμένα, το κλάσμα vitrain, που είναι ένας λιθότυπος άνθρακα ο οποίος σχηματίζεται από το φλοιό μεγάλων φυτών, και ο λιγνίτης περιέχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση Ge. Δεδομένου ότι το vitrain είναι ένα από τα λιγότερο διαλυτά κλάσματα

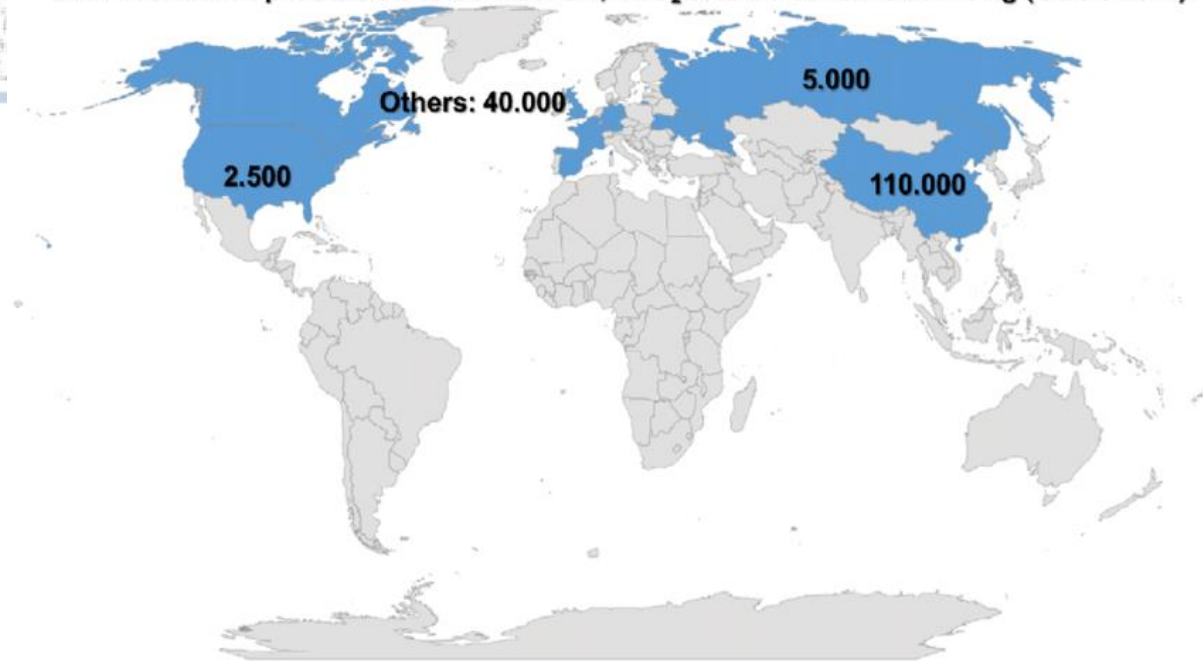
άνθρακα, η συγκέντρωση του γερμανίου θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κατά τα στάδια της τύρφης ή του λιγνίτη του σχηματισμού του άνθρακα, πριν από το σχηματισμό του vitrain.

Γενικά, ο άνθρακας περιέχει ανόργανο υλικό που μετά την καύση γίνεται τέφρα άνθρακα και σκόνη καυσαερίων (Höll et al. 2007). Το γερμάνιο ανακτήθηκε για πρώτη φορά από τέφρα άνθρακα και σκόνη καυσαερίων σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής από καύση άνθρακα στη Μεγάλη Βρετανία και στη Σοβιετική Ένωση και επί του παρόντος συνεχίζει να ανακτάται από άνθρακα κυρίως στην Κίνα και στη Ρωσία (Σχ. 3.2.). Ο λόγος για τις υψηλές συγκεντρώσεις σε αυτά τα κοιτάσματα φαίνεται να είναι η αλληλεπίδραση του άνθρακα με μαγματογενή υδροθερμικά ρευστά, κυρίως στις πρώιμες φάσεις του σχηματισμού του άνθρακα, ο οποίος δεν σχετίζεται με ηφαιστειακή δραστηριότητα, αλλά μάλλον φιλοξενείται από διάφορους κροκαλοπαγείς ορίζοντες που περιέχουν μεγάλο αριθμό μεμονωμένων θραυσμάτων λιγνιτοποιημένου ξύλου αντί για πραγματικά στρώματα λιγνίτη (Frenzel 2016). Η ιπτάμενη τέφρα των θερμοηλεκτρικών σταθμών μπορεί να εμπλουτιστεί σημαντικά σε γερμάνιο μέσω δύο διεργασιών: 1) πλύση του άνθρακα για την απομάκρυνση των ανόργανων συστατικών και μείωση της συνολικής απόδοσης της τέφρας και 2) με εξάτμιση και επακόλουθη συμπύκνωση στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας των ενώσεων του γερμανίου κατά την καύση (Frenzel 2016).

Πιο συγκεκριμένα στην πρώην ΕΣΣΔ, τα κοιτάσματα άνθρακα αποτελούσαν την κύρια πηγή γερμανίου, αλλά μετά τον χωρισμό της, η παραγωγή επικεντρώθηκε μόνο στη Ρωσία. Περισσότερο από το 50% των αποθεμάτων Ge της Ρωσίας προέρχονται από τα κοιτάσματα Novikovskoye (276-348 ppm), Shkotovskoye (1043 ppm) and Pavlovskoye, στα ανατολικά της χώρας.

Η Κίνα είναι ένας σημαντικός παραγωγός Ge από άνθρακα. Από την ίδρυσή του το 1971, το λιγνιτωρυχείο Lincang κοντά στην πόλη Lincang στην επαρχία Yunnan της Κίνας, αποτελεί κορυφαία πηγή γερμανίου. Μπορεί να παράγει έως και 16 τόνους υψηλής ποιότητας (99,999%) GeO_2 ετησίως, εκ των οποίων το 90% εξάγεται. Τα αποθέματα γερμανίου της Yunnan υπολογίζονται σε 1112t γερμανίου. Η εταιρεία του Nei Mongol Coalfield έχει ανακαλύψει ένα μεγάλο κοιτάσμα Ge στο Xilinhaote στο Nei Mongol. Εκτιμάται ότι περιέχονται μέχρι 1600t Ge σε αυτό το κοιτάσμα άνθρακα. Αυτό θα είναι το μεγαλύτερο κοιτάσμα Ge στην Κίνα και θα αντιστοιχούσε στο 30% του των αποθεμάτων Ge της Κίνας.

2016 Worldwide production of Germanium, GeO_2 and Ge concentrate in Kg (USGS 2017)



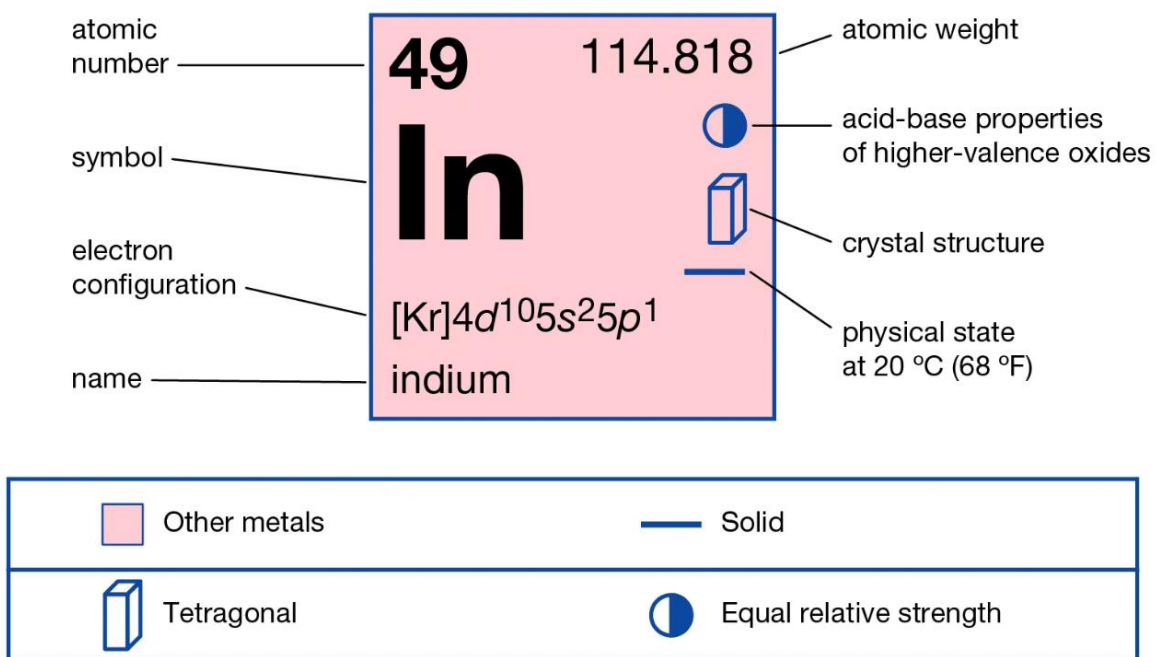
Σχ. 3.2. Παγκόσμια παραγωγή Ge το 2016 (Curtolo et al. 2017)

Συνδυάζοντας τις εκτιμήσεις μας τόσο για τα αποθέματα ψευδαργύρου όσο και για τα αποθέματα άνθρακα, καταλήγουμε σε μια συνολική ελάχιστη ποσότητα περίπου 122 kt εύκολα ανακτήσιμου γερμανίου σε κοιτάσματα υψηλής συγκέντρωσης και πάνω από 0,47 Mt που φιλοξενούνται σε χαμηλής συγκέντρωσης άνθρακες και ψευδάργυρο.

4. ΙΝΔΙΟ

Το ίνδιο είναι ένα μαλακό, λαμπερό, αργυρόλευκο μέταλλο, εξαιρετικά εύπλαστο και όλκιμο, με τετραγωνική κρυσταλλική δομή (Σχ. 4.1.) (Schwarz-Schampera and Herzig 2002). Η ιδιαίτερη πλαστικότητα του ινδίου, η οποία αποτελεί το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό του, οφείλεται σε παραμόρφωση λόγω μηχανικής διδυμίας. Το ίνδιο ανακαλύφθηκε από τους Reich και Richter το 1863 κατά την ανάλυση μεταλλευμάτων σφαλερίτη στη Σχολή Μεταλλείων του Freiberg στη Γερμανία (Alfantazi and Moskalyk 2003). Η ονομασία του μετάλλου αποδόθηκε στο μπλε χρώμα (indigo-blue) του φάσματός του. Είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο, υψηλής πτητικότητας, το οποίο συμπεριφέρεται μέτρια έως πολύ ασύμβατα κατά την τήξη του μανδύα (Schwarz-Schampera and Herzig 2002).

Indium



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχ. 4.1. Οι χημικές ιδιότητες του ινδίου (Britannica 2024)

Γενικά το ίνδιο βελτιώνει την αντοχή, τη σκληρότητα και την αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων. Εκτός από τις φυσικές του ιδιότητες, έχει χαμηλό σημείο τήξης (156,6 °C), υψηλό σημείο βρασμού (2080,05 °C) και γίνεται αγωγίμο στα 3,37 K. Παρόλο που το ίνδιο θεωρείται ότι έχει χαμηλή τοξικότητα, είναι καλό να παίρνονται προληπτικά μέτρα, καθώς δεν

υπάρχουν ακόμα πολλά δεδομένα σχετικά με το αντίκτυπο που έχει στο περιβάλλον και στο αναπνευστικό σύστημα.

Το ίνδιο χρησιμοποιείται κυρίως σε:

- Ημιαγωγούς ινδίου που χρησιμοποιούνται σε ανιχνευτές υπέρυθρων, φωτοβολταϊκές συσκευές υψηλής απόδοσης και τρανζίστορ υψηλής ταχύτητας.
- Επιστρώσεις λεπτών υμενίων, όπως σε οθόνες LCD, που χρησιμοποιούνται σε παιχνίδια και συσκευές αναπαραγωγής CD/DVD, σε οθόνες τηλεόρασης και σε λαμπτήρες ηλεκτροφωταύγειας.
- Κατασκευή διόδων μεταγωγής γερμανίου, φωταγωγούς και αντιστάσεων θερμίστορ.

Για την ανάκτηση του ινδίου εκπλένονται τα παραπροϊόντα που προκύπτουν από την τήξη ψευδαργύρου με θειικό ή υδροχλωρικό οξύ. Στη συνέχεια τα διαλύματα αυτά συμπυκνώνονται και το ακατέργαστο ίνδιο ανακτάται ως μέταλλο χαμηλής 99+% ποιότητας. Το ατελές ίνδιο βελτιώνεται σε κανονικό βαθμό (99,99%) και τέλος σε μέταλλο υψηλότερης καθαρότητας (99,999%). Παράγεται σε διάφορες μορφές, όπως σε ράβδους, σκόνη, κορδέλας και σύρματος.

4.1. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΙΝΔΙΟΥ

Το ίνδιο είναι ένα στοιχείο της υποομάδας ΙΙΑ του περιοδικού πίνακα και βρίσκεται ανάμεσα στο γάλλιο και το θάλλιο (Schwarz-Schampera and Herzig 2002). Η συγκέντρωση του ινδίου στον φλοιό της Γης υπολογίζεται στα 0,05 ppm στον ηπειρωτικό και αντίστοιχα 0,072 ppm στον ωκεάνιο φλοιό. Είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο τα ορυκτά του οποίου δεν απαντώνται συνήθως σε γεωλογικά περιβάλλοντα. Αντίθετα, το In εμφανίζεται κυρίως σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων και ενσωματώνεται σε σουλφίδια και οξειδία βασικών μετάλλων (Mejías et al. 2023). Ειδικότερα, το In ενσωματώνεται κυρίως στα ορυκτά μέσω συζευγμένης υποκατάστασης στο κρυσταλλικό πλέγμα των σουλφιδίων βασικών μετάλλων, όπου το In μπορεί να υποκαταστήσει στοιχεία με παρόμοιες ιοντικές ακτίνες, όπως Zn, Fe, Cu, Sn, As, Ag, Ge και Ga, ιδίως εκείνα με τετραεδρική δομή. Από την άλλη πλευρά, το In μπορεί να ενσωματωθεί μέσω διαδοχικής αντικατάστασης ή/και συζευγμένης υποκατάστασης, σχηματίζοντας σειρές στερεών διαλυμάτων, και μπορεί επίσης να υποκαταστήσει στοιχεία με οκταεδρικό σύστημα κρυστάλλωσης σε δομές που σχετίζονται με σπινέλιο.

Τίχνη ινδίου μπορούν να βρεθούν σε μια ποικιλία ορυκτών, ιδίως σε σφαλερίτη και στα σουλφίδια του χαλκού, του σιδήρου και του κασσίτερου (Schwarz-Schampera and Herzig 2002). Κατά την ανάκτηση των πρωτογενών μετάλλων, συγκεντρώνεται ως υποπροϊόν. Λόγω του γεγονότος ότι το ίνδιο συνδέεται συνηθέστερα με τον ψευδάργυρο, η εμπορική παραγωγή του ινδίου προέρχεται από μεταλλικά ενδιάμεσα προϊόντα, σκωρία, σκόνες καυσαερίων και υπολείμματα από την τήξη του ψευδαργύρου και του συναφούς μολύβδου.

4.2. ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ In

Το ίνδιο έχει καταγραφεί σε διάφορες μορφές μεταλλοφορίας, συμπεριλαμβανομένων των κοιτασμάτων από υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση (VHMS), των συμπαγών θειούχων μεταλλευμάτων Zn-Pb που φιλοξενούνται σε ιζήματα (SEDEX), των στρωματόμορφων κοιτασμάτων Cu που φιλοξενούνται σε ιζήματα (SSC), των κοιτασμάτων Mississippi Valley-type Zn-Pb (MVT), των κοιτασμάτων πορφυριτικού τύπου Cu και Sn, των skarn, επιθερμικές φλέβες, πολυμεταλλικές φλέβες και κοιτάσματα που σχετίζονται με γρανίτη. Τα κοιτάσματα πλούσια σε ίνδιο συνδέονται γενικά με ενεργά περιθώρια ωκεάνιων ή ηπειρωτικών πλακών και με ορογενετικές ζώνες και εμφανίζονται κυρίως σε χώρους μαγματικής δραστηριότητας (Mejías et al. 2023).

4.2.1. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΑ ΗΦΑΣΤΕΙΑΚΗ ΔΡΑΣΗ (VHMS)

Όπως προαναφέρθηκε, τα κοιτάσματα αυτά σχηματίζονται λόγω της συσσώρευσης υδροθερμικών ρευστών σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα σε συνδυασμό με την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Στο Neves-Corvo της Πορτογαλίας, το ίνδιο βρέθηκε σε μεταλλεύματα πλούσια σε χαλκό, με τον χαλκοπυρίτη και τον σφαλερίτη να είναι οι σημαντικότεροι φορείς σε In. Μετά από έρευνες ο Torró διαπίστωσε το 2022 ένα κάθετο μοτίβο σε ένα σώμα μαζικών θειούχων από το κοίτασμα María Teresa στο Περού. Στο κοίτασμα αυτό, ο σφαλερίτης παρουσίασε εμπλουτισμό σε Ge και μείωση σε In, Cu, Mn και Se από πάνω προς τα κάτω. Αυτό συνάδει με μια πτώση της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση και/ή μια πτητική μαγματική εισροή από τους τροφοδότες της μαζικής μεταλλοφορίας. Άλλα παραδείγματα κοιτασμάτων VHMS παγκοσμίως περιλαμβάνουν το κοίτασμα Gaiskoye στη Ρωσία και το κοίτασμα Geco στον Καναδά, τα οποία εκτιμάται ότι περιέχουν πόρους 9,1 kt, και 3 kt αντίστοιχα (Mejías et al. 2023).

4.2.2. ΣΥΜΠΑΓΗ ΘΕΙΟΥΧΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ Zn-Pb ΠΟΥ ΦΙΛΟΞΕΝΟΥΝΤΑΙ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (SEDEX)

Ο σχηματισμός των κοιτασμάτων αυτών σχετίζεται με απουσία μαγματικής πηγής είτε των φιλοξενούντων πετρωμάτων είτε της προέλευσης της μεταλλοφορίας. Σε έρευνες που έγιναν σε κοιτάσματα τέτοιου είδους, στο Dabaoshan της Κίνας, καταγράφηκε μέγιστη περιεκτικότητα ινδίου 415 ppm σε σφαλερίτη, το οποίο συνδέεται συχνά με γαληνίτη, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Ένα ακόμα αξιοσημείωτο παράδειγμα κοιτάσματος SEDEX αποτελεί το Broken Hill στην Αυστραλία με αποθέματα 2,6kt (Mejías et al. 2023).

4.2.3. ΣΤΡΩΜΑΤΟΜΟΡΦΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ Cu ΠΟΥ ΦΙΛΟΞΕΝΟΥΝΤΑΙ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (SSC)

Τα κοιτάσματα αυτά μοιάζουν πολύ με τα SEDEX και χαρακτηρίζονται από την υψηλότερη περιεκτικότητά τους σε χαλκό και τη στρωματοειδή μεταλλοφορία. Παράδειγμα της κατηγορίας αυτής αποτελεί το Kapp Mineral, ένα ανθρακούχου κοίτασμα αντικατάστασης, που ανέφερε περιεκτικότητα έως 2,8 ppm In και έως 13 ppm Ge σε σφαλερίτη (Mejías et al. 2023).

4.2.4. MISSISSIPPI VALLEY-TYPE Zn-Pb (MVT)

Τα κοιτάσματα MVT απαντώνται συνήθως στις άκρες των ορογενετικών ζωνών ή σε ανθρακικές ακολουθίες πλατφόρμων στις παρυφές των λεκανών. Στη Νότια Κίνα, το κοίτασμα Huize παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε In στον "κίτρινο" σφαλερίτη, έως 5,6 ppm. Μία έρευνα που διεξήχθη στο Μεξικό κατέγραψε μέγιστη περιεκτικότητα 0,2 ppm In σε σφαλερίτη πλούσιο σε Ge (1081 ppm). Παρόμοια συμπεράσματα έβγαλε και ο Torró στο Περού, όπου τα κοιτάσματα είχαν αρκετά μικρή περιεκτικότητα σε In αλλά ήταν πλούσια σε Ge (1861 ppm). Μπορούμε, επομένως, να συμπεράνουμε ότι τα κοιτάσματα MVT παρουσιάζουν μια μικρή περιεκτικότητα ινδίου, ενώ είναι εμπλουτισμένα σε Ge (Mejías et al. 2023).

4.2.5. ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ Cu

Ο σχηματισμός των πορφυριτικών συστημάτων ελέγχεται συνήθως από υδροθερμικές διεργασίες που περιλαμβάνουν μαγματικά και μετεωρικά ρευστά, διαφορετικά επίπεδα αλλοίωσης και εκτεταμένη μεταλλοφορία θειούχων. Μέχρι σήμερα, έχουν δημοσιευθεί λίγα στοιχεία σχετικά με τους πόρους In που σχετίζονται με τα κοιτάσματα πορφυριτικού Cu. Παραδείγματα μπορούν να βρεθούν στις ΗΠΑ στα ορυχεία χαλκού Santa Rita και Bingham Canyon/Kennecott, τα οποία διαθέτουν 0,086 και 0,036 kt In αντίστοιχα (Mejías et al. 2023).

4.2.6. ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ Sn

Η ζώνη Sn των Κεντρικών Άνδεων, που εκτείνεται σε μια περιοχή περίπου 900 χιλιομέτρων από το νότιο Περού μέσω της Βολιβίας έως τη βορειοδυτική Αργεντινή, είναι γνωστή ως μία από τις πιο παραγωγικές περιοχές Sn παγκοσμίως. Μελέτες που εξετάζουν την γεωχημεία του In εντός των ορυκτών που φιλοξενούνται σε πορφυριτικά κοιτάσματα Sn αποκαλύπτουν ότι ο σφαλερίτης από το κοιτάσμα Mount Pleasant στον Καναδά έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε In, έως και 69.000 ppm, σε φλέβες, μεταλλοφόρα λατυποπαγή, ζώνες αντικατάστασης και λατομεία που σχετίζονται με κοιτάσματα μετάλλων βάσης Sn (Mejías et al. 2023).

4.2.7. SKARN

Ο εμπλουτισμός σε ίνδιο συνδέεται με πλούσια σε Fe, ασβεστολιθικά και δευτερεύοντα πυριτικά, πολυμεταλλικά skarn με υψηλή περιεκτικότητα σε άλλα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα σε Sn, Zn, Cu, Ag, Bi, As. Μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο κοιτάσμα Dulong της Κίνας, έδειξε ότι τα ορυκτά που είναι πλούσια σε In είναι ο χαλκοπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο ανδραδίτης γρανάτης. Σε έρευνα στο Περού αποδείχτηκε ότι η περιεκτικότητα σε In στο σφαλερίτη είναι σταθερά υψηλή, έως και 4608 ppm, στα πρώιμα στάδια των συγκεντρώσεων χαμηλής θειώσεως στα πολυμεταλλικά skarn. Τέλος, περιοχές με υψηλές περιεκτικότητες σε ίνδιο αποτελούν τα κοιτάσματα Dachang, Dulong, Yejiwei, and Qibaoshan στην Κίνα με αποθέματα ινδίου στα 8.7 kt, 7 kt, 0.8 kt, and 0.6 kt αντίστοιχα (Mejías et al. 2023).

4.2.8. ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΕΣ ΦΛΕΒΕΣ

Τα κοιτάσματα επιθερμικών φλεβών βρίσκονται συνήθως σε περιβάλλοντα ηφαιστειακών τόξων και σχηματίζονται κοντά στην επιφάνεια, σε βάθος <1,5 km σε θερμοκρασίες μεταξύ 150 και 300 °C. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα επιθερμικά κοιτάσματα πλούσια σε ίνδιο είναι αυτά της ενδιάμεσης θείωσης (Intermediate Sulfidation, IS) που σχηματίζονται στους 220-300 °C, έχουν μέτρια αλατότητα και μεταλλικά ορυκτά που κυριαρχούνται από σουλφίδια Zn, Pb, Cu και Ag. Μια άλλη μελέτη από τον Benites (2021), δείχνει ότι ο πλούσιος σε Fe σφαλερίτης, ο οποίος καταβυθίστηκε με χαλκοπυρίτη και σταννίτη σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση ορυκτών Sn, είχε το υψηλότερο In σε πρώιμο και χαμηλό στάδιο θειώσεως, έως 17.000 ppm. Τα μεγαλύτερα αποθέματα In έχουν αναφερθεί στην Ayawilca, Περού, που περιέχει 4 kt In και στα ορυχεία Ashio και Ikuno, Ιαπωνία, τα οποία περιέχουν 1,2 kt και 1,1 kt In αντίστοιχα (Mejías et al. 2023).

5. ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟΝ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΧΩΡΟ

Η Ελλάδα αποτελεί μια από τις πιο υποσχόμενες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, για παραγωγή και παροχή των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών (Melfos and Voudouris 2012, Μέλφος και Βουδούρης 2022). Πιο συγκεκριμένα, στην Σερβομακεδονική και στη Μάζα Ροδόπης (Πίν. 5.1.) συναντώνται κοιτάσματα skarn, αντικατάστασης ανθρακικών αλάτων, διείσδυσης, επιθερμικά και πορφυριτικού τύπου, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν μελλοντική πηγή εκμετάλλευσης μετάλλων. Οι δύο αυτές ενότητες είναι πλούσιες σε μέταλλα όπως Sb, Te, Mo, Re, Ga, In, σπάνιες γαίες (REE) και στοιχεία της πλατίνας (PGE). Στην Ελλάδα, οι περισσότερες επιχειρήσεις εξορύξεων έχουν επικεντρωθεί στην εκμετάλλευση νικελίου, αλουμινίου, χρωμίου, σιδηρο-μαγγανίουχα κοιτάσματα, καθώς και εμφανίσεις σουλφιδίων μολύβδου-ψευδαργύρου. Στη Μακεδονία και στη δυτική Θράκη έχουν βρεθεί νέες εμφανίσεις χρυσού-αργύρου, χαλκού, μολυβδαινίου-ρηνίου, αντιμονίου, βολφραμίου και τελλουρίου.

Πίν. 5.1. Εμφανίσεις των μετάλλων Ga, Ge, In στον ελληνικό χώρο (Melfos and Voudouris 2012, Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Είδος κοιτάσματος	Επαρχία	Περιοχή	Κύρια μέταλλα	Κρίσιμα και σπάνια μέταλλα
VMS (Cyprus- and Kuroko-type)	Κιλκίς	Πολύκαστρο/Σκρα	Pb, Zn, Ag	Ga, Ge, In
	Πελοπόννησος	Μολάοι-Λακωνία	Zn, Pb, Ag	In, Ge, Ga
Αντικατάστασης	Χαλκιδική	Ολυμπιάδα	Pb, Zn, Au, Ag	In, Ge, Ga
	Ξάνθη	Θέρμες	Pb, Zn, Ag	In, Ge, Ga
	Αττική	Καμάριζα/Λαύριο	Pb, Zn, Au, Ag	In
Διείσδυσης	Αττική	Πλάκα/Λαύριο	Cu, Pb, Zn	Ga
Επιθερμικά	Θράκη	Άγιος Φίλιππος/Κίρκη	Pb, As, Cu, Ag, Bi	In, Ge, Ga
		Πεύκα/Έβρος	Cu, As, Ag, Au	In
Sediment-hosted	Βέροια	Βεγόρα	P	Ga

5.1. ΑΓΙΟΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ, ΚΙΡΚΗ

Η μάζα Ροδόπης αποτελεί μια από τις πιο υποσχόμενες πηγές των μετάλλων Ga, Ge και In, καθώς αποτελείται από πολυμεταλλικές φλέβες επιθερμικού τύπου, όπως το ορυχείο του Αγίου Φιλίππου, στην Κίρκη. Το ορυχείο αυτό αποτελείται από πολυμεταλλικές φλέβες που σχετίζονται με επιθερμικές ενδιάμεσου-υψηλού βαθμού θείωσης και περιέχει ασυνήθιστη ορυκτολογία που αποτελείται από άλατα σουλφιδίων Pb-As-Cu-Bi-Sn (Voudouris et al. 2021). Το κοίτασμα ελέγχεται δομικά από δύο κανονικά ρήγματα NND διεύθυνσης και η μεταλλοφορία εμφανίζεται με τη μορφή λατυποπαγών και μαζικών θειούχων μεταλλευμάτων. Τα ρυολιθικά οξειδωμένα μάγματα θεωρούνται ότι αποτελούν την πηγή των μετάλλων, ωστόσο η ανώμαλη περιεκτικότητα τους σε W, Sn, U και Bi υποδηλώνουν εισβολή κρυσταλλικών πετρωμάτων. Η γεωλογία της περιοχής του Αγίου Φιλίππου κυριαρχείται από Ολιγοκαινικά-Μειοκαινικά υποηφαιστειακά αποθέματα και αναχώματα ασβεσταλκαλικής έως υψηλού K ασβεσταλκαλικής περιεκτικότητας. Ο βουρτσίτης (Σχ. 5.1) αποτελεί το κύριο ορυκτό ψευδαργύρου στον Αγ. Φίλιππο, μαζί με τον σφαλερίτη και συναντώνται με μορφή φλεβών και συμπαγών μεταλλοφόρων σωμάτων. Περιέχουν κυρίως In σε ποσότητες έως 6,1 wt και Ga και Ge σε μικρότερες ποσότητες έως 0,32 wt % και 0,27 wt % αντίστοιχα (Voudouris et al. 2021).



Σχ. 5.1. Βουρτσίτης του Αγ. Φιλίππου (Mindat 2014)

Ο σφαλερίτης εμφανίζεται με τη μορφή εγκλεισμάτων σε τενναντίτη πλούσιο σε Zn και φιλοξενείται από χαλαζία μαζί με κεστερίτη. Το γάλλιο και το γερμάνιο στον σφαλερίτη του Αγ. Φιλίππου έδωσαν περιεκτικότητες των 2156 ppm Ga και 1921 ppm Ge, αντίστοιχα. Επίσης, ο κεστερίτης περιέχει έως 0,61 wt % In.

5.2. ΠΕΥΚΑ, ΕΒΡΟΣ

Στα Πεύκα Έβρου η επιθερμική μεταλλοφορία υψηλής έως ενδιάμεσης θείωσης σχετίζεται με φλέβες χαλαζία που φιλοξενούνται μέσα σε ανδεσιτικά και δακτιτικά ηφαιστειακά πετρώματα (Voudouris et al. 2021). Έρευνες όγκων πετρωμάτων αποκάλυψαν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε In (έως 675 ppm), ενώ το Ga και το Ge είναι χαμηλά (μέγιστο 17 ppm και 16 ppm αντίστοιχα). Η Τριτογενής λεκάνη Λουτρών-Πεύκων-Φερών καλύπτεται από ιζηματογενή πετρώματα του Μέσου έως Άνω Ηωκαίνου, πυροκλαστικά υλικά του Άνω Ηωκαίνου έως Ολιγοκαίνου και ηφαιστειακά πετρώματα του Ολιγοκαίνου έως Μειοκαίνου (Voudouris et al. 2021). Τα ηφαιστειακά πετρώματα στην περιοχή των Πεύκων είναι ενδιάμεσης έως όξινης ασβεσταλκαλικής σύστασης, συμπεριλαμβανομένων ανδεσιτών έως ρυοδακτιτών που διεισδύουν σε σχιστολιθικά πετρώματα. Υπήρξαν δύο βασικά και δύο όξινα στάδια ηφαιστειακής δραστηριότητας, τα οποία παρήγαγαν πυροκλαστικές ροές, ροές λάβας, τόφφους και θόλους λάβας. Το μεγαλύτερο κοίτασμα στην περιοχή είναι το επιθερμικό κοίτασμα Cu-Au-Ag-Te στα Πεύκα με υψηλή-ενδιάμεση θείωση (HS-IS) που φιλοξενείται σε ανδεσίτες. Ο λόφος Κούκος, στην κορυφή πάνω από το μεταλλείο των Πεύκων, καλύπτεται από υδροθερμικά αλλοιωμένους τόφφους και λατυποπαγή ρυοδακτιτικής σύστασης. Ηφαιστειακά πετρώματα στην περιοχή διασχίζονται από μεταλλοφόρες φλέβες και ρήγματα με διεύθυνση NNW, NE και E. Το κοίτασμα αυτό παρουσιάζει δύο διακριτές μορφές μεταλλοφορίας: (1) πρώιμες φλέβες χαλαζία, εναργίτη/λουζονίτη και χρυσού με διεύθυνση NNE και (2) μεταγενέστερες ανθρακικές φλέβες και λατυποπαγή με διεύθυνση BA που φιλοξενούν τενναντίτη και τελλουρίδια, οι οποίες διασχίζουν τοπικά τις πρώιμες φλέβες.

Επιπροσθέτως παρατηρούνται παραγενέσεις όπως του σφαλερίτη, ο οποίος σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια του συμβάντος IS σε συνδυασμό με τα τελλουρίδια και παρουσιάζει ασθένεια χαλκοπυρίτη. Εμφανίζει περιεκτικότητα σε ίνδιο έως και 0,31 wt %, ενώ δεν έχουν ανιχνευθεί γάλλιο και γερμάνιο. Ο τενναντίτης που περιέχει ίνδιο περιέχει έως

και 6,5 % wt In και επομένως είναι ένας σημαντικός ξενιστής In στα Πεύκα εκτός από τον ροκεζίτη (Voudouris et al. 2021).

Συμπερασματικά, το κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου είναι περισσότερο εμπλουτισμένο σε Pb, Zn, Bi, U, Mo, Sn, Ga και Ge από τα Πεύκα, τα οποία συγκριτικά περιέχουν περισσότερο As, Cu, Sb, Au, Te, Se και In (Voudouris et al. 2021). Στα Πεύκα, οι φλέβες ανθρακικού χαλαζία του IS περιέχουν γενικά λιγότερο Pb, As, Au, Bi, V, Tl, Se, Te, Ge, Sn και In από ό,τι οι πρώιμες φλέβες του HS σταδίου, γεγονός που υποδηλώνει μια πιο αποτελεσματική διαδικασία σχηματισμού σε συνθήκες HS.

Η περιεκτικότητα σε μέταλλα και στα δύο κοιτάσματα πιθανόν ελεγχόταν από τις συνθέσεις μάγματος, καθώς και τα δύο κοιτάσματα φιλοξενούνται και σχετίζονται γενετικά με διαφορετικά μαγματικά πετρώματα, όπως αντικατοπτρίζεται από τα ρυολιθικά πετρώματα υποδοχής στο Αγ. Φιλίππου σε σύγκριση με τις ανδεσιτικές συνθέσεις στα Πεύκα (Voudouris et al. 2021). Ένα αξιοσημείωτο φαινόμενο στο κοίτασμα του Αγ. Φιλίππου είναι οι ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις και των τριών μετάλλων (δηλ. In, Ga και Ge) σε σφαλερίτη, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με προηγούμενες ιδέες ότι το ίνδιο είναι εμπλουτίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες σε μαγματικά-υδροθερμικά κοιτάσματα, ενώ το Ga και το Ge συνδέονται γενικά με κοιτάσματα χαμηλών θερμοκρασιών.

Άλλα κοιτάσματα που έχουν μικρότερες αλλά αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις σε γάλλιο, γερμάνιο και ίνδιο είναι το Λαύριο, η Καμάριζα, το Στρατόνι και η λεκάνη της Βεγόρας. Πιο συγκεκριμένα, τα κοιτάσματα αντικατάστασης και επιθερμικού τύπου του Λαυρίου περιέχουν μεταλλοφόρα σώματα με περιεκτικότητες Ga έως και 326 g/t, In έως 95 g/t και Ge έως 7 g/t. Στην Καμαρίζα έχει βρεθεί ρουκεσίτης, που είναι ορυκτό του ινδίου και γερμανίτης που αποτελεί ορυκτό του γερμανίου. Στο Στρατόνι Χαλκιδικής έχουν εντοπισθεί εμφανίσεις σφαλερίτη με γάλλιο έως και 25g/t. Επιπροσθέτως, στη λεκάνη Βεγόρα εμφανίζονται τα σημαντικότερα κοιτάσματα φωσφορίτη, τα οποία περιέχουν γάλλιο έως και 16g/t.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alfantazi, A.M. and Moskalyk, R.R. (2003). Processing of indium: a review. *Minerals Engineering*, 16(8), pp.687–694.
- Bernstein, L.R. (1985). Germanium Geochemistry and Mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), pp.2409–2422.
- Blanchard, I., Badro, J., Siebert, J. and Ryerson, F.J. (2015). Composition of the core from gallium metal–silicate partitioning experiments. *ScienceDirect*, 427, pp.191-201
- CRM Alliance (2023). Critical Raw Materials. <https://www.crmalliance.eu/critical-raw-materials>.
- Curtolo, D. C., Friedrich, S., & Friedrich, B. (2017). High purity germanium, a review on principle theories and technical production methodologies. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 7(4), 65-84.
- European Commission (2023). RMIS - Raw Materials Information System. rmis.jrc.ec.europa.eu.
- Foley, N. and Jaskula, B.W. (2013). Gallium--A smart metal. pubs.usgs.gov.
- Frenzel, M. (2016). The distribution of gallium, germanium and indium in conventional and non-conventional resources. Implications for global availability.
- Frenzel, M., Hirsch, T. and Gutzmer, J. (2016). Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — A meta-analysis.
- Frenzel, M., Ketris, M.P. and Gutzmer, J. (2014). On the geological availability of germanium. *Mineralium Deposita*, 49(4), pp.471–486.
- Frenzel, M., Mikolajczak, C., Reuter, M.A. and Gutzmer, J. (2017). Quantifying the relative availability of high-tech by-product metals – The cases of gallium, germanium and indium. *Resources Policy*, 52, pp.327–335.
- Grohol, M., Veeh, C., GROW, D. and Commission, E. (2023). Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 Final Report.
- Hind, A.R., Bhargava, S.K. and Grocott, S.C. (1999). The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146(1), pp.359–374.
- Höll, R., Kling, M. and Schroll, E. (2007). Metallogenesis of germanium—A review. *Ore Geology Reviews*, 30(3-4), pp.145–180.

- Mejías, O., Parbhakar-Fox, A., Jackson, L., Valenta, R. and Townley, B. (2023). Indium in ore deposits and mine waste environments: Geochemistry, mineralogy, and opportunities for recovery. *Journal of Geochemical Exploration*, 255, p.107312.
- Melfos, V. and Voudouris, P.Ch. (2012). Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece. *Minerals*, 2(4), pp.300–317.
- Panagiotis Voudouris, Repstock, A., Spry, P.G., Frenzel, M., Constantinos Mavrogonatos, Keith, M., Tarantola, A., Vasilios Melfos, Stylianos Tombros, Zhai, D., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Schaarschmidt, A., Rieck, B., Uwe Kolitsch and Falkenberg, J.J. (2022). Physicochemical constraints on indium-, tin-, germanium-, gallium-, gold-, and tellurium-bearing mineralizations in the Pefka and St Philippos polymetallic vein- and breccia-type deposits, Greece. *Ore Geology Reviews*, 140, pp.104348–104348.
- Schwarz-Schampera, U. and Herzig, P.M. (2002). Indium: Geology, Mineralogy, and Economics. Google Books.
- The Editors of Encyclopedia Britannica (2018). germanium | Properties, Uses, & Facts. Encyclopædia Britannica.
- The Editors of Encyclopedia Britannica (2019). Gallium | chemical element. Encyclopædia Britannica.
- The Editors of Encyclopedia Britannica (2024). Indium | chemical element. Encyclopedia Britannica.
- Yuan, W., Chen, J., Teng, H., Chetelat, B., Cai, H., Liu, J., Wang, Z., Bouchez, J., Moynier, F., Jérôme Gaillardet, Schott, J. and Liu, C. (2021). A Review on the Elemental and Isotopic Geochemistry of Gallium. *Global Biogeochemical Cycles*, 35(9).
- Μέλφος Β., Βουδούρης Π. (2022). Τα Κοιτάσματα της Ελλάδας. Προπτυχιακό εγχειρίδιο. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, Αθήνα, 257 σελ.
<http://dx.doi.org/10.57713/kallipos-32>
- Τζεφέρης Π. (2023). Κανονισμός της ΕΕ για τις Κρίσιμες Πρώτες Ύλες. Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος.