

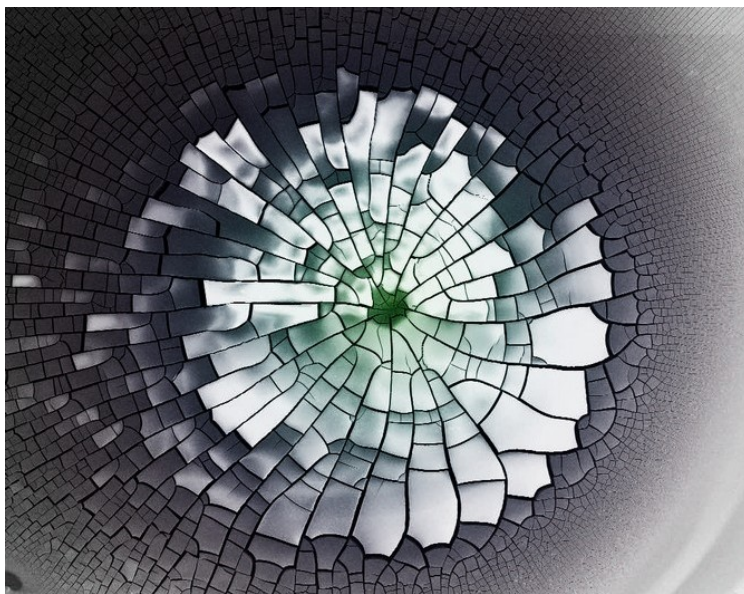


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΧΡΗΣΤΟΣ-ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΖΕΡΒΟΥΔΑΚΗΣ
ΑΕΜ 5554

ΤΑ ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΓΑΛΛΙΟ, ΙΝΔΙΟ ΚΑΙ ΓΕΡΜΑΝΙΟ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2022





ΧΡΗΣΤΟΣ-ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΖΕΡΒΟΥΔΑΚΗΣ

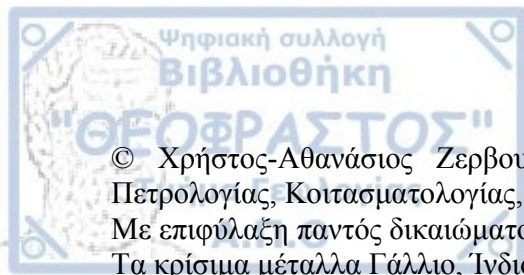
ΤΑ ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΓΑΛΛΙΟ, ΙΝΔΙΟ ΚΑΙ ΓΕΡΜΑΝΙΟ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Αναπληρωτής Καθηγητής

© Χρήστος-Αθανάσιος Ζερβουδάκης, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.



© Χρήστος-Αθανάσιος Ζερβουδάκης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Τα κρίσιμα μέταλλα Γάλλιο, Ίνδιο και Γερμάνιο - *Διπλωματική Εργασία*

© Christos-Athanasios Zervoudakis, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2022

All rights reserved.

The critical metals Gallium, Indium and Germanium- *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: Θραυσμένο λεπτό φύλλο οξειδίου του ινδίου καταγεγραμμένο από τον Ralf Müller με Nova NanoSEM μικροσκόπιο για την Thermo Fisher Scientific.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2. ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	6
3. ΓΑΛΛΙΟ, ΙΝΔΙΟ ΚΑΙ ΓΕΡΜΑΝΙΟ.....	8
3.1. Γάλλιο.....	8
3.2. Ίνδιο.....	10
3.3. Γερμάνιο.....	12
4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥΣ.....	15
4.1. Εφαρμογές και χρήσεις του Γαλλίου (Ga).....	15
4.2. Εφαρμογές και χρήσεις του Ινδίου (In).....	21
4.3. Εφαρμογές και χρήσεις του Γερμάνιου (Ge).....	25
5. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ.....	28
5.1. Γεωλογικά περιβάλλοντα του Γαλλίου (Ga).....	28
5.2. Γεωλογικά περιβάλλοντα του Ινδίου (In).....	31
5.3. Γεωλογικά περιβάλλοντα του Γερμάνιου (Ge).....	35
6. ΓΑΛΛΙΟ, ΙΝΔΙΟ ΚΑΙ ΓΕΡΜΑΝΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	44
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	46
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα κρίσιμα μέταλλα Γάλλιο, Ίνδιο και Γερμάνιο

Χρήστος-Αθανάσιος Ζερβουδάκης

Η παρούσα διπλωματική πτυχιακή εργασία αφορά την μελέτη των μετάλλων του γαλλίου, ινδίου και γερμάνιου. Πρόκειται για σπάνια μέταλλα που αποτελούν σημαντικό παράγοντα για την σημερινή high-tech κοινωνία και τα ηλεκτρικά εξαρτήματα γενικότερα. Ανήκουν στην κατηγορία των κρίσιμων μετάλλων και παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της χρήσης των διαθέσιμων πόρων, που χρησιμοποιούνται και καταναλώνονται στις τάξεις εκατομμυρίων τόνων. Το γάλλιο χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό σε ημιαγωγούς, το γερμάνιο έχει σημαντικές εφαρμογές σε οπτικά υλικά και το ίνδιο σε οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD). Επί του παρόντος, το γάλλιο παράγεται ως υποπροϊόν της επεξεργασίας βωξίτη και από τα υπολείμματα επεξεργασίας ψευδαργύρου, αν και τα μεγαλύτερα αποθέματα συνδέονται με τα φωσφορικά μεταλλεύματα. Το γερμάνιο και το ίνδιο ανακτώνται κατά τη διαδικασία παραγωγής του ψευδαργύρου.



ABSTRACT

The critical metals Gallium, Indium and Germanium

Christos-Athanasios Zervoudakis

This diploma thesis focuses on the study of the metals gallium, indium and germanium. These rare metals are important factors in today's high-tech society and electrical components in general. They belong in the category of the critical metals and play an important role in the efficiency of the use of available resources, used and consumed in millions of tons. Gallium is widely used in semiconductors, germanium has significant applications in optical materials and indium in liquid crystal displays (LCD). Gallium is currently produced as a by-product of bauxite processing and from zinc processing residues, although the largest reserves are associated with phosphate ores. Germanium and indium are recovered during the zinc production process.



Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε το 2022 από τον Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Βασίλειο Μέλφο, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής.

Στο πλαίσιο της σημαντικότητας των κρίσιμων μετάλλων και της αναγκαιότητάς τους στην σημερινή high-tech κοινωνία, η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία επιχειρεί να παρουσιάσει και να εξετάσει τα πολύ σημαντικά μέταλλα του γάλλιου, ινδίου και γερμάνιου. Αναφέρονται τα γενικά στοιχεία τους, οι εφαρμογές και χρήσεις τους, τα γεωλογικά περιβάλλοντά τους καθώς και η παρουσία τους στον Ελληνικό χώρο.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Β. Μέλφο, που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την συνεχή βοήθειά του κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη στήριξή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Καθόλη την διάρκεια της ιστορίας, οι ορυκτοί πόροι και ιδιαίτερα τα μέταλλα αποτελούν τα θεμέλια του ανθρώπινου πολιτισμού. Αυτό συνεχίζει να ισχύει και σήμερα καθώς η χρησιμότητα των ορυκτών πόρων σε κάθε πτυχή της σύγχρονης κοινωνίας δεν έχει υπάρξει σπουδαιότερη.

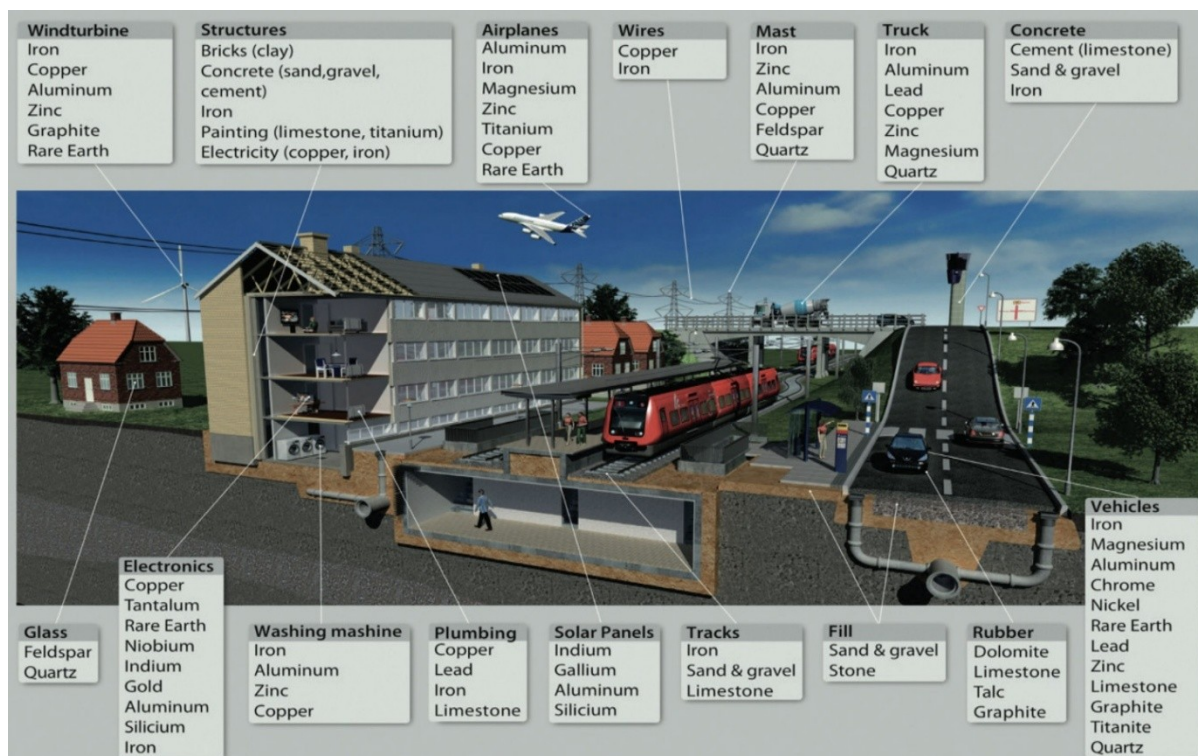
Τα μέταλλα ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των ορυκτών πρώτων υλών. Οι ορυκτές πρώτες ύλες είναι οι συγκεντρώσεις ορυκτών ή πετρωμάτων που δημιουργήθηκαν κάτω υπό γεωλογικές διεργασίες και τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά τους τους προσδίδουν οικονομικό ενδιαφέρον για την χρήση τους στην βιομηχανία και γενικά σε πολλές ακόμα ανθρώπινες δραστηριότητες. Συγκεκριμένα τα μέταλλα είναι χημικά στοιχεία όπως ο χρυσός, ο άργυρος και ο χαλκός. Είναι κρυσταλλικά όταν είναι στερεά και δημιουργούνται φυσικά μέσα σε ορυκτά. Μερικές από τις ιδιότητες τους είναι ότι συνήθως είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και της θερμότητας, η λάμψη τους και η δυνατότητα σχηματισμού ελασμάτων και συρμάτων (ελατά και όλκιμα). Επίσης τα περισσότερα από αυτά έχουν μεγάλη πυκνότητα και είναι σκληρά και ανθεκτικά (ICMM-What are minerals and metals?-<https://www.icmm.com/en-gb/mining-metals/about-mining/metals>)

Τα μέταλλα κατηγοριοποιούνται με βάση τις ιδιότητες ή τις λειτουργίες τους στα : βασικά μέταλλα (basic) όπως ο σίδηρος, χαλκός, αργίλιο, ψευδάργυρος, τιτάνιο κτλ., τα πολύτιμα μέταλλα (precious) όπως ο χρυσός, άργυρος, πλατίνα και παλλάδιο, και τα κρίσιμα μέταλλα (critical) όπως το κοβάλτιο, βηρύλλιο, αντιμόνιο, φθόριο, γάλλιο, γερμάνιο, ίνδιο, μαγνήσιο, τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου και οι σπάνιες γαίες (ICMM-What are minerals and metals?,<https://www.icmm.com/en-gb/mining-metals/about-mining/metals>).

Τα μέταλλα αποτέλεσαν από την πρώτη στιγμή για τον άνθρωπο μια αναντικατάστατη πρώτη ύλη που χρησιμοποιούνταν σε διάφορες εφαρμογές της ζωής του. Πριν από περίπου 2,5 εκατ. χρόνια στην Αιθιοπία κατασκευάστηκαν τα πρώτα λίθινα εργαλεία (Gona River, Semaw 1997) ενώ υπάρχουν αναφορές και για ακόμη παλαιότερα. Συγκεκριμένα, από την Παλαιολιθική εποχή με χάλικες (>10000 π.Χ.), Μεσολιθική (10000-7000 π.Χ.) με οψιδιανό, ώχρα και κερατόλιθους, και την Νεολιθική (7000-4000 π.Χ.) με αγγειοπλαστική, ιαδείτη, κεχριμπάρι και χρυσό, ο άνθρωπος άρχισε να επεξεργάζεται τα ορυκτά, τα μέταλλα και τα πετρώματα και να εκμεταλλεύεται τις διάφορες ιδιότητές τους (Tsirambidis 2005). Έπειτα στην εποχή του Χαλκού (Μπρούντζου, 3000-1000π.Χ) με μπρούντζο (κράμα χαλκού-κασσίτερου), μόλυβδο, τάλκη κ.ά. κατασκευάστηκαν ακόμη πιο ανθεκτικά εργαλεία και

όπλα και από την εποχή του Σιδήρου (Γεωμετρική) με την παραγωγή του χάλυβα, και μετά, ξεκίνησε η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας παράλληλα με την πρόοδο στην κατεργασία των μετάλλων (Ελληνιστική, Μεσαιωνική, Αναγέννησης εποχή έως την Βιομηχανική και την σημερινή Διαστημική-Πυρηνική, 1000 π.Χ.- Σήμερα), (Tsirambidis 2005).

Σήμερα, ο ανθρώπινος κόσμος θα μπορούσε να χαρακτηριστεί και ως κόσμος των ορυκτών αφού όλα σχεδόν τα υλικά και προϊόντα που χρησιμοποιεί και καταναλώνει ο άνθρωπος παράγονται από μέταλλα και βιομηχανικά ορυκτά (Σχ. 1.0). Για παράδειγμα, το μέσο αυτοκίνητο περιέχει πάνω από 15 κιλά χαλκό, απαραίτητο συστατικό για τη λειτουργία του κινητήρα, της καλωδίωσης, του ψυγείου, των συνδετήρων, των φρένων και των ρουλεμάν (ICMM- <http://icmm.uat.byng.uk.net/ja/metals-and-minerals/the-role-of-metals-in-society/safe-and-efficient-transportation>), ενώ μια μεγαλύτερη κατασκευή όπως η ανεμογεννήτρια μπορεί να χρησιμοποιήσει από 400 κιλά έως και 4 τόνους χαλκό ανά τουρμπίνα (ICMM- <http://icmm.uat.byng.uk.net/ja/metals-and-minerals/the-role-of-metals-in-society/providing-efficient-low-carbon-energy>).



Σχήμα 1.0. Τα ορυκτά στην σημερινή εποχή (Neeb 2006-

https://earth-science.org.uk/wp-content/uploads/2021/04/Geoweeek_hanghoj_April2021.pdf).

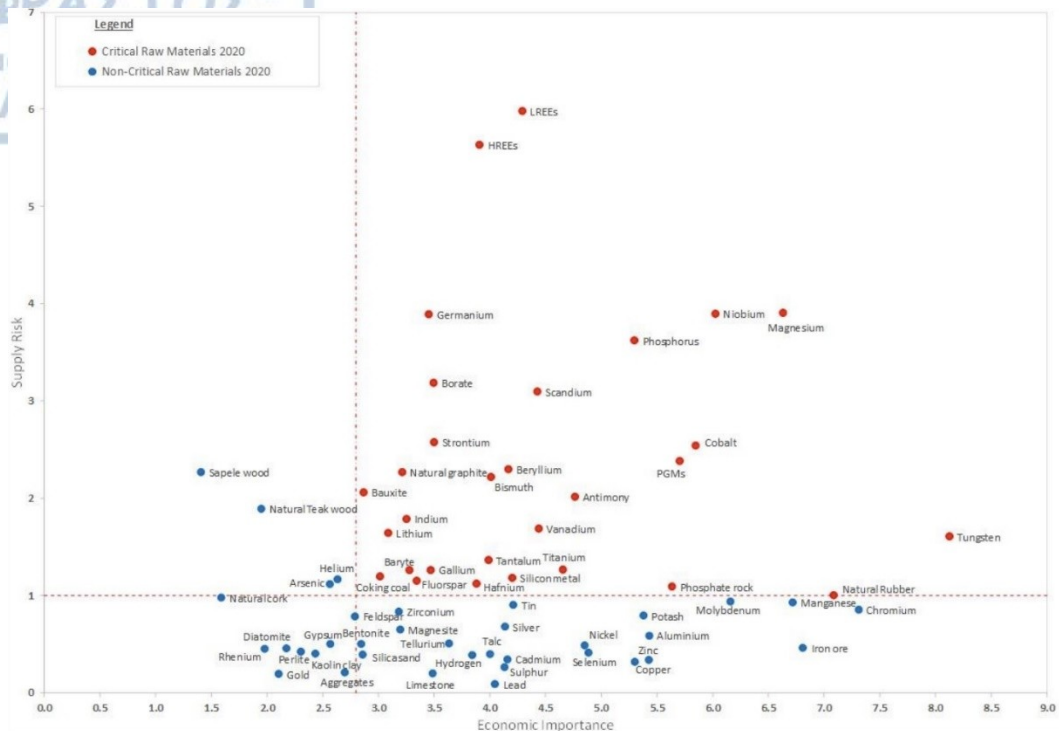
2. ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Όπως επισημάνθηκε και στην εισαγωγή, οι πρώτες ύλες, και ιδιαίτερα τα μέταλλα, είναι πολύ σημαντικά για τη βιώσιμη λειτουργία του πολιτισμού, καθώς είναι απαραίτητα για προϊόντα υψηλής τεχνολογίας όπως ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, φωτοβολταϊκά συστήματα, μπαταρίες, καταλύτες, καλώδια οπτικών ινών, συνθετικά καύσιμα κ.λπ. Η ευρωπαϊκή βιομηχανία επομένως χρειάζεται επαρκή πρόσβαση σε ορισμένες ορυκτές πρώτες

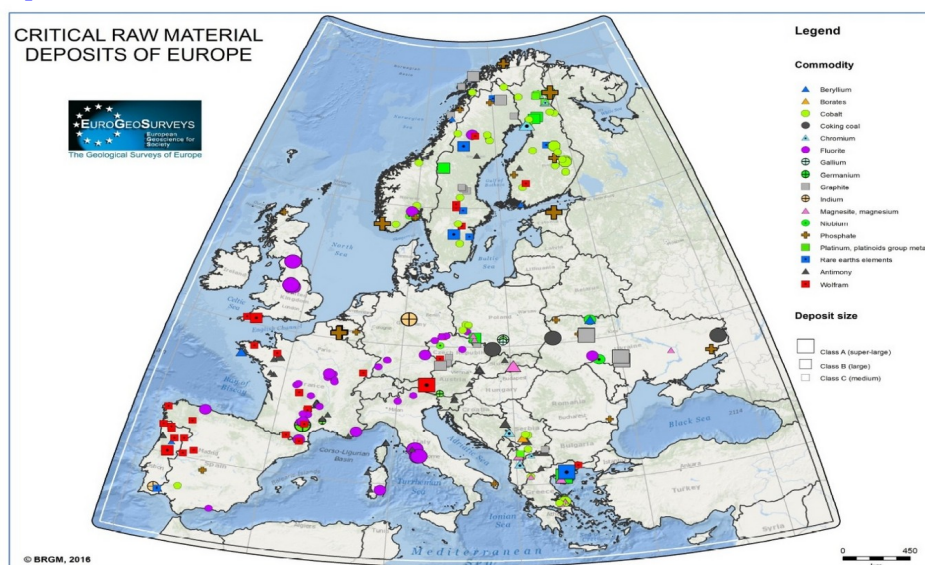
ύλες για την καλή λειτουργία της οικονομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Παρόλα αυτά, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις εισαγωγές από τρίτες χώρες στρατηγικά σημαντικών μετάλλων, τα οποία θεωρούνται κρίσιμα λόγω της οικονομικής τους αξίας, των υψηλών κινδύνων προσφοράς που επηρεάζονται από τις στρεβλώσεις της αγοράς και της συνεχούς μείωσης της διαθεσιμότητάς τους. Έτσι, μια ομάδα εμπειρογνομόνων υπό την αιγίδα της Ευρωπαϊκής Επιτροπής δημοσίευσε το 2010, έναν κατάλογο 14 μεταλλικών πρώτων υλών που θεωρούνται «κρίσιμες» για τη μελλοντική αειφόρο ανάπτυξη της ΕΕ: αντιμόνιο, βηρύλλιο, κοβάλτιο, φθόριο, γάλλιο, γερμάνιο, γραφίτης, ίνδιο, μαγνήσιο, νιόβιο, μέταλλα της ομάδας πλατίνας, σπάνιες γαίες, ταντάλιο και βολφράμιο. Λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεών τους στον φλοιό της γης, τα κρίσιμα μέταλλα παράγονται ως υποπροϊόντα άλλων μετάλλων που εξορύσσονται (https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en)

Αντίστοιχα και στις ΗΠΑ, το 2008 μια επιτροπή γεωλόγων και οικονομολόγων από διάφορους κρατικούς φορείς και πανεπιστήμια δημοσίευσαν μια έκθεση αξιολόγησης για την κατάσταση της προσφοράς για διάφορα μέταλλα και προϊόντα ορυκτών. Η επιτροπή όρισε ως δείκτη κρισιμότητας ο οποίος απορρέει από την σπουδαιότητα του προϊόντος σε μια βιομηχανική κοινωνία και στον βαθμό που η προσφορά του υπόκειται σε πιθανούς περιορισμούς. Η σπουδαιότητα εξαρτάται όχι τόσο από την ποσότητα που χρησιμοποιούνται αλλά περισσότερο στο εάν το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κρίσιμες εφαρμογές και στο εάν μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα υλικά. Το ρίσκο της προσφοράς εξαρτάται από παράγοντες όπως το εάν το προϊόν παράγεται τοπικά ή χρειάζεται η εισαγωγή του, η γεωγραφική τοποθεσία των πηγών και η πολιτική σταθερότητα της χώρας ή περιοχής (Arndt and Ganino 2012).

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχ. 2.0) από μια παρεμφερή εκτίμηση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής διακρίνεται πως το νικέλιο είναι πολύ σημαντικό στην βιομηχανία αλλά υπόκειται σε μικρό ρίσκο παροχής (επειδή αυτό το μέταλλο παράγεται σε πολλά μέρη του κόσμου). Οι σπάνιες γαίες και τα υπόλοιπα κρίσιμα μέταλλα στο πορτοκαλί κουτί χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές όπου είναι δύσκολο να αντικατασταθούν και παράγονται σε μικρό αριθμό σε όχι απαραίτητα εξαρτώμενες περιοχές, μεγαλώνοντας έτσι τον δείκτη της κρισιμότητάς τους. Ο κατάλογος των κρίσιμων μετάλλων διαφέρει από περιοχή σε περιοχή: οι κατάλογοι της Ευρώπης και των ΗΠΑ είναι σε γενικές γραμμές παρόμοιοι αλλά με της Κίνας διαφέρουν αρκετά (Arndt and Ganino 2012).



Σχήμα 2.0 Ο δείκτης κρισιμότητας για ορυκτά εμπορεύματα στην Ευρωπαϊκή Ένωση (<https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42883/attachments/1/translations/en/renditions/native>).



Σχήμα 2.1. Κρίσιμα μέταλλα στην Ευρώπη (EuroGeoSurveys, Bertrand et al. 2016)

3. ΓΑΛΛΙΟ, ΙΝΔΙΟ ΚΑΙ ΓΕΡΜΑΝΙΟ

Το γάλλιο (Ga), το ίνδιο (In) και το γερμάνιο (Ge) είναι τρία μέταλλα που έχουν γίνει όλο και πιο περιζήτητα τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην αυξανόμενη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας (high-tech) και πράσινης τεχνολογίας (green-tech), όπως smartphone (Ga, In), οπτοηλεκτρονική (Ge, Ga, In), οπτικές ίνες (Ge) και ηλιακά κύτταρα (Ge, Ga, In), (Sahlström et al. 2017). Λόγω της

αυξανόμενης οικονομικής σημασίας τους συνδυαστικά με τους τρέχοντες κινδύνους για την ασφάλεια του εφοδιασμού, τα Ga, In και Ge ταξινομούνται συνήθως στην ομάδα των κρίσιμων μετάλλων. Αυτά τα στοιχεία μπορούν να συγκεντρωθούν σε μια ποικιλία υδροθερμικών κοιτασμάτων μεταλλεύματος όπως ηφαιστειακά φιλοξενούμενα θειούχα κοιτάσματα (VHMS), κοιτάσματα τύπου Mississippi Valley (MVT) κ.ά. Παρόλο που τα Ga, In και Ge μπορούν να σχηματίσουν τα δικά τους ανεξάρτητα ορυκτά, μπορεί επίσης να ενσωματώνονται σαν ιχνοστοιχεία σε διάφορα ορυκτά. Δεν υπάρχουν υδροθερμικά κοιτάσματα μεταλλεύματος που εξορύσσονται κυρίως για αυτά τα στοιχεία. Αντιθέτως, η ανάκτηση των Ga, In και Ge γίνεται κατά την επεξεργασία μεταλλευμάτων σφαλερίτη. Ο εμπλουτισμός των Ge και Ga στον σφαλερίτη ευνοείται γενικά σε χαμηλής θερμοκρασίας κοιτάσματα που δεν σχετίζονται απαραίτητα με το μαγματικό ρευστό (π.χ. κοιτάσματα MVT), ενώ το In από την άλλη πλευρά συνδέεται στενά με μαγματικά-υδροθερμικά συστήματα σχετικά υψηλής θερμοκρασίας (σχετίζεται συχνά με πλουτωνικές διεισδύσεις όξινων πυριγενών), (Sahlström et al. 2017). Παρακάτω θα αναλυθούν τα γενικά δεδομένα για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά.

3.1. Γάλλιο

Η ύπαρξη του γαλλίου είχε προβλεφθεί από τον Dmitri Mendeleev το 1871 ως μέρος της ανάπτυξης του Περιοδικού Πίνακα των στοιχείων, αλλά στην πραγματικότητα ανακαλύφθηκε το 1875 από τον Paul Émile Lecoq de Boisbaudran (Butcher and Brown 1988). Ως πατριώτης Γάλλος, κατονόμασε το νέο στοιχείο «gallia» σύμφωνα με τη λατινική ονομασία για τη Γαλλία. Ως καθαρό μέταλλο, το γάλλιο είναι ασημί-λευκό στην εμφάνιση. Είναι ένα σχετικά μαλακό μέταλλο, με χαμηλό σημείο τήξης αλλά συγκριτικά υψηλό σημείο βρασμού. Ο συνδυασμός του με χαμηλή ατμοσφαιρική πίεση, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, του προσδίδει το πιο μεγάλο εύρος σαν ρευστό από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο. Σε ρευστή φάση, θα διαπεράσει το γυαλί και το δέρμα, και θα μολύνει εύκολα άλλα μέταλλα με διάχυση μέσα από τις δικτυωτές δομές τους, καθιστώντας το πιο δύσκολο στην διαχείριση από πολλά άλλα στοιχεία. Όταν στερεοποιείται από ένα ρευστό, το γάλλιο θα επεκτείνεται και επομένως δεν πρέπει να αποθηκευτεί σε ένα περιορισμένο δοχείο καθώς αυτό θα σπάσει. Σαν στερεό, θα έχει κογχώδη θραυσμό σαν γυαλί. Είναι μαγνητικό και καλός αγωγός τόσο του ηλεκτρισμού όσο και της θερμότητας. Επιδεικνύει μια αξιοσημείωτη ανισοτροπία στην ηλεκτρική ειδική αντίσταση εξαρτώμενη από τον προσανατολισμό των κρυστάλλων μέσα στη δομή του. Όσον αφορά τα γεωχημικά στοιχεία του το γάλλιο έχει μέση αφθονία φλοιού 19 ppm, η οποία είναι μεγαλύτερη από πολλά γνωστά μέταλλα, όπως

για παράδειγμα ο μόλυβδος (10 ppm) ή ο κασσίτερος (2 ppm). Ωστόσο, δεν εμφανίζεται στη φύση ως ένα αυτοφύες μέταλλο αλλά αντικαθιστά άλλα στοιχεία σε ορισμένα ορυκτά, αν και συνήθως σε πολύ μικρές ποσότητες (Butcher and Brown 1988).

Γενικά εξορύσσεται ως υποπροϊόν παραγωγής αλουμινίου ή ψευδαργύρου γιατί σπάνια, έως ποτέ, βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες από μόνο του για να καταστεί δυνατή η οικονομική εξαγωγή του (Butcher and Brown 1988). Υπάρχουν μερικά ορυκτά στα οποία σχηματίζεται το γάλλιο σε σημαντικό μέρος. Το κύριο ορυκτό που φέρει γάλλιο είναι ο γαλλίτης (CuGaS_2) που είναι παρόμοιος με το ορυκτό θειούχου χαλκού γνωστό ως χαλκοπυρίτη (CuFeS_2), αλλά με το γάλλιο να υποκαθιστά τον σίδηρο στην κρυσταλλική δομή. Γαλλίτης είναι γνωστό ότι εμφανίζεται στο Lubumbashi στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό και στο Tsumeb στη Ναμίμπια (Roskill 2011), αν και σε ποσότητες μη οικονομικά βιώσιμες. Άλλα ορυκτά που περιέχουν γάλλιο έχουν εντοπιστεί, κυρίως στο Tsumeb στη Ναμίμπια αλλά παραμένουν όλα σχετικά σπάνια (Geier and Ottemann 1970, Scott 1971, Jambor et al. 1996). Το γάλλιο πιο συχνά βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο στον βωξίτη (το κύριο μέταλλευμα αλουμινίου) και στον σφαλερίτη (μέταλλευμα ψευδαργύρου).

Πίνακας 3.1. Ιδιότητες του Γάλλιου (Butcher and Brown 1988)

Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα
Σύμβολο	Ga	
Ατομικός Αριθμός	31	
Ατομικό Βάρος	69.72	
Πυκνότητα(25°C)	5905	kg/m ³
Σημείο ζέσεως	30	°C
Σημείο βρασμού	2204	°C
Σκληρότητα(Mohs)	1.5	
Ηλεκτρική Αντίσταση(25°C)	περίπου 14.00	μΩ m
Θερμική αγωγιμότητα	29	W/(m °C)

3.2. Ίνδιο

Το ίνδιο ανακαλύφθηκε το 1863 από δύο Γερμανούς χημικούς, Ferdinand Reich και Hieronymous Theodor Richter, οι οποίοι δοκίμαζαν μεταλλεύματα ψευδαργύρου από τα μεταλλεία γύρω από το Φράιμπεργκ της Σαξονίας (Γερμανία), (Schwarz-Schampera 2014). Το ονόμασαν «ίνδιο» από το λουλακί μπλε χρώμα που φαίνεται στο φάσμα του. Το 1924, το ίνδιο ανακαλύφθηκε πως έχει την πολύτιμη ικανότητα σταθεροποίησης μη σιδηρούχων

μετάλλων, που ήταν η πρώτη σημαντική χρήση του στοιχείου (Schwarz-Schampera 2014). Ωστόσο, οι πρώτες εφαρμογές του ήταν λίγες, με την πιο σημαντική να είναι στην εκπομπή διόδους φωτός και στην επίστρωση ρουλεμάν σε κινητήρες υψηλής ταχύτητας όπως κινητήρες αεροσκαφών. Ημιαγωγοί που περιέχουν ίνδιο έγιναν σημαντικοί από τη δεκαετία του 1950 και μετά, ενώ η ευρεία χρήση ινδίου σε ράβδους πυρηνικού ελέγχου αύξησαν τη ζήτηση κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970 (Schwarz-Schampera 2014). Από το 1992 η κύρια εφαρμογή του είχε τη μορφή οξειδίου ινδίου-κασσίτερου (ITO) σε οθόνες υγρών κρυστάλλων. Αυτή η χρήση του κυριαρχεί πλέον στην αγορά και αντιπροσωπεύει περισσότερη από την ήμισυ συνολική κατανάλωση ινδίου (Schwarz Schampera 2014).

Είναι ένα μαλακό, λαμπερό, ασημί-λευκό μέταλλο, με τετραγωνική κρυσταλλική δομή, ενώ ακόμα είναι πολύ εύπλαστο και όλκιμο και διατηρεί αυτές τις ιδιότητες σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που πλησιάζουν το απόλυτο μηδέν, καθιστώντας το ιδανικό για κρυογονικές εφαρμογές και εφαρμογές κενού (Schwarz-Schampera 2014). Το ίνδιο δεν δέχεται αύξηση της σκληρότητάς του, αντέχει σημαντική παραμόρφωση μέσω συμπίεσης και συγκολλάται εύκολα με ψυχρή συγκόλληση (Schwarz-Schampera 2014). Σαν μέταλλο δεν οξειδώνεται από τον αέρα στις συνηθισμένες θερμοκρασίες, αλλά καίγεται σε τριοξείδιο ($\text{In}(\text{III})$) σε υψηλές θερμοκρασίες (Schwarz-Schampera 2014). Σε θέρμανση, αντιδρά άμεσα με μεταλλοειδή (αρσενικό, αντιμόνιο, σελήνιο, τελλούριο) και με αλογόνα, θείο και φώσφορο. Διαλύεται σε ορυκτά οξέα και αμαλγαμικά με υδράργυρο αλλά δεν επηρεάζεται από αλκάλια, βραστό νερό και τα περισσότερα βιολογικά οξέα. Η χημεία του τρισθενούς ινδίου χαρακτηρίζεται από ομοιοπολικό δεσμό. Το ίνδιο συχνά χρησιμοποιείται για επικαλύψεις γυαλιού, ως μέταλλο σχηματίζει μια επιφάνεια καθρέφτη με ανακλαστικές ιδιότητες ίσες με αυτές του αργύρου και με μεγαλύτερη αντίσταση αποσάθρωσης, ή σε κράματα για να σχηματιστούν διαφανής και αγωγίμες επιστρώσεις. Σαν στοιχείο, είναι ένα μεταβατικό μέταλλο της Ομάδας 13 του Περιοδικού Πίνακα που εμπίπτει μεταξύ γαλλίου και θάλλιου (Schwarz-Schampera 2014).

Οι γεωχημικές ιδιότητες του είναι τέτοιες που τείνει να εμφανίζεται στη φύση με βασικά μέταλλα της ομάδας 11 (Cu, Ag), 12 (Zn, Cd), 14 (Sn, Pb) και 15 (Bi) του Περιοδικού Πίνακα (Schwarz-Schampera 2014). Έχει δύο κύριες καταστάσεις οξείδωσης, +3 (III) και +1 (I). Το φυσικό ίνδιο αποτελείται από δύο ισότοπα, ^{113}In (4.3% του συνόλου) και ^{115}In (95,7% του συνόλου). Όσον αφορά την αφθονία του στον φλοιό της Γης, ο ηπειρωτικός φλοιός εκτιμάται ότι περιέχει περίπου 0,05 - 0,072 ppm In στο ωκεάνιο φλοιό, (περίπου ίδιο με τον άργυρο). Επίσης, είναι ένα εξαιρετικά πτητικό χαλκόφιλο στοιχείο το οποίο συμπεριφέρεται με μέτριο έως πολύ ασυμβίβαστο τρόπο κατά την τήξη του μανδύα. Η αφθονία του ινδίου

στους μετεωρίτες είναι 0,08 ppm για τον χονδρίτη (CI), ενώ το θαλασσινό νερό περιέχει 0,2-0,7 ppb In (Schwarz-Schampera 2014).

Ορυκτολογικά, το ίνδιο εμφανίζεται σπάνια στα φυσικά συστήματα. Έχουν οριστεί δώδεκα ορυκτές φάσεις ινδίου (Schwarz-Schampera 2014). Ο ροκεσίτης (Roquesite) είναι το πιο σημαντικό ορυκτό ινδίου που αντιπροσωπεύει ένα στοιχείο-δείκτη σε κύρια ορυκτά που σχηματίζουν μεταλλεύματα όπως ο βορνίτης, χαλκοπυρίτης και σφαλερίτης (Schwarz-Schampera 2014). Συχνότερα, το ίνδιο υποκαθιστά στοιχεία με παρόμοιες ιοντικές ακτίνες, ειδικά αυτές που έχουν τετραεδρικό συντονισμό σε σχέση με το κύριο ιόν μετάλλου, σε θειούχα βασικά μέταλλα. Υψηλές συγκεντρώσεις ινδίου εμφανίζονται συνήθως σε σφαλερίτη, χαλκοπυρίτη, σταννίτη, θειοάλατα κασσίτερου, τενναντίτη και κασσιτερίτη. Η ενσωμάτωση του ινδίου και ο σχηματισμός των σουλφιδίων που φέρουν ίνδιο μπορεί να συμβεί με: (i) διαδοχική αντικατάσταση και/ή συζευγμένη υποκατάσταση σιδήρου, χαλκού, κασσίτερου και αρσενικού που σχηματίζουν ισόμορφη σειρά παράμειξης, (ii) η ενσωμάτωση στο πλέγμα των τετραεδρικά συντονισμένων σουλφιδίων, και (iii) ο σχηματισμός υπομικροσκοπικών εγκλεισμάτων ορυκτών ινδίου (π.χ. ροκεσίτης, ινδίτης) σε σουλφίδια ή κασσιτερίτη (Schwarz-Schampera 2014).

Ο σφαλερίτης είναι το πιο σημαντικό ορυκτό που φέρει ίνδιο και η πηγή του περισσότερου ινδίου που εξορύσσεται αυτή την στιγμή (Schwarz-Schampera 2014). Οι υψηλές συγκεντρώσεις του στον σφαλερίτη συνδέονται με την ανεβασμένη περιεκτικότητα σε χαλκό λόγω του σχηματισμού ενός ασυνεχούς δυαδικού στερεού διαλύματος CuInS_2 (roquesite) που σχηματίζει μέλη ισόμορφης σειράς παράμειξης $[\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{S}_2]$. Η απόθεση ινδίου μαζί με χαλκό, ψευδάργυρο και σίδηρο στον χαλκοπυρίτη είναι υπεύθυνη για την ανυψωμένη τιμή συγκέντρωσης σε μεταλλεύματα χαλκού. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ινδίου εμφανίζονται συνήθως στους πλούσιους σε χαλκοπυρίτη-υψηλής θερμοκρασίας πυρήνες ή στην βάση των επιμέρους καταθέσεων. Η ορυκτολογία των ινδιοφόρων κοιτασμάτων χαρακτηρίζεται με πολύπλοκες συμφύσεις και αντικατάσταση υφών που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις από μέταλλα όπως ο κασσίτερος, χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος, άργυρος, βισμούθιο, σελήνιο και αρσενικό (Schwarz-Schampera 2014).

Πίνακας 3.2. Ιδιότητες του Ινδίου (Schwarz-Schampera 2014)

Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα
Σύμβολο	In	
Ατομικός Αριθμός	49	
Ατομικό Βάρος	114.82	
Πυκνότητα(25°C)	7290	kg/m ³
Σκληρότητα(Mohs)	1.5	
Σημείο ζέσεως	157	°C
Σημείο βρασμού	2072	°C
Ειδική θερμική χωριτικότητα(25°C)	0.23	J/(g °C)
Ηλεκτρική αντίσταση(25°C)	0.08	μΩ m
Θερμική αγωγιμότητα	82	W/(m °C)

3.3. Γερμάνιο

Το γερμάνιο (Ge, ατομικός αριθμός 32) είναι ένα χημικό στοιχείο στην Ομάδα 14 του Περιοδικού Πίνακα (Melcher and Buchholz 1988). Η ύπαρξη ενός στοιχείου (προσωρινά γνωστό ως «Ekasilicon») με ιδιότητες ενδιάμεσες μεταξύ του μεταλλικού κασσίτερου και του μη μεταλλικού πυριτίου είχαν προβλεφθεί από τον Ρώσο χημικό D.I. Mendeleev το 1871 λόγω της συστηματικής φύσης του Περιοδικού Πίνακα των στοιχείων. Ωστόσο, ο Γερμανός χημικός Clemens Winkler ήταν αυτός που το εντόπισε για πρώτη φορά το 1886 ως συστατικό του ορυκτού αργυροδίτη (Ag_8GeS_6) σε μεταλλεύματα αργύρου από το μεταλλείο Himmelsfürst κοντά στο Φράιμπεργκ της Γερμανίας. Τυπικά, το γερμάνιο ανακτάται ως υποπροϊόν από μεταλλεύματα ψευδαργύρου, χαλκού και λιγνίτη (Melcher and Buchholz 1988).

Το γερμάνιο είναι ένα γκριζόλευκο, εύθραυστο ημιμέταλλο (μεταλλοειδές) που έχει λαμπερή λάμψη (Melcher and Buchholz 1988). Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες είναι αυτές ενός ημιαγωγού, δηλαδή μεταξύ ενός μετάλλου και ενός μονωτή, που κάνει το γερμάνιο δυνητικά χρήσιμο για πολλές τεχνικές εφαρμογές. Οι καταστάσεις οξείδωσης του γερμάνιου είναι +2 και +4, με έντονη τάση προς την τετραδύναμη. Το γερμάνιο έχει πέντε φυσικά ισότοπα, ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge και ^{76}Ge , με το τελευταίο να είναι ελαφρώς ραδιενεργό και να αποσυντίθεται με χρόνο ημιζωής $1,78 \times 10^{21}$ έτη. Το ^{74}Ge είναι το πιο κοινό ισότοπο, που έχει φυσική αφθονία περίπου 36%. Όταν «βομβαρδίζεται» με σωματίδια A, το ^{72}Ge θα δημιουργήσει το σταθερό ^{77}Se , απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας κατά τη διάρκεια. Γι' αυτό τον λόγο και χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ραδόνιο για πυρηνικές μπαταρίες (Melcher and Buchholz 1988).

Το γερμάνιο είναι ένα μη τοξικό στοιχείο, εκτός από μερικές ενώσεις. Διαλυμένο στο πόσιμο νερό στο εύρος των ppm μπορεί να προκαλέσει χρόνιες ασθένειες (Gerber and Leonhard 1997). Σχετικά με την κατανομή και αφθονία του στην Γη, το γερμάνιο είναι ένα σπάνιο στοιχείο στα πετρώματα. Ωστόσο, υπάρχει σε ίχνη στους περισσότερους τύπους πετρωμάτων λόγω του σιδηρόφιλου, λιθόφιλου, χαλκοφίλου και οργανικού χαρακτήρα του. Η αφθονία του φλοιού υπολογίζεται σε 1,5 ppm για τον ωκεάνιο φλοιό και 1,6 ppm για τον ηπειρωτικό φλοιό (Taylor and McLennan 1985). Η μέση περιεκτικότητα της Γης σε γερμάνιο είναι 13,8 ppm, με 37 ppm στον πυρήνα και 1,1 ppm στον μανδύα (Dasch 1996). Ο υψηλότερος εμπλουτισμός σε κοινούς τύπους πετρωμάτων είναι σε αργίλους βαθέων υδάτων με μέσο όρο 2 ppm γερμάνιο. Οι λιγνίτες και οι τέφρες περιέχουν κατά μέσο όρο 2,2 και 15 ppm, αντίστοιχα (Ketris and Yudovich 2009). Σημαντικές συγκεντρώσεις του μπορεί να βρεθούν σε χαλκού-ψευδάργυρου-σίδηρου-αργύρου σουλφίδια και θειοάλατα, καθώς και σε συνδυασμό με οργανική ύλη, π.χ. σε μερικούς γαιάνθρακες που βρέθηκαν στην Ρωσική Άπω Ανατολή και στην Κίνα. Οι συγκεντρώσεις του στα νερά κυμαίνονται από 0,06 ppm (νερά ποταμού) έως 100 ppm στα ιαματικά νερά (Melcher and Buchholz 1988).

Σχετικά με την ορυκτολογία του, το γερμάνιο δεν υπάρχει ως αυτοφύες στοιχείο στην φύση (Melcher and Buchholz 1988). Είναι γνωστά περίπου 30 ορυκτά που να περιέχουν γερμάνιο με τιμές που να κυμαίνονται έως και 70% στον αργουτίτη (GeO_2). Πολλά είναι σουλφίδια, κάτι που υποστηρίζει και ο ισχυρός χαλκόφιλος χαρακτήρας του γερμανίου. Υπάρχουν τέσσερα ορυκτά του γερμανίου εγκεκριμένα από την Διεθνή Ορυκτολογική Εταιρεία (IMA) μαζί με επιπλέον, ορισμένα οξείδια, υδροξείδια, θειικά και πυριτικά του. Τα πιο συνηθισμένα είναι ο αργυρόδιτης, ο κανφιλντίτης, ο βριαρτίτης, ο ρενιερίτης και ο γερμανίτης, αν και έχουν αναφερθεί μόνο από περιορισμένο αριθμό (<50) εμφανίσεων (Melcher and Buchholz 1988).

Άλλες φάσεις είναι σπάνιες, ή ακόμα και μοναδικές σε ένα κοίτασμα. Στο Κιπούσι στην Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (ΛΔΚ) εμφανίζεται τοπικά ο τύπος του ρενιερίτη και του βριαρτίτη, και στο Tsumeb στη Ναμίμπια 13 σπάνια γερμανιοφόρα είδη. Το μεταλλείο του Polkownice στο Kupferschiefer της Πολωνίας είναι το μέρος που εμφανίζεται τοπικά ο τύπος του μορζεβισίτη ($\text{Pb}_3\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$) και πολκοβισίτης ($(\text{Fe,Pb})_3(\text{Ge,Fe})_{1-x}\text{S}_4$), ενώ ο βαρκιλίτης ($\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$) περιγράφηκε για πρώτη φορά στο Fuentes Villanas μεταλλείο Li-Sn στην Ισπανία (Melcher and Buchholz 1988).

Το γερμάνιο είναι ένα υποκατάστατο στοιχείο σε πολλές θειούχες δομές, και κυρίως σε κοινά ορυκτά όπως τα σουλφίδια ψευδαργύρου (έως 3000 ppm σε σφαλερίτη και βουρτσίτη) και σουλφίδια χαλκού π.χ. εναργίτη, τενναντίτη, βορνίτη και χαλκοπυρίτη (Bernstein 1985,

Höll et al. 2007, Cook et al. 2009). Αυξημένες συγκεντρώσεις έχουν επίσης καταγραφεί από βιλλεμίτη (ZnSiO_4 έως 4000 ppm), κασσιτερίτη (έως 3000 ppm), αιματίτη (έως 7000 ppm) και γκαϊτίτη (έως 5310 ppm) (Bernstein 1985). Τα πυριτικά μπορεί να φιλοξενήσουν το γερμάνιο λόγω στην ομοιότητα της ιοντικής ακτίνας και σθένους που έχουν. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν είναι 700 ppm σε τοπάζιο από πηγματιτικό κοίτασμα. Τέλος, ο χαλαζίας μπορεί να περιέχει έως και μερικά ppm γερμάνιο.

Πίνακας 3.3. Ιδιότητες του Γερμάνιου (Melcher and Buchholz 1988)

Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα
Σύμβολο	Ge	
Ατομικός Αριθμός	32	
Ατομικό Βάρος	72.63	
Πυκνότητα(25°C)	5323	kg/m ³
Σημείο ζέσεως	938	°C
Σημείο βρασμού	2820	°C
Κρυσταλλικό σύστημα	κυβικό, διαμάντι	
Σκληρότητα(Mohs)	6.0	
Ειδική θερμική χωριτικότητα(25°C)	0.32	J/(g °C)

4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

Οι εφαρμογές και χρήσεις του Γαλλίου (Ga), Ινδίου (In) και Γερμάνιου (Ge) βρίσκουν ανταπόκριση σε διάφορες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας (high-tech) και πράσινης τεχνολογίας (green-tech) που θα αναλυθούν αναλυτικά παρακάτω.

4.1. Εφαρμογές και χρήσεις του Γαλλίου (Ga)

Το γάλλιο χρησιμοποιείται σε πολλές διαφορετικές μορφές. Οι πιο συνηθισμένες είναι σαν μέταλλο, αντιμονίδιο, αρσενίδιο, χημικό προϊόν, νιτρίδιο και φωσφίδιο (Butcher and Brown 1988).

Μέταλλο Γαλλίου (Ga)

Αρχικά, ως καθαρό μέταλλο, ή ως κράμα με άλλα μέταλλα, το γάλλιο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές όπως:

- Ευτηκτικά κράματα: κράμα με κάποιο ή με όλα από τα ίνδιο, σελήνιο και ψευδάργυρο, το γάλλιο, με το χαμηλό σημείο τήξης του, χρησιμοποιείται σε συσκευές που κυμαίνονται από ενώσεις υγρών και διακόπτες βαρέως ρεύματος, έως διακόπτες και πιεσόμετρα.
- Μαγνήτες: η αποτελεσματικότητα των μαγνητών νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου (NeFeB) αυξάνεται μέσω της προσθήκης μικρής ποσότητας γαλλίου. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα δεν είναι ο πρωταρχικός λόγος για τη χρήση του σε μαγνήτες NeFeB. Στην πραγματικότητα, το γάλλιο βοηθά στην αύξηση της ρευστότητας του κράματος κατά την διαδικασία της παραγωγής. Δρα ως ένα «λιωμένο» λιπαντικό για την θερμή διαδικασία της διαμόρφωσης.
- Επιταξία μοριακής δέσμης: το γάλλιο σαν μέταλλο, σε καθαρότητες 7N και μερικές φορές παραπάνω, χρησιμοποιείται στη διαδικασία MBE για την ανάπτυξη επιταξιακών στρωμάτων του μετάλλου στην παραγωγή ημιαγωγών.
- Pits πυρηνικών όπλων: ως κράμα μαζί με το πλουτόνιο χρησιμοποιήθηκε στα pits των πρώτων πυρηνικών όπλων.
- Θερμόμετρα: ως κράμα μαζί με ίνδιο και κασσίτερο. Για παράδειγμα, το «Galinstan» γάλλιο παρέχει ένα μη τοξικό υποκατάστατο του υδραργύρου στα θερμόμετρα.
- Εναπόθεση λεπτής μεμβράνης: μεταλλικό γάλλιο, με καθαρότητα 4N, χρησιμοποιείται συχνά ως το μητρικό υλικό για λεπτές μεμβράνες. Για παράδειγμα, με θερμική εξάτμιση στην κατασκευή ηλιακών κυψελών.

Αντιμονίδιο του γαλλίου (GaSb)

Όπως το αρσενίδιο του γαλλίου, έτσι και το αντιμονίδιο του γαλλίου (GaSb) είναι μια ημιαγώγιμη ένωση (Dutta et al.1997). Χρησιμοποιείται τόσο σε ηλεκτρονικές όσο και σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, και ειδικότερα σε αυτές που λειτουργούν στο υπέρυθρο φως. Μερικές από τις πιο σημαντικές και ενδιαφέρουσες είναι:

- Εμπρόσθιου προσανατολισμού συστήματα υπέρυθρων (FLIR) για νυχτερινή πλοήγηση.
- LEDs.
- Συστήματα καθοδήγησης εκτοξευμένων πυραύλων.
- Θερμική απεικόνιση
- Ηλεκτρονικά κυκλώματα υψηλής ταχύτητας (Bennett et al. 2005).

Αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs)

Επί του παρόντος, η μεγαλύτερη κατανάλωση γαλλίου βρίσκεται σε σύνθετους ημιαγωγούς αρσενιδίου του γαλλίου (GaAs). Οι σύνθετοι ημιαγωγοί, σε συγκεκριμένους ημιαγωγούς GaAs, μπορούν να παρέχουν μια σειρά από πλεονεκτήματα έναντι άλλων υλικών ημιαγωγών, όπως για παράδειγμα του πυριτίου. Σε ICs (integrated circuits- ολοκληρωμένα κυκλώματα ή τσιπ) για παράδειγμα, το GaAs είναι σημαντικά πιο αποτελεσματικό ως υπόστρωμα από το πυρίτιο. Επίσης, όχι μόνο είναι πιο γρήγορο από το πυρίτιο (τα ηλεκτρόνια στα GaAs ταξιδεύουν ταχύτερα απ' ότι κάνουν στο πυρίτιο), αλλά μπορεί επίσης να λειτουργήσει σε ένα πολύ μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών. Τα καθαρά υποστρώματα GaAs έχουν επίσης το σπουδαίο πλεονέκτημα ότι είναι ημιμονωτικά, ενώ τα υποστρώματα πυριτίου είναι ημιαγώγιμα. Αυτό είναι κομβικής σημασίας καθώς επιτρέπει την ενσωμάτωση πολλών διαφορετικών συσκευών σε ένα μόνο υπόστρωμα. Επιπλέον, σε αντίθεση με ημιαγωγούς με βάση το πυρίτιο, οι GaAs ημιαγωγοί λειτουργούν με υψηλότερες τάσεις εκκένωσης (breakdown voltages) και παράγουν λιγότερο θόρυβο σε συχνότητες υψηλότερες από 250 megahertz. Μερικές από τις πιο σημαντικές χρήσεις του GaAs είναι σε :

- Κινητά τηλέφωνα: Ίσως τα πιο σημαντικά ICs σε ένα κινητό τηλέφωνο είναι οι ενισχυτές ισχύος (PAs). Οι PAs σε ένα κινητό τηλέφωνο, είναι τα ζωτικά στοιχεία που ενισχύουν το σήμα, τόσο σε φωνή όσο και σε δεδομένα, στο κατάλληλο επίπεδο ισχύος έτσι ώστε να μεταδοθούν πίσω στον σταθμό βάσης του δικτύου. Όσο πιο προχωρημένη είναι η γενιά που χρησιμοποιείται από το κινητό, τόσο περισσότερα PA

χρειάζεται. Ενώ οι συσκευές 2G περιέχουν ένα μόνο PA, οι 3G συσκευές μπορούν να περιέχουν έως και πέντε PA. Σήμερα, η συντριπτική πλειοψηφία των PA στα κινητά τηλέφωνα κατασκευάζεται χρησιμοποιώντας GaAs ενώ ακόμα χρησιμοποιείται και στις μονάδες του διακόπτη και φίλτρου.

- Στρατιωτικές εφαρμογές: Το GaAs χρησιμοποιείται σε πολλές διαφορετικές στρατιωτικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στις επικοινωνίες, νυχτερινή όραση, ραντάρ και δορυφόρους. Στις επικοινωνίες, το GaAs χρησιμοποιείται σε ένα πλήθος διαφορετικών πλαισίων. Στις οπτικές ίνες, χρησιμοποιούνται εξαρτήματα GaAs, για παράδειγμα αισθητήρες, για να διευκολυνθούν οι ολοένα και πιο υψηλές ταχύτητες που απαιτούνται στις επικοινωνίες δεδομένων μέσω οπτικών ινών. Στις στρατιωτικές ασύρματες επικοινωνίες, το GaAs χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων και σε σημείο προς σημείο ραδιόφωνα, ασύρματα δίκτυα και επικοινωνίες. Συσκευές επικοινωνίας που χρησιμοποιούν GaAs, συνήθως χρησιμοποιούν τον ημιαγωγό με έναν ή δύο διαφορετικούς τρόπους. Στον πρώτο, το GaAs χρησιμοποιείται ηλεκτρονικά σε μια συσκευή που τόσο η είσοδος όσο και η έξοδος είναι ηλεκτρικές, για παράδειγμα, σε ένα τρανζίστορ εφέ πεδίου (FET) ή ένα αναλογικό IC, επίσης γνωστό ως MMIC (μονολιθικό ολοκληρωμένο κύκλωμα μικροκυμάτων), που λειτουργεί ως ένας ενισχυτής, φίλτρο, μετατροπέας φάσης, μετατροπέας συχνότητας ή μίξερ. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί GaAs οπτικοηλεκτρονικά σε μια συσκευή στην οποία η έξοδος ή η είσοδος είναι ελαφριά παρά ηλεκτρική, όπως για παράδειγμα ένα οπτοηλεκτρονικό IC. Στη σύγχρονη τεχνολογία νυχτερινής όρασης, ο ημιαγωγός χρησιμοποιείται ειδικά στον οπτοηλεκτρονικό τομέα. Για παράδειγμα, στα γυαλιά ενίσχυσης φωτός με τεχνολογία Generation (Gen) 3 (σε αντίθεση με την τεχνολογία θερμικής απεικόνισης), το GaAs χρησιμοποιείται για την επικάλυψη της φωτοκαθόδου (φωτοπολλαπλασιαστής) που μετατρέπει οποιοδήποτε διαθέσιμο φως στην απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για να ενεργοποιήσει την εικόνα που εμφανίζεται σε οθόνη φωσφόρου. Στην προκειμένη περίπτωση το GaAs μετατρέπει φωτόνια (φως) σε ηλεκτρόνια (ηλεκτρική ενέργεια) έτσι ώστε ο χρήστης να δει φωτόνια (φως) που εκπέμπονται από την οθόνη φωσφόρου. Τα στρατιωτικά ραντάρ που χρησιμοποιούν GaAs MMICs ποικίλλουν σε σχήμα και τύπο, και έχουν πολλούς σκοπούς, συμπεριλαμβανομένων (Fisher and Bahl 1995): αεροάμυνας, μέτρηση υψόμετρου, καθοδήγηση (συστήματα Doppler), χαρτογράφηση (με συνθετικό διάφραγμα), άμυνα πυραύλων, παρακολούθηση στο πεδίο της μάχης και εξ' αποστάσεως και παρακολούθησης του καιρού. Τέλος, όπως και με τα ραντάρ, οι

στρατιωτικοί δορυφόροι εξυπηρετούν μια σειρά σκοπών, κυρίως στην επιτήρηση, χαρτογράφηση, πλοήγηση και επικοινωνίες. Όλοι οι δορυφόροι χρειάζονται ρεύμα και αυτό μπορεί άνετα να παρέχεται από ηλιακές κυψέλες. Λόγω της ικανότητάς του να λειτουργεί σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών από το πυρίτιο, και στο γεγονός ότι έχει πολύ υψηλότερη σκληρότητα ακτινοβολίας, το GaAs είναι ιδανικό για χρήση σε ηλιακά κύτταρα που τροφοδοτούν στρατιωτικούς δορυφόρους. Τα βασισμένα σε GaAs ηλιακά κύτταρα είναι εξαιρετικά αποδοτικά (Savage 2011). Ωστόσο, ένα από τα κύρια μειονεκτήματά τους είναι το κόστος τους και ως εκ τούτου υπάρχει η έλλειψή τους στο γενικό εμπόριο εκτός από τις αεροδιαστημικές εφαρμογές και ιδιαίτερα τους δορυφόρους.

- Δίοδοι εκπομπής υπέρυθρων (Infrared Emitting Diodes-IREDs), δίοδοι λέιζερ (Laser Diodes-LDs) και δίοδοι εκπομπής λέιζερ (Laser Emitting Diodes-LEDs): Σε καθένα από τα IRED, LED και LD, χρησιμοποιείται GaAs στην οπτοηλεκτρονική φύση του, λόγω της ικανότητάς μετατροπής ηλεκτρικής εισόδου σε έξοδο με φως. Λειτουργώντας στο υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (σε μήκη κύματος μακρύτερα από αυτά του ορατού φωτός) τα IRED εκπέμπουν υπέρυθρη ακτινοβολία. Ως τεχνολογία ενεργοποίησης για οθόνες αφής ή οθόνες πολλαπλής αφής, τα IRED βρίσκονται σε οτιδήποτε από υπολογιστές και οθόνες tablet, έως και σε τερματικά αυτοεξυπηρέτησης, ATM και συσκευές έξυπνων τηλεφώνων. Τα LD είναι ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός τρόπος για την μετατροπή ηλεκτρικών σημάτων σε οπτικά σήματα. Εκτός από τις κύριες χρήσεις τους στα οπτικά αποθήκευσης και επικοινωνιών, χρησιμοποιούνται ως σαρωτές ράβδων, επεξεργαστές υλικών και αισθητήρες. Ενώ το GaAs στα LED δεν χρησιμοποιείται ούτε ως υπόστρωμα αλλά ούτε ως «βαφή» για να βγάλει πολλά χρώματα, αυτά που εκπέμπει είναι διακριτικά. Το GaAs μόνο του ή σε συνδυασμό με αλουμίνιο ως γάλλιο-αρσενίδιο-αλουμίνιο (GaAlAs), μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολύ αποτελεσματικά στο υπέρυθρο (940-850 νανόμετρα). Στη συνέχεια, καθώς το μήκος κύματος μειώνεται, στα 660 νανόμετρα εκπέμπει το «υπερκόκκινο» (ultra-red). Τέλος, ακόμα πιο κάτω το γάλλιο-αρσενίδιο-φωσφίδιο (GaAsP) εκπέμπει «κόκκινο υψηλής απόδοσης» (635 νανόμετρα), «Πορτοκαλί» (605 νανόμετρα), και «Κίτρινο» (585 νανόμετρα).
- Ασύρματες επικοινωνίες: Εκτός από τη χρήση τους σε στρατιωτικές εφαρμογές, και κινητά τηλέφωνα, GaAs MMIC (με συσκευές σε κάθε εφαρμογή που να λειτουργεί σε συγκεκριμένο εύρος συχνότητας) χρησιμοποιούνται σε: ευρυζωνικές (υψηλής

ταχύτητας) δορυφορικές υπηρεσίες, ηλεκτρονικά συστήματα είσπραξης διόδων, παγκόσμια συστήματα εντοπισμού θέσης GPS, δορυφορική τηλεόραση, WiMAX και ασύρματο LAN (Wifi, Bluetooth κα.). Ακόμα, οι ηλεκτρονικές συσκευές που χρησιμοποιούν GaAs βρίσκονται επίσης σε εμπορικά ραντάρ, που κυμαίνονται σε μεγέθη από αυτά που χρησιμοποιούνται στον έλεγχο εναέριας κυκλοφορίας και στην παρακολούθηση του καιρού, σε αυτά που χρειάζονται στα έξυπνα cruise controls και προηγμένα συστήματα προειδοποίησης σύγκρουσης για αυτοκίνητα.

Χημικά προϊόντα γαλλίου

Όσον αφορά την χρήση του γαλλίου στην Παρασκευή χημικών προϊόντων, τα πιο σημαντικά που κατασκευάζονται εμπορικά είναι:

- Νιτρικό γάλλιο ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$): Αυτή η ένωση παράγεται χρησιμοποιώντας γάλλιο καθαρότητας 4N και χρησιμοποιείται σε δύο αρκετά διαφορετικούς τομείς. Ως μια φαρμακευτική χημική ουσία, το νιτρικό γάλλιο χρησιμοποιείται στη θεραπεία του συνδρόμου της νεφρικής οδού σε άλογα, και της αρθρίτιδας και υπερασβεστιαμίας (επικίνδυνα υψηλά επίπεδα ασβεστίου στο αίμα) στον άνθρωπο. Από την άλλη χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή καταλυτών για την πετροχημική βιομηχανία και στην παραγωγή στυρενίου.
- Τριχλωριούχο γάλλιο (GaCl_3): Συνήθως παράγεται με γάλλιο καθαρότητας 4-5N. Χρησιμοποιείται ως πρόδρομος στην παραγωγή οργανομεταλλικών ενώσεων γαλλίου, για παράδειγμα, τριμεθυλο- και τριαιθυλο-γάλλιο. Ως ένωση από μόνη της, μειώνει την παθητικοποίηση (όπου σχηματίζεται ένα στρώμα οξειδίου σε μια επιφάνεια) και επίσης βελτιώνει τη μεταφορά ιόντων. Εξαιτίας αυτών των δύο χαρακτηριστικών, το τριχλωριούχο γάλλιο χρησιμοποιείται ειδικότερα ως αποπολωτής καθόδου σε μπαταρίες θειονυλο-χλωριδιο-λιθίου.
- Τριοξείδιο του γαλλίου (Ga_2O_3): Το τριοξείδιο του γαλλίου χρησιμοποιείται στην παρασκευή κρυστάλλων λανγκασίτη (λανθανιο-πυριτικό γάλλιο) για επικοινωνίες, πιεζοηλεκτρικά και φωσφόρους LED και PDP.
- Τριαιθυλο-γάλλιο (TEGa , $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) και τριμεθυλογάλλιο (TMGa , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$): Αυτές οι δύο οργανομεταλλικές ενώσεις του γαλλίου χρησιμοποιούνται ως πρόδρομοι για την ανάπτυξη MOVPE των επιταξιακών στρωμάτων, αν και το τριμεθυλογάλλιο είναι το πιο συχνά χρησιμοποιημένο (SAFC 2011). Συγκεκριμένα, τριμεθυλογάλλιο

χρησιμοποιείται στην εναπόθεση του μετάλλου σε περιβάλλοντα λεπτής μεμβράνης, και ειδικά στην παραγωγή LED.

Νιτρίδιο του γαλλίου (GaN)

Ως ημιαγωγός, το νιτρίδιο του γαλλίου (GaN) έχει από τα τέλη του περασμένου αιώνα χρησιμοποιηθεί ευρέως τόσο σε LED όσο και σε LD. Ακόμα, είναι ιδανικό για χρήση σε ηλεκτρονικές συσκευές υψηλής συχνότητας και υψηλής ισχύος, ενώ μερικές από τις πιο ενδιαφέρουσες καινοτομίες στη χρήση του έχουν γίνει σε αυτές. Επίσης, χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο σε στρατιωτικά ραντάρ, δορυφορική τηλεόραση, αεροδιαστημικές εφαρμογές, δίκτυα κοινής ωφέλειας και ασύρματες εφαρμογές. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων που προσφέρει το GaN έναντι άλλων ημιαγωγών είναι: αντοχή, μεγαλύτερη αντίσταση ηλεκτρικής εκφόρτισης, μεγαλύτερες πυκνότητες ισχύος, μεγαλύτερη απόδοση προστιθέμενης ισχύος, μεγαλύτερη χωρητικότητα ρεύματος, υψηλότερες τάσεις λειτουργίας, εγγενώς υψηλότερη τάση διάσπασης, γραμμικότητα και μεγάλο εύρος ζώνης λειτουργίας. Παρά όλα αυτά τα πλεονεκτήματα, ένα χαρακτηριστικό του GaN δημιουργεί σημαντικά προβλήματα. Είναι δύσκολο να παραχθεί. Ενώ το GaAs αποτελείται από δύο μέταλλα, το GaN σχηματίζεται από ένα μέταλλο και ένα αέριο. Τα επιταξιακά στρώματα του GaN υπάρχουν χρησιμοποιώντας MBE και MOVPE σε μια ποικιλία από υποστρώματα, όπως για παράδειγμα, γυαλί, ζαφείρι (αλουμίνη), καρβίδιο του πυριτίου και το ίδιο το πυρίτιο. Ωστόσο, συνδυάζοντας τα δύο στοιχεία για την παραγωγή ογκώδους GaN ως υπόστρωμα έχει αποδειχθεί πολύ πιο δύσκολη διαδικασία. Προς το παρόν υπάρχουν τρεις κύριες εμπορικές τεχνολογίες για την παραγωγή ογκώδους GaN κρυστάλλου: αμμωνιοθερμική (ammonothermal), επιταξία φάσης υδρίδιου ατμού (Hydride Vapour Phase Epitaxy-HVPE) και με διάλυμα υψηλής πίεσης αζώτου (High Nitrogen Pressure Solution-HNPS). Οι δύο κύριες χρήσεις του GaN σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές είναι κυρίως σε LED και σε πολύ σε μικρότερο βαθμό σε διόδους λέιζερ.

Φωσφίδιο του γαλλίου (GaP)

Το φωσφίδιο του γαλλίου (GaP) χρησιμοποιείται μόνο σε ένα ζευγάρι LED ορατού φάσματος: «High Efficiency Green» (565 νανόμετρα) και «Pure Green» (555 νανόμετρα). Σε συνδυασμό με GaAs χρησιμοποιείται επίσης σε κόκκινες, πορτοκαλί και κίτρινες λυχνίες LED. Όταν αναμιγνύεται με τη μορφή ινδίου, γαλλίου, αλουμινίου φωσφίδιο (InGaAlP) και χρησιμοποιείται σε LED, ένας αριθμός των μηκών κύματος, και ως εκ τούτου των χρωμάτων μεταξύ «Super Red» (633 νανόμετρα) και «Pure Green» μπορεί επίσης να επιτευχθεί. Σε

συνδυασμό με ίνδιο ως φωσφίδιο γαλλίου ινδίου (InGaP), χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών όπως ενισχυτές ισχύος για WiFi και WiMAX εφαρμογές.

Φωτοβολταϊκά

Το γάλλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλές διαφορετικές μορφές, όπως για παράδειγμα ως μέταλλο ή ως χημική ένωση, στην κατασκευή φωτοβολταϊκών (PV) ή ηλιακών κυττάρων. Ενώ ηλιακά κύτταρα με βάση το GaAs προτιμώνται σε διαστημικές εφαρμογές και χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε συνδυασμό με τεχνολογία φωτοβολταϊκών συγκεντρωτών (CPV), η συντριπτική πλειοψηφία των ηλιακών κυψελών για επίγεια χρήση συνεχίζει να χρησιμοποιεί τεχνολογία με κρυσταλλικό πυρίτιο. Το 2010, αυτή η τεχνολογία αντιπροσώπευε περίπου το 86,5% της αγοράς (Solarbuzz 2011). Το υπόλοιπο 13,5% της αγοράς αντιστοιχούσε σε ηλιακά κύτταρα που χρησιμοποιούν τεχνολογία λεπτής μεμβράνης ή ηλιακά κύτταρα λεπτής μεμβράνης (TFSC). Οι κύριες τεχνολογίες TFSC, εκτός από τα GaAs, είναι άμορφο πυρίτιο, τελλουρίδιο του καδμίου (CdTe), σεληνιούχο ινίδιο του χαλκού (CIS) και CIGS. Όλα περιλαμβάνουν την εναπόθεση μιας λεπτής μεμβράνης, μόνο μερικών μικρομέτρων σε βάθος, από ημιαγώγιμο υλικό σε διάφορες επιφάνειες. Παραμερίζοντας τα πλεονεκτήματα καθεμιάς από αυτές τις διαφορετικές τεχνολογίες και του γεγονότος ότι η τεχνολογία CIGS εξακολουθεί να αναπτύσσεται, οι ποσότητες γαλλίου που χρησιμοποιούνται σήμερα στην παραγωγή ηλιακών κυψελών παραμένει μικρή. Ενώ η τεχνολογία CIGS συνεχίζει να αναπτύσσεται και μέχρι να γίνει ευρέως αποδεκτή, η παραγωγή ηλιακών κυψελών απαιτεί σημαντικά λιγότερο γάλλιο από αυτό που καταναλώνεται σε ηλεκτρονικές συσκευές ή LED.

4.2. Εφαρμογές και χρήσεις του Ινδίου (In)

Το ίνδιο διατίθεται ως μέταλλο σε μεγάλη ποικιλία μορφών συμπεριλαμβανομένων σφαιριδίων, σκόνης, πλακών, φύλλων και συρμάτων (Schwarz-Schampera 2014). Η τυπική ποιότητα είναι 99,99% (ονομάζεται «4 N»), αλλά και οι υψηλότερες καθαρότητες έως 5 N και 7 N (99,99999%) είναι επίσης τυπικές. Το ίνδιο είναι πολύτιμο σε μια ποικιλία προϊόντων και εφαρμογών λόγω των μοναδικών του ιδιοτήτων (που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3) όπως: χαμηλό σημείο τήξης, επεξεργασία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες έως το απόλυτο μηδέν (-273°C), ικανότητα να υγράνει το γυαλί, ευλυγισία (πιο μαλακό από τον μόλυβδο), πρόσφυση σε άλλα μέταλλα, διάλυση σε οξέα, αμφοτερικό χαρακτήρα, καμία αντίδραση με νερό, βόριο, πυρίτιο ή άνθρακα, αντίδραση με οξυγόνο μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωση με αλογόνα ή οξαλικό οξύ για να δώσει ενώσεις In (III).

Η πρώτη μεγάλης κλίμακας εφαρμογή ινδίου ήταν ως επιστροφή για ρουλεμάν υψηλής απόδοσης σε κινητήρες αεροσκαφών κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Ακολούθως η παραγωγή αυξήθηκε σταδιακά καθώς νέες χρήσεις βρέθηκαν σε εύτηκτα κράματα, συγκολλήσεις και ηλεκτρονικά. Στη δεκαετία του 1950, χρησιμοποιήθηκαν μικροσκοπικές χάντρες ινδίου για τον πομπό (emitter) και συλλέκτη (collectors) του τρανζίστορ σύνδεσης κράματος PNP. Στα μέσα και στα τέλη της δεκαετίας του 1980, η ανάπτυξη ημιαγωγών φωσφιδίου του ινδίου και λεπτών μεμβρανών οξειδίου ινδίου-κασσιτέρου (ITO) για υγρές κρυσταλλικές οθόνες (LCD) προκάλεσαν μεγάλο ενδιαφέρον. Το ίνδιο χρησιμοποιείται για πολλούς σκοπούς σε μια ποικιλία εφαρμογών. Ωστόσο, οι τελικές χρήσεις του ως καθαρό μέταλλο ινδίου είναι περιορισμένες, με την πλειοψηφία να χρησιμοποιείται σε κάποια μορφή χημικής ένωσης. Οι κύριες χρήσεις του είναι σε ενώσεις υψηλής καθαρότητας χαμηλών θερμοκρασιών κραμάτων, μαλακής συγκόλλησης και λεπτών μεμβρανών. Άλλες χρήσεις είναι στην κατασκευή μπαταριών, ηλεκτρικών εξαρτημάτων, ημιαγωγών και στην έρευνα. Το μέγεθος της αγοράς ινδίου έχει αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία 20 χρόνια με τη μεγαλύτερη ανάπτυξη να εμφανίζεται σε επιστρώσεις λεπτής μεμβράνης (αντιπροσώπευε το 57% της συνολικής κατανάλωσης το 2010 (Σχ. 4.2). Επίσης, έχει σημειωθεί εξαιρετική αύξηση της ζήτησης από την Ιαπωνία, η οποία αντιπροσώπευε περίπου 60% της κατανάλωσης ινδίου το 2011, ακολουθούμενη από τη Δημοκρατία της Κορέας, την Κίνα και την Ταϊβάν. Περισσότερο από τα δύο τρίτα της ζήτησης ινδίου σε αυτούς τους τέσσερις μεγάλους καταναλωτές χρησιμοποιείται σε εφαρμογές για οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (ITO) και ημιαγωγούς.

Οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου (ITO)

Το οξείδιο του ινδίου είναι ένα διαφανές αγωγίμο οξείδιο που συνδυάζει τρεις ιδιότητες: διαφάνεια, ανάκλαση θερμότητας και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Διαφανή υλικά τα οποία είναι και ηλεκτρικά αγωγίμα είναι αρκετά σπάνια γιατί οι μηχανισμοί της αγωγιμότητας και της απορρόφησης ενέργειας του φωτός καθορίζονται από την πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων ενός υλικού. Αναμιγνύοντας οξείδιο του ινδίου με περίπου 10% οξείδιο του κασσιτέρου, σχηματίζοντας το οξείδιο του ινδίου-κασσιτέρου (ITO), αυξάνει τόσο την ηλεκτρική αγωγιμότητα όσο και την ανακλαστικότητα θερμότητας χωρίς να επηρεάζουν σημαντικά τη διαφάνεια. Μια μεμβράνη του ITO που έχει πάχος 5 μm θα απορροφήσει λιγότερο από 20% του ορατού φωτός που διέρχεται. Αυτός ο ασυνήθιστος συνδυασμός ιδιοτήτων κάνει το ITO χρήσιμο σε πολλές εφαρμογές. Διαφανής μεμβράνες ITO που αντανακλούν τη θερμότητα χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις γυαλιού, ηλιακούς

συλλέκτες και φώτα δρόμου. Μembrάνες ΙΤΟ χρησιμοποιούνται επίσης για ηλεκτροφορητικές, ηλεκτροφωταύγειας, πλάσματος και ηλεκτροχρωμικές οθόνες, ενδείξεις εκπομπών πεδίου και ως επιστρώσεις σε αρχιτεκτονικά γυαλιά, ηλιακούς συλλέκτες, γυαλί παρμπρίζ και καθοδικούς σωλήνες. Το ΙΤΟ χρησιμοποιείται επίσης για τη βελτίωση της απόδοσης των λαμπτήρων ατμού νατρίου χαμηλής πίεσης.

Κράματα και συγκολλήσεις

Το ίνδιο σχηματίζει κράματα χαμηλού σημείου τήξης με διάφορα μέταλλα όπως βισμούθιο, κασσίτερο, μόλυβδο και κάδμιο. Αυτά τα κράματα χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά και εύτηκτα κράματα στη βιομηχανία ηλεκτρονικών και σε ποικίλες εξειδικευμένες εφαρμογές, π.χ. μορφοποίηση μετάλλων, οπτική λείανση, εύτηκτοι σύνδεσμοι και συσκευές μεταγωγής υγρών μετάλλων. Οι χωρίς μόλυβδο συγκολλήσεις που αποτελούνται από κασσίτερο, ίνδιο και άργυρο ευνοούν σημαντικά την ανάπτυξη της αγοράς του ινδίου. Αυτές οι συγκολλήσεις επωφελούνται από την περιορισμένη διάδοση ρωγμών και βελτιωμένη αντοχή στη θερμική κόπωση. Αναστέλλουν επίσης την κινητοποίηση συστατικών χρυσού σε ηλεκτρονικές συσκευές. Κράματα χρυσού και παλλάδιου που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική συχνά περιλαμβάνουν ίνδιο για τη βελτίωση της χύτευσης και των μηχανικών ιδιοτήτων. Στην οπτική βιομηχανία, χαμηλού σημείου τήξης κράματα εφαρμόζονται σε φακούς και λειτουργούν ως επιφάνεια για εργαλειομηχανές κατά τη διαδικασία γυαλίσματος. Η ιδιότητα της σφιχτής πρόσφυσης του ινδίου εφαρμόζεται επίσης σε κράματα και χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικοί παράγοντες μεταξύ μη μεταλλικών υλικών, όπως π.χ γυαλί, εφυσωμένα κεραμικά και χαλαζία. Στην πυρηνική βιομηχανία κράμα αργύρου (80% Ag), ινδίου (15% In) και κάδμιου (5% Cd) χρησιμοποιείται στον έλεγχο πυρηνικών ράβδων και για τον έλεγχο των πυρηνικών αλυσιδωτών αντιδράσεων από απορροφούμενα ελεύθερα θερμικά νετρόνια. Η παγκόσμια κατανάλωση ινδίου σε χαμηλού σημείου τήξης κραμάτων και συγκολλήσεων εκτιμήθηκε ότι είναι περίπου στους 200 τόνους το 2011, που ισοδυναμεί με περίπου 14% της συνολικής κατανάλωσης ινδίου (Σχ. 4.2). Αυτή είναι μια σημαντική αύξηση από τα επίπεδα κατανάλωσης στις αρχές της δεκαετίας του 1980, όταν λιγότερο από 10 τόνους ετησίως χρησιμοποιούνταν για αυτούς τους σκοπούς.

Ημιαγωγοί

Η ζήτηση για ίνδιο πολύ υψηλής καθαρότητας αυξάνεται γρήγορα στη βιομηχανία φωτοβολταϊκών και στην παραγωγή σύνθετων ημιαγωγών I-III-VI (όπως CuInSe_2 ,

CuInGaSe_2 (CIGS), CuInS_2 (CIS), CuInGaS_2) για ηλιακά κύτταρα. Πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι υπάρχει δυνατότητα για βελτιωμένη αποτελεσματικότητα στη μείωση του κόστους παραγωγής για λεπτές μεμβράνες βασισμένων στο ίνδιο για τη μαζική παραγωγή ηλιακών κυττάρων (ZSW 2012). Το ίνδιο χρησιμοποιείται επίσης σε σύνθετους ημιαγωγούς III-V (InP , InSb , InAs , InN , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) και σύνθετους ημιαγωγούς III-VI (InS , InSe , InTe) για την παραγωγή διόδων εκπομπής φωτός (LED) και διόδους λέιζερ, φωτοανιχνευτές, οπτικές ίνες τηλεπικοινωνιών και οπτοηλεκτρονικά ολοκληρωμένα κυκλώματα. Αντιμονίδιο ινδίου, αρσενίδιο ή φωσφιδικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα. Διάφορες ενώσεις που φέρουν ίνδιο χρησιμοποιούνται ως το επιταξιακό στρώμα, όπως το αρσενίδιο γάλλιου ινδίου. Ακόμα, LED βασισμένα στο ίνδιο χρησιμοποιούνται στην οπτική μετάδοση δεδομένων σε οθόνες και δίοδοι λέιζερ χρησιμοποιούνται σε επικοινωνίες οπτικών ινών. Τα καθαρά μεταλλοργανικά ινδίου περιλαμβάνουν τριμεθυλίνδιο υψηλής καθαρότητας (TMI), που χρησιμοποιείται στην πρόσμιξη ημιαγωγών σε III-VI σύνθετους ημιαγωγούς.

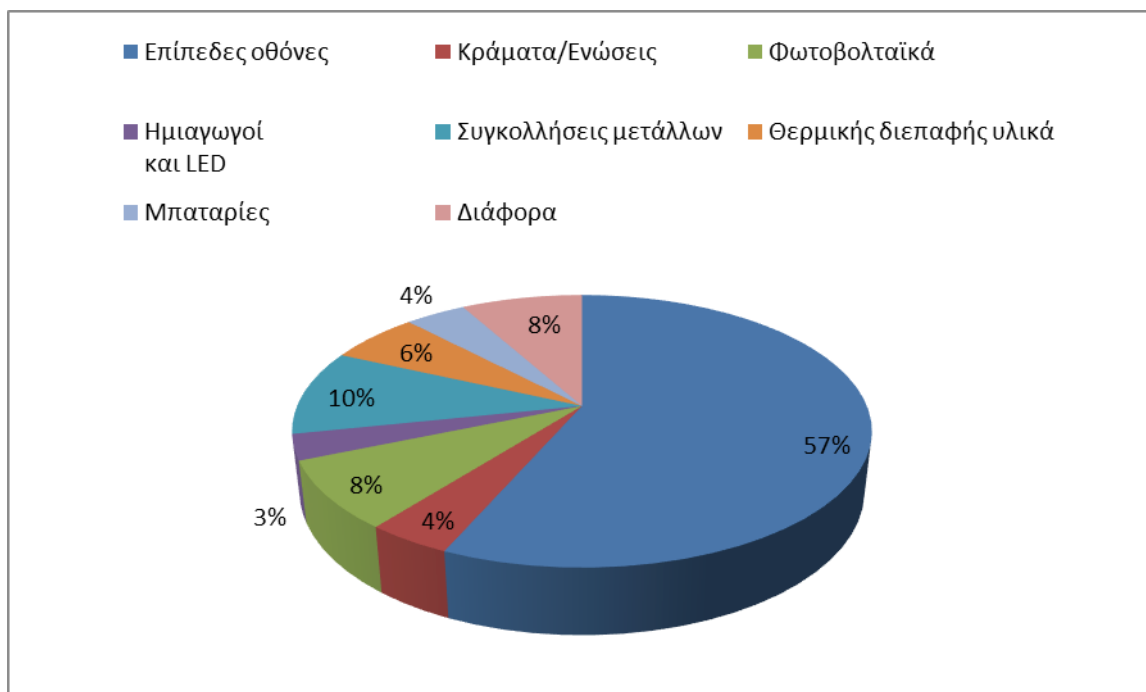
Άλλες εφαρμογές

Το μέταλλο και τα κράματα ινδίου χρησιμοποιούνται για έναν αριθμό εφαρμογών επιφανειακής επίστρωσης. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι η επιμετάλλωση αυτοκινήτων και τα ρουλεμάν σε κινητήρα αεροσκαφών. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν την διακοσμητική επιμετάλλωση, με αναστολές διάβρωσης και επιμετάλλωση σε αλουμίνιο. Πλάκες ινδίου φτιαγμένες είτε από όξινα είτε από αλκαλικά διαλύματα, εφαρμόζονται σε μια ποικιλία μεταλλικών υποστρωμάτων. Τα πιο συνηθισμένα χρησιμοποιούμενα διαλύματα επιμετάλλωσης είναι τα: σουλφαμικό ίνδιο, κυανιούχο ίνδιο, φθοροβορικό ίνδιο και θειικό ίνδιο. Το σουλφαμικό ίνδιο είναι ένας εύκολα ελεγχόμενος και χαμηλής συντήρησης επιμεταλλωτικός παράγοντας. Το κυανιούχο ίνδιο δίνει λαμπερές εναποθέσεις και παρουσιάζει εξαιρετική δύναμη ρίψης (μέτρηση της αποτελεσματικότητας της ηλεκτροαπόθεσης). Επιμεταλλώσεις φθοροβορικού ινδίου χρησιμοποιούνται συνήθως για την εφαρμογή βαριών (25-75 μm), πυκνών αποθέσεων ινδίου σε αντικείμενα όπως στεγανοποιητικά δαχτυλίδια. Επίσης, το ίνδιο χρησιμοποιείται για λαμπτήρες χωρίς ηλεκτρόδια, αντικαταστάσεις κράματος υδραργύρου και σε αλκαλικές μπαταρίες (εμποδίζει τον ψευδάργυρο από τη διάβρωση και τη συσσώρευση αερίου υδρογόνου μέσα στα σφραγισμένα περιβλήματα). Φώσφοροι, όπως το οξείδιο ινδίου-βορίου (InBO_3) και τα μαγγάνιο-ίνδιο προϊόντα, χρησιμοποιούνται για μονόχρωμης καθοδικής ακτίνας σωλήνες.

Μικρές ποσότητες ινδίου χρησιμοποιούνται επίσης σε ανόδους από κράμα αλουμινίου (για εφαρμογές αλμυρού νερού) για την πρόληψη της παθητικοποίησης του αλουμινίου. Το

σύρμα ινδίου εφαρμόζεται ως στεγανοποιητικό κενό και θερμικός αγωγός στην κρυογονική και εφαρμογές κενού. Το ίνδιο είναι ένα συστατικό στο κράμα γάλλιου-ινδίου-κασσιτέρου Galinstan, το οποίο είναι ρευστό σε θερμοκρασία δωματίου αλλά δεν είναι τοξικό όπως ο υδράργυρος. Ακόμα, χρησιμοποιείται ως θερμικής διεπαφής υλικό σε προσωπικούς υπολογιστές. Προδιαμορφωμένα φύλλα αλουμινίου τοποθετούνται μεταξύ της επιφάνειας μεταφοράς θερμότητας ενός μικροεπεξεργαστή και της ψήκτρας του. Η εφαρμογή θερμότητας λιώνει μερικώς το αλουμινόχαρτο και επιτρέπει στο μέταλλο ινδίου να γεμίσει οποιαδήποτε μικροσκοπικά κενά και κοιλώματα μεταξύ των δύο επιφανειών, αφαιρώντας τυχόν μονωτικούς θύλακες αέρα που διαφορετικά θα έθεταν σε κίνδυνο την αποδοτικότητα της μεταφοράς θερμότητας.

Τέλος, το σπινθηρογράφημα λευκοκυττάρων ινδίου, με χρήση του ραδιενεργού ισότοπου ^{111}In , έχει μια ποικιλία ιατρικών εφαρμογών (Van Nostrand et al. 1988). Αυτές περιλαμβάνουν την πρώιμη φάση της ανάπτυξης φαρμάκων και την παρακολούθηση της δραστηριότητας των λευκών αιμοσφαιρίων σε περιοχές μόλυνσης.



Σχήμα 4.2. Οι κύριες χρήσεις του ινδίου το 2010 (Mikolajczak and Harrower 2012).

4.3. Εφαρμογές και χρήσεις του Γερμάνιου (Ge)

Το γερμάνιο οφείλει τη χρησιμότητα του στις σημαντικές ιδιότητες που έχει (Κεφ. 3.3) με τις σημαντικότερες να είναι ότι: είναι ένας εγγενής ημιαγωγός, ιδιαίτερα αποτελεσματικός σε υψηλές συχνότητες και χαμηλές τάσεις, είναι διαφανές στο υπέρυθρο φως, είναι

διαμορφωτής γυαλιού (ικανός να σχηματίζει τρισδιάστατα δίκτυα γερμανίου-τετράεδρα), έχει υψηλό δείκτη διάθλασης, έχει χαμηλή χρωματική διασπορά και έχει την ικανότητα να καταλύει τον πολυμερισμό στην παραγωγή πλαστικού (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) που χρησιμοποιείται κυρίως για πλαστικά μπουκάλια) χωρίς ανεπιθύμητο χρωματισμό (Melcher and Buchholz 1988).

Το γερμάνιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στη βιομηχανία μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο όταν ο Karl Lark-Horovitz από το Πανεπιστήμιο του Purdue ανακάλυψε τις ιδιότητές του σαν ημιαγωγό (Haller 2006). Οι δίοδοι σημείου-επαφής για την ανίχνευση παλμών ραντάρ χρησιμοποιούνταν ήδη κατά τη διάρκεια του πολέμου. Από το 1948 έως τη δεκαετία του 1970, τα τρανζίστορ γερμανίου έπαιξαν ζωτικό ρόλο σε ηλεκτρονικά στερεάς κατάστασης, αλλά στη συνέχεια αντικαταστάθηκαν από πυρίτιο υψηλής καθαρότητας που έχει ανώτερες ηλεκτρικές ιδιότητες. Νέες εφαρμογές εμφανίστηκαν αργά, στην δεκαετία του 1950 με την εξέλιξη στην πυρηνική φυσική και την ανάγκη να αναπτυχθούν φασματόμετρα πυρηνικής ακτινοβολίας με καλή ενεργειακή ανάλυση. Οι παγκόσμιες πωλήσεις γερμανίου στον κατασκευαστικό τομέα, ο οποίος ουσιαστικά αντιπροσωπεύει το περιεχόμενο του σε τομείς τελικής χρήσης, ήταν περίπου 115 τόνοι το 2010. Οι μεγαλύτεροι χρήστες γερμανίου ανά παγκόσμιο όγκο πωλήσεων είναι οι ΗΠΑ (37%), Ευρώπη (21%) και Ασία-Ειρηνικός (14%). Εντός της Ευρώπης (συμπεριλαμβανομένων της Ρωσίας), ο μεγαλύτερος όγκος πωλήσεων γερμανίου βρίσκεται στις εφαρμογές τελικής χρήσης στη Γαλλία (33%), Γερμανία (24%) και ΗΒ (17%) (Global Industry Analysts 2010). Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, οι κύριες χρήσεις του γερμανίου μεταβλήθηκαν από την κυριαρχία στις υπέρυθρες οπτικές το 1990 έως τις οπτικές ίνες το 2000 και νέες εφαρμογές για PET (Πίν. 4.3). Οι σχετικές αναλογίες αυτών των τριών εφαρμογών αλλάζουν συνεχώς με τα χρόνια χωρίς να δείχνουν σημαντική τάση προς μία κατεύθυνση. Σήμερα οι τρεις τομείς, οπτικές ίνες (30%), υπέρυθρες οπτικές (25%) και καταλύτες για άχρωμο PET (25%) αντιπροσωπεύουν το 80% των παγκόσμιων τομέων τελικής χρήσης (Guberman 2013). Για αυτούς τους τρεις τομείς, οι εφαρμογές τείνουν να διαφέρουν ανάλογα με την περιοχή, για παράδειγμα ο τομέας PET δεν είναι σημαντικός στις ΗΠΑ και τον Καναδά, σε αντίθεση με την Ευρώπη (29% των παγκόσμιων πωλήσεων), την Ασία-Ειρηνικό (25%) και Ιαπωνία (21%) (Global Industry Analysts 2010). Οι οπτικές ίνες χρησιμοποιούνται κυρίως στις ΗΠΑ (42% των παγκόσμιων πωλήσεων) και στην Ε.Ε (21%) ακολουθούμενες από την Ασία-Ειρηνικό (12%). Το μοτίβο τοπικής διανομής τελικής χρήσης της υπέρυθρης οπτικής είναι σχεδόν πανομοιότυπο με αυτό των οπτικών ινών (Global Industry Analysts 2010). Σε σύγκριση με τους τρεις κυρίαρχους τομείς τελικής χρήσης, διάφορες εφαρμογές στην ηλεκτρονική/ηλιακή βιομηχανία

καταναλώνουν περίπου το 15% του γερμανίου που παράγεται για τσιπ πυριτίου (τσιπ SiGe) και ολοκληρωμένα κυκλώματα υψηλής ταχύτητας όπως συσκευές ασύρματης επικοινωνίας ή πολλαπλών συνδέσεων υψηλής απόδοσης φωτοβολταϊκά κύτταρα (αρσενίδιο γαλλίου επάνω σε υπόστρωμα γερμανίου) για διαστημικές εφαρμογές. Αν και μόνο σε μικρές ποσότητες, άλλες χρήσεις του γερμάνιο περιλαμβάνουν: ανιχνευτές ακτίνων γάμμα, ακτίνες μονοχρωματικές, θερμοφωτοβολταϊκά, ιατρικές εφαρμογές (όπως η χημειοθεραπεία) και η μεταλλουργία (κράματα με κασσίτερο για αύξηση της σκληρότητας ή άργυρος για πρόληψη της αμαύρωσης (Angerer et al. 2009).

Πίνακας 4.3. Το γερμάνιο στην αγορά και οι χρήσεις του (δεδομένα από Guberman 2011).

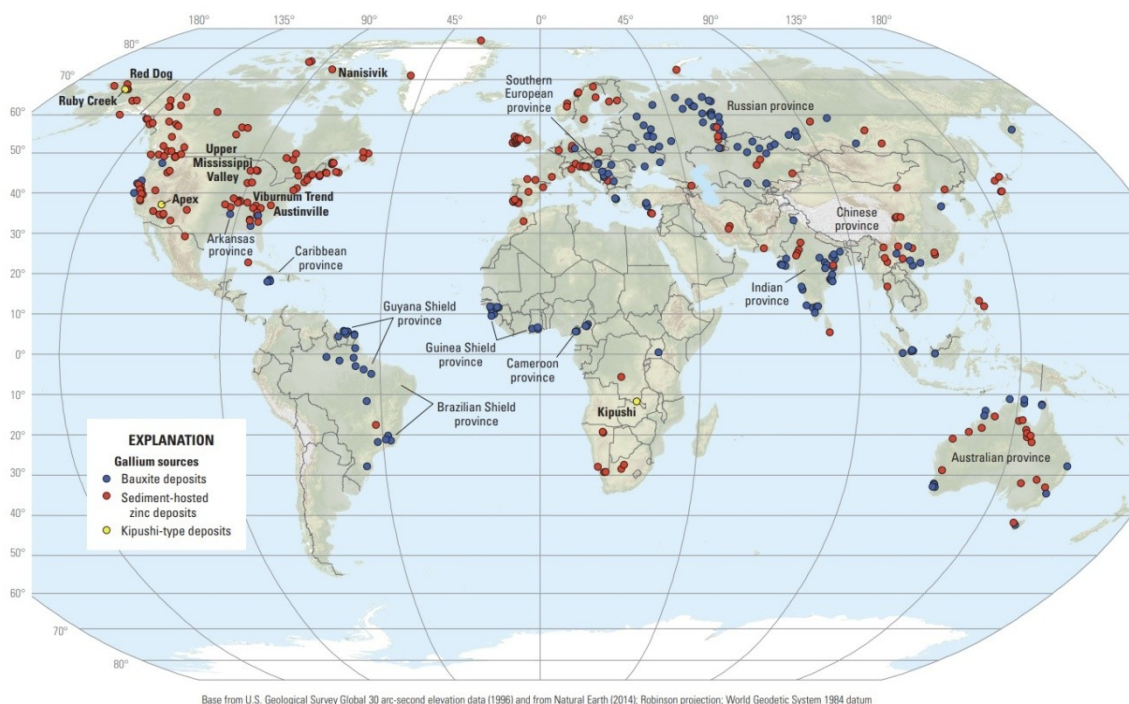
Τομέας Αγοράς	Χρήση
Οπτικές ίνες	Δίκτυα επικοινωνίας
Υπερύθρα οπτικά	Συστήματα νυχτερινής όρασης, οπτικά όργανα (φακοί κάμερας, φασματοσκοπία υπερύθρων), στρατιωτικά, συστήματα ασφαλείας αυτοκινήτου, δορυφορικά συστήματα, συναγερμοί πυρκαγιάς
Καταλύτες πολυμερισμού	Πλαστικά (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο, PET) για μπουκάλια νερού
Ηλεκτρονικά και ηλιακές ηλεκτρικές εφαρμογές.	Ασύρματες συσκευές, συστήματα οπτικής επικοινωνίας, σκληροί δίσκοι, GPS
Ημιαγωγοί	Τρανζίστορ, ανορθωτές, λέιζερ
Τρανζίστορ διόδους	Δίοδοι εκπομπής φωτός (LED), Υπερυπολογιστές
Ηλιακά κύτταρα	Φωτοβολταϊκά ηλιακά κύτταρα για το διάστημα
Ανιχνευτές ακτινοβολίας	Ανίχνευση ακτινοβολίας γάμμα, π.χ. έλεγχος εναέριας κυκλοφορίας
Ιατρική	Χημειοθεραπεία, συμπληρώματα διατροφής, αντιοξειδωτικά, διάγνωση ασθενειών

5. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

Το γάλλιο (Ga), ίνδιο (In) και γερμάνιο (Ge) μπορούν να εμφανιστούν σε μια ποικιλία υδροθερμικών κοιτασμάτων μεταλλευμάτων, συμπεριλαμβανομένων των ηφαιστειογενών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων VMS (Volcanogenic Massive Sulphide deposits), κοιτασμάτων τύπου κοιλάδας του Μισισιπή (MVT), πολυμεταλλικά κοιτάσματα σε ανθρακικά πετρώματα τύπου Tsumeb (Tsumeb στη Ναμίμπια, Kipushi στην Α.Δ. Κονγκό και το μεταλλείο Apex στη Γιούτα), διαγενετικά ιζηματογενή κοιτάσματα εκπολής (SEDEX), επιθερμικά κοιτάσματα, πολυμεταλλικά (Sn) ή stockwork κοιτάσματα φλεβών που συνδέονται με γρανίτες και κοιτάσματα τύπου skarn.

5.1. Γεωλογικά περιβάλλοντα του Γαλλίου (Ga)

Προς το παρόν δεν υπάρχουν μεταλλεία που να λειτουργούν κυρίως για την εξόρυξη του γαλλίου. Ωστόσο, το γάλλιο ανακτάται ως υποπροϊόν της επεξεργασίας βωξίτη ή σφαλερίτη ενώ απαντάται και σε αντιοικονομικές ποσότητες αλλού (Butcher and Brown 1988).



Σχήμα 5.1. Κοιτάσματα γαλλίου στον κόσμο (Foley et al. 2017).

Τα κοιτάσματα βωξίτη είναι υπολειμματικά κοιτάσματα, δηλαδή, σχηματίζονται από τη αποσάθρωση των προϋπαρχόντων πετρωμάτων σε τροπικές ή υποτροπικές κλιματικές συνθήκες. Σχηματίζονται από μια μεγάλη ποικιλία μητρικών πετρωμάτων και η σύσταση τους ποικίλλει σημαντικά (Hill and Sehnke 2006). Ο λόγος γαλλίου-αλουμίνιο, και επομένως η συγκέντρωσή του στον βωξίτη αυξάνεται με τη μεγαλύτερη ένταση της αποσάθρωσης. Το γάλλιο φαίνεται επίσης να είναι πιο άφθονο όταν ο βωξίτης προέρχεται από αλκαλικά πετρώματα (Weeks 1989). Είναι γενικά αποδεκτό ότι η παρουσία του γαλλίου στον βωξίτη προέρχεται από ορυκτά όπως ο άστριος ή ο νεφελίνης. Η διαδικασία της αποσάθρωσης αποδεσμεύει τόσο αλουμίνιο όσο και γάλλιο από αυτά τα ορυκτά και οι παρόμοιες γεωχημικές τους ιδιότητες έχουν ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό και των δύο στοιχείων στον βωξίτη (Dittrich et al. 2011). Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις το γάλλιο δείχνει συγγένεια και με το σίδηρο και αποσυνδέεται από το αλουμίνιο. Αυτό συμβαίνει όταν η μεταγενέστερη κινητοποίηση πραγματοποιείται ως αποτέλεσμα της διαφοράς σε διαλυτότητα μεταξύ των δύο στοιχείων (Hieronimus et al. 2001). Σε αυτή την περίπτωση το γάλλιο μπορεί να είναι περισσότερο συγκεντρωμένο σε πλούσιους σε σίδηρο ορίζοντες που συνδέονται με βωξίτη. Η μέση περιεκτικότητα του γαλλίου στον βωξίτη είναι περίπου 50 ppm (Jaskula 2011a) αν και μπορεί να κυμαίνεται από 10 έως 160 ppm (Mordberg et al. 2001 and Bhatt 2002). Η παραγωγή αλουμίνας από μεταλλεύματα βωξίτη χρησιμοποιώντας τη διαδικασία Bayer έχει ως αποτέλεσμα τη συγκέντρωση του γαλλίου στο διάλυμα. Αυτή η διαδικασία παραμένει ως σήμερα, η πρωταρχική πηγή του Ga (Roskill 2011).

Σφαλερίτη (ZnS)

Οι συγκεντρώσεις γαλλίου στα μεταλλεύματα ψευδαργύρου, σφαλερίτη (ZnS), είναι γνωστό ότι αυξάνονται καθώς η θερμοκρασία του κοιτάσματος μειώνεται, αν και μπορεί ακόμα να υπάρχει σε ενδιάμεσης και υψηλότερης θερμοκρασίας τύπων κοιτασμάτων (Stoiber 1940 and Cook et al. 2009). Αναλύσεις από τη δεκαετία του 1940 αποκάλυψαν την παρουσία γαλλίου σε σφαλερίτες από την κοιλάδα του Μισισιπή (ένα χαμηλής θερμοκρασίας κοιτάσμα) που ήταν μεγαλύτερη από τους περισσότερους άλλους τύπους κοιτασμάτων (συνήθως 0,01-0,1%. Ωστόσο, απουσίαζε από δείγματα ευρωπαϊκής προέλευσης σε σφαλερίτες τύπου «κοιλάδας του Μισισιπή». Ο Στόιμπερ κατέληξε στο συμπέρασμα ότι αν και υπάρχουν σαφείς αποδείξεις για την συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε γάλλιο και της θερμοκρασίας, η σύσταση του σφαλερίτη από κάθε μεταλλογενετική περιοχή είναι

διαφορετική. Σφαλερίτης από βαρυτικές φλέβες στο κεντρικό Κεντάκι βρέθηκε επίσης ότι περιέχει έως και 0,1% γάλλιο (Stoiber 1940). Ενώ ο Moskalyk (2003) ανέφερε ότι αναλύσεις των κοιτασμάτων ψευδαργύρου των ΗΠΑ έχουν δείξει μια τυπική σύσταση γαλλίου στα 50 ppm, μια παλαιότερη εργασία του Hall and Heyl (1968) έδειξε πως η περιεκτικότητα γαλλίου στους σφαλερίτες των ΗΠΑ είναι ασταθής, με την ανάλυσή τους να κυμαίνεται από 10 έως 320 ppm. Ακόμα, αναλύσεις (Cook et al. 2009) έδειξαν περιεκτικότητα σε γάλλιο έως και 366 ppm σε μερικά δείγματα σφαλερίτη από επιθερμικά κοιτάσματα της νοτιοανατολικής Ευρώπης και έως και σε 273 ppm από παρόμοια κοιτάσματα στην Ιαπωνία (αν και στο τέλος κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι τιμές που υπερβαίνουν τα 100 ppm είναι σπάνιες). Τελικά, οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή ψευδαργύρου παρέχουν μια δευτερογενή πηγή γαλλίου αν και στην πραγματικότητα η ανάκτησή του παραμένει χαμηλή (λιγότερο από 1%) (Roskill 2011).

Άλλα γεωλογικά περιβάλλοντα

Το γάλλιο εμφανίζεται επίσης και σε άλλα αργιλοπυριτικά ορυκτά, γεωθερμικά πεδία σε ηφαιστειακές ζώνες όπως για παράδειγμα στο Ταυρο της Νέας Ζηλανδίας (Christie and Brathwaite 2002), και σε συνδυασμό με φωσφορικά μεταλλεύματα και ορισμένα κοιτάσματα λιγνίτη (Moskalyk 2003). Αναφορικά με δύο συγκεκριμένα κοιτάσματα στις ΗΠΑ (Rytuba et al. 2003), το γάλλιο μπορεί να εμπλουτιστεί με υδροθερμικές διεργασίες σε ζώνες προχωρημένης αργιλικής εξαλλοίωσης σε υψηλής θείωσης επιθερμικά κοιτάσματα πολύτιμων μετάλλων (αν και μόνο ένα από τα δείγματα που αναλύθηκαν περιείχε περισσότερο από 100 ppm γάλλιο). Ακόμα, συγκεντρώσεις Ga (149-320 ppm) έχουν αναφερθεί σε ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη (Font et al. 2007). Ενώ έρευνα έχει δείξει ότι τεχνικά είναι δυνατό να εξαχθεί το γάλλιο από την ιπτάμενη τέφρα, προς το παρόν δεν έχει αποδειχθεί εμπορικά βιώσιμο (Roskill 2011).

Μεταλλείο Apex, St. George, Γιούτα, ΗΠΑ

Ίσως η μόνη προσπάθεια να ανοίξει ένα μεταλλείο πρωτίστως για την εξαγωγή γαλλίου και γερμανίου συνέβη το 1986/7 στο μεταλλείο Apex κοντά στην πόλη Saint George στη Γιούτα των ΗΠΑ. Αυτό το ιστορικό μεταλλείο είχε λειτουργήσει πολλές φορές στο παρελθόν, κυρίως για τον χαλκό, αν και το κοιτάσμα περιείχε επίσης μικρές ποσότητες ψευδάργυρου και αργύρου (Dutrizac et al. 1986). Όπως διατυπώθηκε από τον Bernstein (1986), ποσότητες γαλλίου περιέχονταν στον γιαροσίτη (ένα θειικό ορυκτό που σχηματίζεται από την οξειδωση σουλφιδίων του σιδήρου) και λειμωνίτη (μίγμα οξειδίων και υδροξειδίων

του σιδήρου). Τελικά, η εκμετάλλευση δεν αποδείχθηκε οικονομική και ο φορέας τέθηκε σε εκκαθάριση προς το τέλος του 1987 (Kramer 1988). Μια μεταγενέστερη προσπάθεια για την επαναλειτουργία του μεταλλείου αποδείχθηκε επίσης αντικοινωνική.

5.2. Γεωλογικά περιβάλλοντα του Ινδίου (In)

Το ίνδιο εμφανίζεται σε διαφορετικούς τύπους κοιτασμάτων μεταλλεύματος όλων των ηλικιών: από τα σύγχρονα κοιτάσματα που σχηματίζονται σήμερα σε ενεργά εξαπλωμένες ράχες και κατακρημνίσματα φουμαρόλων ενεργών ηφαιστειών, έως σε κοιτάσματα στα αρχαία ηφαιστειακά στρώματα των ζωνών Greenstone (π.χ. στον Καναδά και τη Νότια Αφρική) (Schwarz-Schampera 2014). Κατά φθίνουσα σειρά σημασίας τα πλούσια σε ίνδιο κοιτάσματα αντιπροσωπεύονται από ηφαιστειογενή και ιζηματογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων, επιθερμικά κοιτάσματα, πολυμεταλλικά κοιτάσματα φλεβών βασικών μετάλλων, κοιτάσματα κασσίτερου που σχετίζονται με γρανίτη, κοιτάσματα τύπου skarn και κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού. Αυτά τα κοιτάσματα συνδέονται συνήθως με ενεργά ωκεάνια ή ηπειρωτικά περιθώρια και ορογενείς ζώνες με απότομες γεωθερμικές βαθμίδες λόγω της ενισχυμένης μαγματικής δραστηριότητας.

Τα κοιτάσματα ινδίου συνδέονται συχνότερα με υδροθερμικών μεταλλευμάτων συστήματα εμπλουτισμένα σε ψευδάργυρο, χαλκό, μόλυβδο και κασσίτερο, ενώ συνοδεύονται από ιχνοστοιχεία όπως το βισμούθιο, κάδμιο και άργυρος. Το ίνδιο βρίσκεται συνήθως σε μεταλλεύματα ψευδαργύρου, θειούχου χαλκού και κασσίτερου. Τα τυπικά μεταλλεύματα πλούσια σε ίνδιο έχουν συγκέντρωση ψευδαργύρου μεταξύ 10-22 % και συγκεντρώσεις χαλκού πάνω από 2 %. Λόγω της σχετικά χαμηλής συγκέντρωσής του σε αυτά τα μεταλλεύματα, το ίνδιο μπορεί να εξαχθεί οικονομικά μόνο ως υποπροϊόν, υπό κατάλληλες τεχνικές και συνθήκες επεξεργασίας.

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα είναι ηφαιστειογενών και ιζηματογενών συμπαγών σουλφιδίων, που γενικά χαρακτηρίζονται από αφθονία σε μέταλλα και με μεγάλες ποσότητες. Η συγκέντρωση του ινδίου σε αυτά τα μεταλλεύματα κυμαίνεται στο εύρος των 20-200 ppm. Ακόμη και σε συμπύκνωμα ψευδαργύρου, που αντιπροσωπεύει την πιο κοινή εμπορική πηγή, η συγκέντρωσή του είναι σχετικά χαμηλή (ανέρχεται σε 70-200 ppm, αλλά μπορεί να φτάσει τα 500-800 ppm).

Τα κοιτάσματα που φέρουν ίνδιο συνδέονται στενά με ασβεσταλκαλικά έως υπεραλκαλικά, πορφυριτικά όξινα έως ενδιάμεσα ηφαιστειακά και διεισδυτικά πετρώματα-ξενιστές, συχνά σε ηφαιστειακό περιβάλλον καλδέρας, που εμφανίζουν ορισμένους τύπους αλλοιώσεων (πυριτίωση, σερικιτίωση, χλωριτίωση) του αρχικού μητρικού πετρώματος. Τα

ηφαιστειακά πετρώματα-ξενιστές, είναι συνήθως υποθαλάσσια, υποαέρια και πυροκλαστικά κοιτάσματα ρυόλιθου, δακίτη και ανδεσίτη. Τα υποηφαιστειακά διεισδυτικά πετρώματα-ξενιστές περιλαμβάνουν τις διαφοροποιήσεις γρανίτη-γρανοδιορίτη-χαλαζία-μονζονίτη. Το ίνδιο έχει μια συγγένεια με κοιτάσματα μεταλλεύματος που έχουν κάποια μαγματική συνεισφορά ή υποδεικνύουν μαγματικά προερχόμενα συστατικά (όπως αποδεικνύεται από την εμφάνιση ενός αριθμού επιθερμικών και τύπου skarn κοιτασμάτων). Συσχετίζονται συνήθως με πολλαπλές και σε μεγάλο βαθμό μεταβλητές πηγές μάγματος και με μαγμαμετεωρικές διεργασίες καθίζησης στοιχείων όπως η απαέρωση μάγματος, έκπλυση επικρεμάμενων βράχων και μαγματική ανάμιξη μετεωρικού υγρού (Schwarz-Schampera and Herzig 2002).

Τα μεταλλεύματα του ινδίου εμφανίζονται σε ένα ευρύ φάσμα γεωλογικού χρόνου και βρίσκονται σε μια ποικιλία τύπων κοιτασμάτων και περιοχών. Η τεκτονική σύγκρουση, η κινητοποίηση από την πλάκα καταβύθισης, η μαγματική ανακύκλωση και οι μεταλλογενετικές διεργασίες εντός του ηπειρωτικού φλοιού είναι οι πιο σημαντικές διεργασίες που σχετίζονται με αυτά τα μεταλλεύματα. Η πλειονότητα των κοιτασμάτων μεταλλευμάτων που περιέχουν ίνδιο συνδέονται με τα δυτικά όρια των πλακών του Ειρηνικού και με την υποβύθισή τους, ειδικά στην ανατολική και νοτιοανατολική Ασία. Μια δεύτερη τοποθεσία ινδίου μπορεί να οριοθετηθεί στο όριο της πλάκας Νάσκα-Νοτίου Αμερικής στη Βολιβία και το Περού με μια πιθανή συνέχεια κατά μήκος των περιθωρίων της δυτικής πλάκας της βορείου Αμερικής. Άλλες τοποθεσίες σχετίζονται με διαφορετικές μεταλλογενετικές εποχές στην κεντρική Ευρώπη που καλύπτουν τις ζώνες της Ερκύνιας και των Άλπεων. Πλούσια σε ίνδιο κοιτάσματα εμφανίζονται και στα μεσοζωικά στρώματα της Παταγονίας στην Αργεντινή, κοντά στην Καληδονία-Αππαλαχική ζώνη (New Brunswick, Καναδάς) και στις Αρχαιοζωικές ζώνες Greenstone (Καναδάς, Νότια Αφρική).

Κοιτάσματα σουλφιδίων βασικών μετάλλων

Τα κοιτάσματα σουλφιδίων βασικών μετάλλων προέρχονται από τις ωκεάνιες ζώνες απόκλισης και ρήξης, τόσο στις μεσοωκεάνιες ράχες όσο και σε ρηξιγενείς ζώνες οπίσθιου τόξου. Ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων (VMS) εμφανίζονται σε υποθαλάσσια ηφαιστειακά πετρώματα όλων των ηλικιών, από τα σύγχρονα κοιτάσματα σε ενεργά αποκλίνοντα περιθώρια, έως σε κοιτάσματα στα ηφαιστειακά στρώματα (πριν 3400 Ma) του Pilbara μπλοκ στην Αυστραλία (Galley et al. 2007 and Schwarz-Schampera et al. 2010). Αυτά τα κοιτάσματα αποτελούν σημαντικές πηγές βασικών και πολύτιμων μετάλλων και είναι οι σημαντικότεροι παραγωγοί ινδίου στον κόσμο. Πολυμεταλλικά παραδείγματα

την ανάπτυξη, σε υψηλά επίπεδα, κλασματοποιημένων μαγμάτων εμπλουτισμένων σε ασύμβατα στοιχεία όπως το ίνδιο.

Πολυμεταλλικά φλεβικά κοιτάσματα

Το ίνδιο ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά σε υδροθερμικά φλεβικά κοιτάσματα στην περιοχή Erzgebirge στην νοτιοανατολική Γερμανία (Schwarz-Schampera and Herzig 2002, Seifert and Sandmann 2006). Πολυμεταλλικά κοιτάσματα φλεβικού τύπου εμφανίζονται σε ρήγματα, συστήματα ρηγμάτων και φλεβικές ζώνες λατυποπαγών των κλαστικών μεταϊζηματογενών ή μαγματικών πετρωμάτων. Τα υδροθερμικά ρευστά προέρχονται από λεκάνες με άλμες (basinal brines) και μπορεί να επηρεάζονται από συνεισφορές από μαγματικά πτητικά σε μαγματικά ενεργά πεδία σε ορογενή. Περιλαμβάνουν μεταλλογένεση μόλυβδου-ψευδάργυρου-αργύρου, χαλκού-ψευδάργυρο-μόλυβδο-άργυρο-κασσίτερο και κασσίτερου-βολφράμιου. Στη λιθολογία των μαγματικών διεισδύσεων επικρατούν ενδιάμεσες έως όξινες υποηφαιστειογενείς διεισδύσεις. Τα πολυμεταλλικά φλεβικά κοιτάσματα μπορεί να περιέχουν σημαντικές και συχνά ανακτήσιμες συγκεντρώσεις ινδίου και ήταν από τους σημαντικότερους παραγωγούς ινδίου σε όλο τον κόσμο μέχρι τη δεκαετία του 1980, ιδιαίτερα στην Ιαπωνία και τη Βολιβία.

Κοιτάσματα κασσίτερου-βολφραμίου και skarn

Κοιτάσματα φλεβών τύπου stockwork κασσίτερου και βολφραμίου εμφανίζονται σε μια μεγάλη ποικιλία δομών που περιλαμβάνουν μεμονωμένες φλέβες, συστήματα πολλαπλών φλεβών, φλεβών και ρηγμάτων stockwork, skarns, λατυποπαγή και ζώνες αντικατάστασης σε παρακείμενα των φλεβών αλλοιωμένα πετρώματα. Τα κοιτάσματα γενικά εμφανίζονται σε ή κοντά σε γρανιτικές διεισδύσεις που βρίσκονται σε σχετικά ρηχά επίπεδα στο φλοιό της Γης. Οι παρεμφερείς διεισδύσεις είναι κλασματοποιημένες και τυπικά εμπλουτισμένες σε λιθόφιλα καθώς και πτητικά στοιχεία. Πορφυριτικά κοιτάσματα κασσίτερου σχηματίζονται συνήθως σε περιοχές μεγάλου ηπειρωτικού πάχους που σχετίζονται με περιβάλλοντα τεκτονικής σύγκρουσης, αν και σχηματίζονται μετά του συμβάντος σύγκρουσης. Φλέβες stockwork κασσίτερου-βολφραμίου καθώς και τα πορφυριτικά κοιτάσματα κασσίτερου αποτελούν σημαντικούς ξενιστές για την ορυκτογένεση του ινδίου (Sinclair et al. 2006).

Επιθερμικά κοιτάσματα

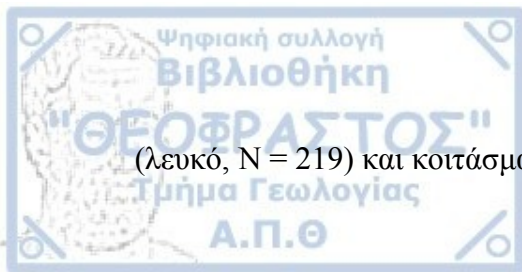
Τα επιθερμικά κοιτάσματα προέρχονται από τις ενεργές ζώνες καταβύθισης και συνδέονται στενά με ηφαιστειακές διεργασίες πάνω από μεταλλοφόρα διεισδυτικά

πετρώματα. Η ανάπτυξη επιθερμικών κοιτασμάτων είναι τυπικά συνδεδεμένη με τη παρουσία μαγματικών συστημάτων πορφυριτικού χαλκού στον φλοιό. Οι δύο κύριοι υπότυποι των επιθερμικών κοιτασμάτων διακρίνονται από το ποσοστό αλλοίωσης και σχηματισμού ορυκτών μεταλλευμάτων: ο χαλαζιακός-καολινιτικός-αλουνιτικός ή υψηλής θείωσης υπό-τύπος και ο σερικιτικός-αδουλαίος ή χαμηλής θείωσης υπό-τύπος (Heald et al. 1987, Hedenquist 1987). Οι διαφορές στην οξύτητα και οξείδωση σε μεγάλο βαθμό προσδιορίζουν τα υδροθερμικά περιβάλλοντα των δύο αυτών τύπων κοιτασμάτων. Οι θερμοκρασίες σχηματισμού των επιθερμικών κοιτασμάτων κυμαίνονται από περίπου 100 °C για κοιτάσματα με θερμές πηγές ή με ατμό, έως σε περίπου 350-400 °C για βαθύτερες φλέβες και κοιτάσματα αντικατάστασης. Έντονες αλλαγές στις θερμικές και χημικές ιδιότητες των υδροθερμικών διαλυμάτων μπορεί να προκύψουν σε μικρές αποστάσεις σε αυτά τα συστήματα και να προωθήσουν τον σχηματισμό μεταλλευμάτων. Ο χρυσός και ο άργυρος είναι τα κύρια προϊόντα των επιθερμικών κοιτασμάτων. Ο χαλκός και άλλα βασικά μέταλλα (ψευδάργυρος, μόλυβδος, κασσίτερος) και σπάνια μέταλλα (βισμούθιο, ίνδιο) αποτελούν σημαντικά υποπροϊόντα, ειδικά σε κοιτάσματα με υψηλής ποιότητας άργυρο.

Κοιτάσματα ινδίου εμφανίζονται επίσης σε ενεργά μαγματικά συστήματα. Ορυκτογένεση ινδίου γίνεται από φουμαρόλες υγρών υψηλής θερμοκρασίας (500-940°C) σχηματίζοντας διαχωρισμούς σουλφιδίων σε αλλοιωμένα πετρώματα (Kovalenker et al. 1993). Σχετικά με το μάγμα της πηγής, η φουμαρόλη κατακρημνίζεται και τα αέρια εμπλουτίζονται από παράγοντες μεγαλύτερους από 10⁴ στο ίνδιο και άλλα ιχνοστοιχεία.



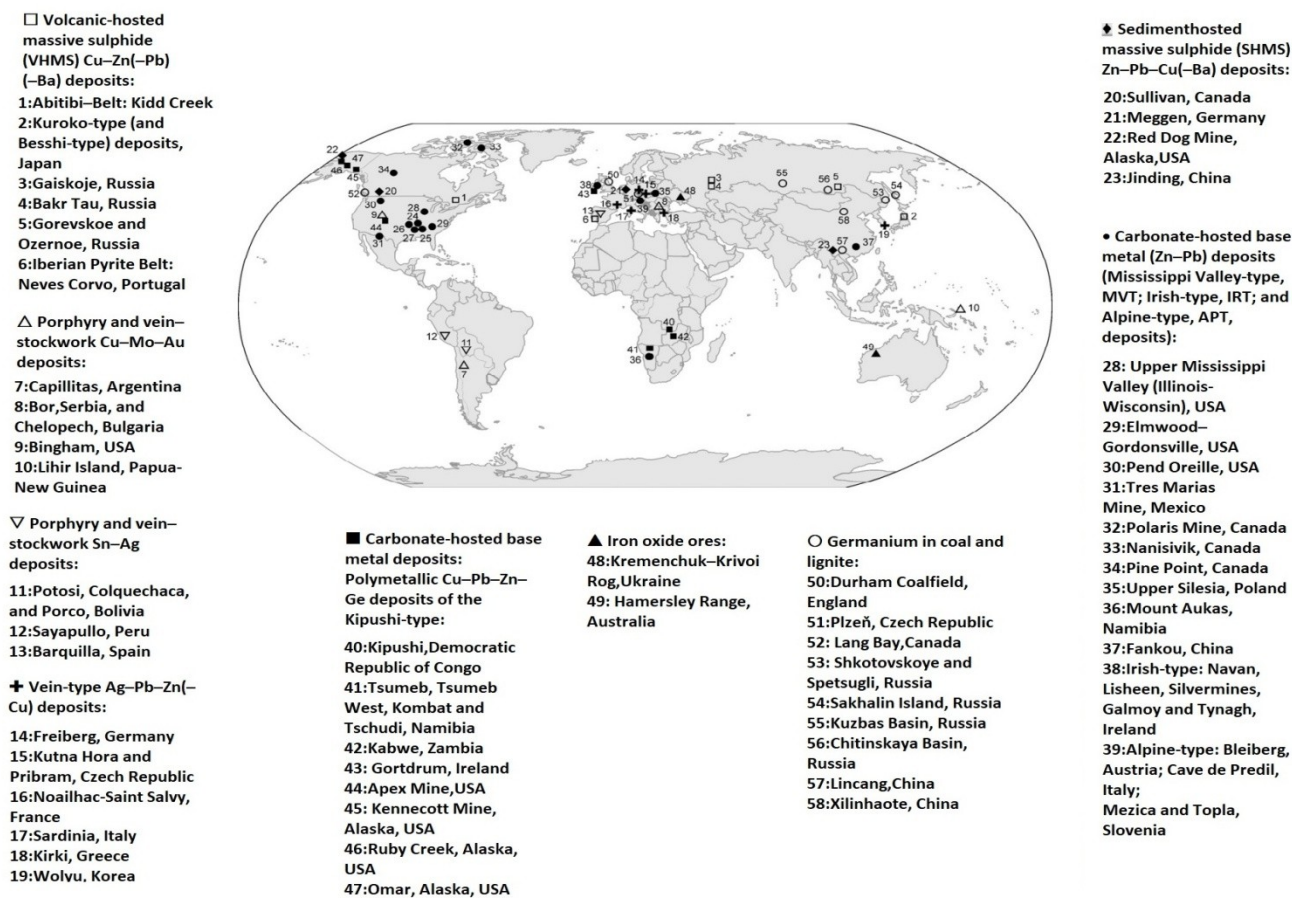
Σχήμα 5.2. Παγκόσμιος χάρτης του ινδίου σε αναφερόμενα και ποσοτικοποιημένα κοιτάσματα (κόκκινο, N = 101), αναφερόμενα αλλά μη ποσοτικοποιημένα κοιτάσματα



(λευκό, N = 219) και κοιτάσματα Pb-Zn (μπλε, N = 591) και Cu (πράσινο, N = 576) (T.T. Werner et al. 2017)

5.3. Γεωλογικά περιβάλλοντα του Γερμάνιου (Ge)

Το γερμάνιο αποτελεί ένα μέταλλο-δείκτη στους περισσότερους τύπους όξιων και σουλφιδικών μεταλλοφόρων κοιτασμάτων, συμπεριλαμβανομένων σχηματισμών σιδήρου με ταινίες (μαγνητοαιματίτης με κατά μέσο όρο πιθανώς 20 ppm, και σε μαγνητίτη μέχρι 78 ppm, (Smirnov 1977), κονδύλων μαγγανίου (λιγότερα από 10 ppm), σχιστοαργιλικά ιζηματογενή κοιτάσματα χαλκού (<20 ppm) και πορφυριτικά κοιτάσματα χαλκού (10 έως 100 ppm), ενώ συσσωρεύονται σε οικονομικές συγκεντρώσεις μόνο σε μερικούς τύπους κοιτασμάτων. Στα περισσότερα από αυτά, το γερμάνιο μπορεί να ανακτηθεί ως υποπροϊόν από την παραγωγή χαλκού, ψευδαργύρου και μόλυβδου. Γενικά, τρεις τρόποι εμφάνισης διακρίνονται: θειούχα, σιδηρομεταλλεύματα και βιογενή. Οι θειούχες συγκεντρώσεις γερμανίου αποτελούν τον πιο διαδεδομένο και πιο μεταβλητό τύπο, αν και η σημασία των γερμανιούχων κοιτασμάτων λιγνίτη είναι πιθανό να αυξηθεί στο μέλλον (Melcher and Buchholz 1988).



Σχήμα 5.3. Παγκόσμιος χάρτης κοιτασμάτων γερμάνιου (Höll et al. 2007)



Συγκέντρωση γερμάνιου σε κοιτάσματα σουλφιδίων

Σε ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων (VMS), οι συγκεντρώσεις του γερμάνιου είναι χαμηλές έως μέτριες (<100 ppm). Ωστόσο, λόγω της μεγάλης χωρητικότητάς τους, ο καθαρισμός των VMS μεταλλευμάτων ψευδάργυρου-χαλκού-μόλυβδου-χρυσού-αργύρου μπορεί να αποδώσει κάδμιο, ίνδιο, γάλλιο, κασσίτερο, αντιμόνιο, βισμούθιο και γερμάνιο.

Πορφυριτικού χαλκού και συναφή φλεβικά stockwork κοιτάσματα χαλκού (μόλυβδαίνιου-χρυσού-αργύρου-κασσιτέρου) φιλοξενούν μεγάλες ποσότητες μεταλλεύματος, αλλά συνήθως χαμηλών ποιοτήτων γερμάνιου (κλάση 2α και 2β). Παρόλο αυτά, ορυκτά γερμάνιου αναφέρονται από επιθερμικές φλέβες τελευταίου σταδίου στην Αργεντινή, Περού και Βολιβία, και από αρκετά πορφυριτικά κοιτάσματα χαλκού όπου φιλοξενείται από βορνίτη, χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη, ενώ υπάρχει και σε μικροφάσεις. Σε κοιτάσματα stockwork κασσίτερου-αργύρου της Βολιβίας και του Περού (τύπου Potosi), το γερμάνιο είναι ένα βοηθητικό συστατικό, με «ενέσεις» μεταλλεύματος που περιέχουν αργυροδίτη που σχετίζεται με τις φάσεις αργύρου. Ωστόσο, δεν υπάρχουν αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τις μέσες ποιότητες και αναμενόμενες ποσότητες σε οποιοδήποτε από τα προαναφερθέντα κοιτάσματα (Höll et al. 2007).

Πολυμεταλλικά κασσίτερου-αργύρου και αργύρου-μόλυβδου-ψευδάργυρου φλεβικά κοιτάσματα (κλάση 3), συνέβαλαν σημαντικά στην παγκόσμια παραγωγή γερμάνιου μέχρι το κλείσιμο του κοιτάσματος Noailhac-Saint Salvy (French Massif Central) μετά από 18 χρόνια παραγωγής, το 1993. Η σωρευτική παραγωγή ήταν 500 τόνοι γερμάνιο μαζί με 0,35 εκατ. τόνους (Mt) ψευδάργυρου και 280 τόνους άργυρο. Επίσης είχε συγκεντρώσεις ψευδαργύρου με ποιότητα 700-800 ppm Ge και σφαλερίτη με έως 2500 ppm Ge (Cassard et al. 1996). Άλλες περιοχές φλεβών που παράγουν διάσπαρτο γερμάνιο είναι στο: Freiberg και Όρη Harz στη Γερμανία, Kutna Hora (Τσεχία), Σαρδηνία (Ιταλία), Κίρκη (Ελλάδα) και Νότια Κορέα, αλλά το οικονομικό τους δυναμικό είναι περιορισμένο (Höll et al. 2007).

Ένα σημαντικό μερίδιο της σημερινής παγκόσμιας παραγωγής γερμάνιου είναι από μεγάλων αποθεμάτων, αλλά χαμηλής ποιότητας ιζηματογενών κοιτασμάτων ψευδαργύρου-μόλυβδου της «κατηγορίας SEDEX» (κλάση 4). Ο σφαλερίτης του γιγαντιαίου κοιτάσματος Red Dog, στην Αλάσκα (τα αποδεδειγμένα και πιθανά αποθέματα το 2006 ήταν 85 εκατ. τόνοι σε 18,2% Zn, 5,6% Pb) φέρει κατά μέσο όρο περίπου 100 ppm Ge (Kelley et al. 2004) που είναι ανακτήσιμο εν μέρει ως υποπροϊόν στο μεταλλουργείο Teck στο Trail, British Columbia, στον Καναδά. Το 2007, η εγκατάσταση του Trail παρήγαγε περίπου 40 τόνους γερμάνιου από συμπυκνώματα ψευδαργύρου που προέρχονται από το Red Dog (600.000

τόνοι ετησίως συμπυκνωμένου ψευδάργυρου) και το Pend Oreille, Ουάσιγκτον (83.000 τόνοι ετησίως), (Guberman 2008). Από τότε, δεν έχουν δημοσιευτεί ξανά δεδομένα της παραγωγής, ωστόσο το Teck ανακοίνωσε ότι το 25% των συμπυκνωμάτων ψευδαργύρου που παράγονται στο μεταλλείο Red Dog μεταφέρονται στο μεταλλουργείο του Trail για περαιτέρω επεξεργασία.

Ανθρακικά κοιτάσματα ψευδαργύρου-μόλυβδου, που αναφέρονται συνήθως ως «τύπου κοιλάδας του Μισισσιπή» (MVT, κλάση 5), αποτελούν μια κατηγορία κοιτασμάτων γερμάνιου με πιθανό οικονομικό ενδιαφέρον. Ακόμα, υπάρχει συζήτηση για εναλλακτικές ταξινομήσεις ή την εφαρμογή υποσυνόλων MVT (π.χ. Leach et al. 2005) επιπροσθέτως με τα αυστηρά επιγενετικά MVT κοιτάσματα (κλάση 5α), «Ιρλανδικού Τύπου» (IRT, κλάση 5β), «Αλπικού τύπου» (APT, κλάση 5γ) και «τύπου Kipushi» (KPT, κλάση 5d) που διακρίνονται (Höll et al. 2007) με βάση τις σχέσεις μεταξύ των μεταλλευμάτων και πετρωμάτων-ξενιστών και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά τους. Σε όλα τα ανθρακικά κοιτάσματα θειούχου ψευδάργυρου-μόλυβδου, το γερμάνιο είναι αμετάβλητο υποκατάστατο στον σφαλερίτη και οι δομές βουρτσίτη, με τα διακριτά ορυκτά του γερμάνιου, συνήθως απουσιάζουν. Υψηλές συγκεντρώσεις γερμάνιου αναφέρονται από την περιοχή Tri-State (Τενεσί, Μιζούρι, Αρκάνσας) στο Viburnum των ΗΠΑ (60-400 ppm σε μετάλλευμα συμπυκνωμάτων ψευδαργύρου), Bleiberg στην Αυστρία (κατά μέσο όρο 300 ppm και παραγωγή 126 τόνων γερμάνιου), σπήλαιο del Predil στην Ιταλία (250-450 ppm), Huize (έως 354 ppm) και Niujiaotang στην Κίνα (έως 546 ppm) (Bernstein 1985, Höll et al. 2007 and Ye et al. 2011). Μόνο ορισμένα από τα κοιτάσματα εξορύσσονται ενεργά σήμερα και μόνο λίγα από αυτά συνεισφέρουν στην παγκόσμια παραγωγή γερμάνιου. Το Huize για παράδειγμα, έχει επεκτείνει την ετήσια παραγωγή του σε 100.000 τόνους ψευδάργυρου και 10 τόνους γερμάνιου. Μερικά κοιτάσματα έχουν εξαιρετικές συγκεντρώσεις γερμάνιου, όπως το μικρό, υψηλής ποιότητας κοιτάσμα Tres Marias στο βόρειο Μεξικό με κατά μέσο όρο 1000 ppm γερμάνιου σε σφαλερίτη (Saini-Eidukat et al. 2009). Οι δυνατότητες για ανάκτηση γερμάνιου από ψευδάργυρο που φιλοξενείται σε ανθρακικά κοιτάσματα είναι μεγάλες, λόγω της διαδεδομένης εμφάνισης αυτών των μεταλλευμάτων σε ανθρακικές πλατφόρμες που κυμαίνονται από το Παλαιοπρωτοζωικό έως το Τριτογενές. Ωστόσο, τοπικοί παράγοντες που δεν είναι καλά κατανοητοί επί του παρόντος ελέγχουν την κατανομή του γερμάνιου σε αυτά τα κοιτάσματα.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις γερμάνιου βρίσκονται σε ανθρακικά πολυμεταλλικά υδροθερμικά κοιτάσματα «τύπου Kipushi» (KPT, κλάση 5δ). Τα «αινιγματικά» αυτά κοιτάσματα χαρακτηρίζονται από μια σύνθετη στοιχειακή ένωση χαλκού-ψευδαργύρου που

αναπαράγεται σε μια σύνθετη ορυκτολογική σύσταση (μόλυβδος-άργυρος-αρσενικό-γερμάνιο-κάδμιο-βανάδιο-μολυβδαίνιο-βολφράμιο), και από την παρουσία διακριτών φάσεων γερμάνιου. Στα τοπικά κοιτάσματα τύπου Kipushi στην Katanga, ΛΔΚ (προηγούμενη παραγωγή 1925-1993: 60 εκατομμύρια τόνους σε 6,8% Cu, 0,9% Pb, 11% Zn, μέσο όρο 100-200 ppm Ge) και Tsumeb στα βουνά Otavi, Ναμίμπια (παλαιότερη παραγωγή 1947-1996: 28 Mt σε 4% Cu, 12% Pb, 5% Zn, κατά μέσο όρο 50-150 ppm Ge), τα θειούχα μεταλλεύματα αποτελούνται από τενναντίτη, σφαλερίτη, γαλένα, χαλκοπυρίτη, βορνίτη, σιδηροπυρίτη και μεγάλο αριθμό σπάνιων φάσεων συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών του γερμάνιου όπως ο γερμανίτης, ρενιερίτης και βριαρτίτης (Melcher 2003, Schneider et al. 2007 and Kampunzu et al. 2009). Τα μεταλλεύματα είναι μέτρια προς χαμηλής θερμοκρασίας (400-200 °C) υδροθερμικής προέλευσης και συχνά καταλαμβάνουν ζώνες λατυποπαγών σε ανθρακικές διαδοχές. Παρόμοια κοιτάσματα υπάρχουν σε Νεοπροτεροζωικές πολυμεταλλικές περιοχές μεταλλευμάτων της οροσειράς Otavi, Ναμίμπια, της ζώνης χαλκού Katangan, στη Ζάμπια και ΛΔ του Κονγκό και στο μικρό, αλλά υψηλής ποιότητας, κοιτάσμα στο Khusib. Ακόμα, υπάρχουν πηγές κοιτασμάτων στην περιοχή του Tsumeb με μέσες συγκεντρώσεις γερμάνιου 100 ppm που φιλοξενείται από εναργίτη, τενναντίτη και γερμανιοφόρο κολουσίτη (Melcher et al. 2006). Κανένα από τα κοιτάσματα «τύπου Kipushi» δεν εξορύσσονται επί του παρόντος, και οι ζώνες υψηλής ποιότητας στα γνωστά κοιτάσματα που βαθμολογούνται με πάνω από 1% Ge έχουν εξορυχθεί. Ωστόσο, για το Kipushi, οι εναπομείναντες πόροι μέχρι το επίπεδο των 1500 μέτρων εκτιμώνται σε περισσότερους από: 5 εκατομμύρια τόνους ψευδάργυρου, 500.000 τόνους χαλκού, και 100.000 τόνους μολύβδου από μεταλλεύματα με κατά μέσο όρο 21,4% Zn, 2,1% Cu και 0,88% Pb και ίχνη γερμάνιου (68 ppm), καδμίου, κοβάλτιου και αργύρου (Kampunzu et al. 2009).

Αν και υπάρχει δυνατότητα για νέες ανακαλύψεις KPT, η εξερεύνηση βασικών μετάλλων επί του παρόντος εστιάζει σε μεταλλεύματα : SMS, VMS και ψευδάργυρου-μόλυβδου τύπου MVT, σε πορφυριτικά χαλκού, σε ψαμμιτικά χαλκού και σε ιζήματα που φιλοξενούνται μεταλλεύματα χαλκού τύπου Kupferschiefer που έχουν συνήθως χαμηλή περιεκτικότητα σε γερμάνιο (κλάση 6). Το Kupferschiefer από το Mansfeld στα βουνά Harz της Γερμανίας περιέχει 8-15 ppm Ge, το οποίο ανακτήθηκε εν μέρει πριν από το κλείσιμο του μεταλλείου το 1990.

Τα οξειδωμένα μέρη σε πλούσια σε γερμάνιο θειούχα κοιτάσματα (κλάση 5e) ενδέχεται να φέρουν εξαιρετικά υψηλές ποιότητες γερμάνιου. Ωστόσο, επειδή τα κοιτάσματα αυτά είναι σπάνια και τα περισσότερα από αυτά εξορυγμένα, οι οικονομικές τους δυνατότητες είναι περιορισμένες. Γερμάνιο μπορεί να βρίσκεται σε δευτερογενείς φάσεις

γερμανίου (Tsumeb, Ναμίμπια), ή να απορροφάται σε υδροξείδια σιδήρου και οξείδια (έως 2,5% Ge στο Tsumeb, 0,5% στο Apex, ΗΠΑ). Τα λίγα διαθέσιμα στοιχεία για τις συγκεντρώσεις γερμανίου σε μη θειούχα κοιτάσματα ψευδάργυρου-μολύβδου (κλάση 5f) υποδηλώνουν μικρή σημασία για την ανάκτηση γερμανίου, αν και μερικά από τα κοιτάσματα σχηματίστηκαν από σφαλερίτη γερμανίου. Μερικά γιγάντια κοιτάσματα οξειδίου του σιδήρου (κλάση 7), (π.χ. Αρχαιοζωικών και Παλαιοζωικών σχηματισμών σιδήρου) φέρουν αξιόλογο γερμάνιο «κλειδωμένο» μέσα σε οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου (έως 100 ppm). Ωστόσο, η έλλειψη κατάλληλης τεχνολογίας και το υψηλό κόστος πιθανότατα θα αποτρέψει τη βιομηχανία για ανάκτηση στοιχείων όπως το γερμάνιο. Τέλος, τα απόβλητα σιδηρομεταλλεύματος μπορεί να αποτελέσουν μελλοντική πηγή γερμανίου καθώς υπολογίστηκε ότι αποθέματα αποβλήτων στην Ουκρανία περιείχαν τουλάχιστον 200 εκατομμύρια τόνους σιδήρου και 100.000 τόνους γερμάνιο (Levine and Wallace 2000). Αυτό βέβαια θα σήμαινε σπατάλη με κατά μέσο όρο 500 ppm Ge, κάτι που φαίνεται παράλογο.

Αξιόλογες ποσότητες γερμανίου περιέχονται σε σκωριές που παρήχθησαν στο παρελθόν από τα χυτήρια στο Tsumeb (Ναμίμπια), στο Lubumbashi και Kolwezi (ΛΔΚ). Το μεταλλουργείο Tsumeb επεξεργάστηκε πολυμεταλλικά μεταλλεύματα από την οροσειρά Otavi (Tsumeb, Kombat, Khusib Springs, Berg Aukas κ.ά.) και εισαγόμενα μεταλλεύματα χαλκού, ενώ τα μεταλλουργεία του Κονγκό επεξεργάζονταν μεταλλεύματα από την ζώνη χαλκού του Κονγκό (στρωματοειδής ιζηματογενή μεταλλεύματα χαλκού) εκτός από τα πλούσια σε γερμάνιο μεταλλεύματα τύπου KPT από την Kipushi.

Εμπλουτισμός γερμανίου σε λιγνίτη και γαιάνθρακες.

Δεδομένου ότι ο V.M. Goldschmidt (Goldschmidt 1930 and Goldschmidt and Peters 1933) βρήκε υψηλές συγκεντρώσεις γερμανίου σε τέφρες λιγνίτη από το ανθρακωρυχείο (coalfield) του Durham στο Ηνωμένο Βασίλειο (έως 1,1% Ge), τα κοιτάσματα λιγνίτη και των γαιανθράκων γενικότερα, έχουν προσελκύσει και τους ερευνητές και την βιομηχανία. Στον λιγνίτη, το 97% του Ge υπάρχει στο χούμους (Yang et al. 2003), κυρίως συνδεδεμένο με χούμιν (86-89%) και χουμικό οξύ (10-12%). Μια διαδικασία για την ανάκτηση γερμανίου από τέφρα λιγνίτη αναπτύχθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο και χρησιμοποιήθηκε από τον Johnson Matthey μεταξύ του 1950 και 1974 χρησιμοποιώντας τέφρα που περιείχε μεταξύ 0,5 και 1% Ge. Οι γαιάνθρακες από το Durham και Northumberland περιείχαν περίπου 300 ppm Ge. Στάχτη από την καύση συλλέγονταν από εργοστάσια ανθρακαερίου (gasworks) και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Ωστόσο, όταν το ανθρακαέριο αντικαταστάθηκε από το φυσικό αέριο και οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής μετατράπηκαν σε πετρελαίου, η ανάκτηση

του γερμανίου σταμάτησε (Roskill 1988). Στην πρώην ΕΣΣΔ, 850 τόνοι γερμανίου εξορύχθηκαν από γαιάνθρακες πλούσιους σε γερμάνιο από το κοιτάσμα Novikovsk (Sachalin) μεταξύ της δεκαετίας του 1960 και τη δεκαετία του 1980, και κάηκαν μαζί με φτωχότερους σε γερμάνιο γαιάνθρακες από το Tarbagataisk κοιτάσμα στον ηλεκτροπαραγωγικό σταθμό Chita Heat (Kats et al. 1998). Στάχτες πλούσιες σε γερμάνιο μεταφερόταν συχνά στο Angren (Ουζμπεκιστάν) για αναβάθμιση και από εκεί στο Krasnoyarsk για περαιτέρω επεξεργασία. Άλλοι γαιάνθρακες πλούσιοι σε γερμάνιο από την ανατολική Ρωσία επεξεργάζονταν στην Ουκρανία.

Σήμερα, το 30 έως 50% του πρωτογενούς γερμανίου παράγεται από κοιτάσματα λιγνίτη στην Κίνα, Ρωσία και Ουζμπεκιστάν (Seredin and Finkelman 2008, Bleiwas 2010 and Seredin 2012). Το πρώτο κοιτάσμα γαιάνθρακα πλούσιου σε γερμάνιο στην πρώην ΕΣΣΔ, βρισκόταν στην κοιλάδα Angren (Ουζμπεκιστάν) τη δεκαετία του 1950, ακολουθούμενη από έναν αριθμό κοιτασμάτων σε διάφορα μέρη της Ρωσίας και της Κίνας, με τα περισσότερα από αυτά στη βορειοανατολική Κίνα και τη ρωσική Άπω Ανατολή. Σύμφωνα με τον Seredin και Finkelman (2008) (Seredin et al. 2013), το μεγαλύτερο γνωστό κοιτάσμα γαιανθράκων πλούσιο σε γερμάνιο βρίσκεται στο Wumuchang (Γιούμιν) με περίπου 4000 τόνους Ge, ακολουθούμενο από το Bikinsk (ανατολική Σιβηρία) με 2600 τόνους. Η μέση τιμή της ποιότητας του γερμανίου σε τέφρα κυμαίνεται από 30 ppm (Wumuchang) έως σε περισσότερο από 1000 ppm (Shkotovsk, Ρωσία, Άπω Ανατολή), και το πάχος των μεμονωμένων στρωμάτων γερμανίου κυμαίνονται έως και 15-20 μέτρα (Seredin and Finkelman 2008). Το Wulantuga κοιτάσμα στο Shengli Coalfield (Κίνα) είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός γερμανίου αυτή τη στιγμή (Du et al. 2009, Dai et al. 2012 and Seredin 2012). Το πλούσιο σε γερμάνιο τμήμα του κοιτάσματος περιέχει 12,3 εκατομμύρια τόνους λιγνίτη με περισσότερο από 30 ppm Ge και 1700 τόνοι Ge εξάγονται από γαιάνθρακες με περιεκτικότητα σε Ge περισσότερη από 100 ppm (Du et al. 2009). Το κοιτάσμα λιγνίτη Lincang (1060 τόνοι γερμανίου, Hu et al. 2009) στο Γιουνάν, στη νότια Κίνα, είναι άλλος ένας σημαντικός παραγωγός γερμανίου (16 τόνοι ανά έτος υψηλής ποιότητας GeO_2). Η αξιολόγηση του Kas-Symskaya λιγνιτικού κοιτάσματος στη δυτική Σιβηρία απέδωσε πόρους 11.000 τόνων γερμανίου σε μέσης ποιότητας 205 ppm Ge σε ξηρό λιγνίτη (Evdokimov et al. 2004). Τα πιο πλούσια σε γερμάνιο κοιτάσματα λιγνίτη φιλοξενούνται σε μικρών ρηγμάτων λεκάνες γαιάνθρακων σε ιζηματογενείς Μεσοζωικές ή Καινοζωικές διαδοχές. Το γερμάνιο εμφανίστηκε με υδροθερμικά συστήματα από το υπόβαθρο, συχνά συνδεδεμένα με τη μαγματική δραστηριότητα. Η υδροθερμική αλλοίωση είναι ευρέως διαδεδομένη, και τα μετασωματικά πετρώματα που σχετίζονται με κοίτες

γαιανθράκων μπορεί να έχουν σημαντικές συγκεντρώσεις γερμανίου. Εκτός από το γερμάνιο, οι γαιάνθρακες συχνά φέρουν υψηλές συγκεντρώσεις από βολφράμιο, ουράνιο, νιόβιο, καίσιο, αρσενικό, αντιμόνιο, υδράργυρο και θάλλιο.

Η ανασκόπηση δεδομένων ιχνοστοιχείων σε περιοχές γαιανθράκων μέχρι το 1990 έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις Ge κυμαίνονται κυρίως από 0,5 έως 50 ppm (Swaine 1990). Ωστόσο, οι έρευνες σε ορισμένες περιοχές έχουν εντοπίσει και υψηλότερες συγκεντρώσεις (π.χ. στη Βουλγαρία, Gouin et al. 2007). Γερμανιοφόροι άνθρακες εμφανίζονται σε ένα κοίτασμα ανθρακούχου ψαμμίτη με παρεμβαλλόμενο καολινίτη στον κόλπο Lang κοντά στην ακτή του Ειρηνικού στον Καναδά (Queneau et al. 1986). Μια ολοκληρωμένη μελέτη κοιτασμάτων γαιανθράκων στην Ινδία ανακάλυψε αυξημένες συγκεντρώσεις γερμανίου μόνο τοπικά (π.χ. στο Assam με 600 ppm Ge, Banerjee et al. 2000). Οι λιγνίτες και οι γαιάνθρακες της Γερμανίας φαίνεται να φέρουν χαμηλές συγκεντρώσεις γερμανίου (π.χ 3-10 ppm Ge σε στάχτες από λιγνίτη και 1-2 ppm σε λιθάνθρακα από τη λεκάνη του Ruhr, Feiser 1966). Ωστόσο, αυξημένες τιμές έως 50 ppm Ge έχουν αναφερθεί σε μερικές μεσαίες γερμανικές λεκάνες λιθάνθρακα (Leutwein and Rösler 1956).

Πίνακας 5.3. Συγκεντρώσεις υψηλής ποιότητας Ge και η δυνατότητα διάφορων τύπων κοιτασμάτων (Βασισμένο στο Höll et al. 2007.)

ΚΛΑΣΗ	ΚΟΙΤΑΣΜΑ	ΟΡΥΚΤΑ/ΕΙΔΗ	ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΗ	ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ	PPM
Η		ΜΕ GE	ΕΝΗ	ΤΑ	
			ΠΑΡΑΓΩΓΗ		
1	Ηφαιστειακά Cu-Zn (-Pb) (-Ba) τύπου Kuroko	Σφαλερίτης (Βορνίτης, Σουλφίδια Ge)	Χαμηλή	Μέτρια	<<1 00 (- 300)
2a	Πορφυριτικά φλεβών stockwork (Cu-Mo-Au)	Σουλφίδια Cu-As, βορνίτης, Σφαλερίτης	Χαμηλή	Χαμηλή	10- 100
2b	Πορφυριτικά και φλεβών stockwork Sn-Ag	Αργυροδίτης, Σφαλερίτης	Χαμηλή	Μέτρια	10- 100
3	Τύπου φλεβών (Ag-Pb-Zn)	Αργυροδίτης, Σφαλερίτης	Υψηλή (μέχρι το 1993)	Χαμηλή	10- 1000

4	Ιζηματογενή Zn-Pb-Cu (- Ba)	Σφαλερίτης, Βουρτσίτης	Υψηλή	Υψηλή	10- 100
5a-c	Ανθρακικά Zn-Pb (MVT,IRT,APT)	Σφαλερίτης, Βουρτσίτης	Υψηλή	Υψηλή	10- 1000
5d	Πολυμεταλλι κά τύπου Kipushi (KPT)	Σουλφίδια Ge (σφαλερίτη)	Υψηλή (μέχρι το 2000)	Μέτρια	10- 1000
6	Ιζηματογενή στρωματόμορ φα Cu	Σφαλερίτης, χαλκοπυρίτης, σπάνια σουλφίδια Ge	Χαμηλή	Μέτρια	1-20
5e	Ζώνες οξείδωσης KTP μεταλλευμάτ ων	Οξείδια/ Υδροξείδια Fe, σουλφίδια, αρσενίδια	Μέτρια	Χαμηλή	10- 1000
5f	Μη σουλφίδια Zn-Pb	Υδροξείδια Fe, Βιλλεμίτης, Ημιμορφίτης	Χαμηλή	Χαμηλή	10- 100
2c	Ζώνες οξείδωσης σουλφιδίων Sn	Δευτερεύων υδροξείδιο Sn,οξείδιο Sn	Χαμηλή	Χαμηλή	10- 100
7	Μεταλλεύματ α οξειδίων σιδήρου	Οξείδια/ Υδροξείδια Fe	Δεν υπάρχει	Χαμηλή	10- 50
8a	Γαιάνθρακες και λιγνίτης	Οργανικό υλικό	Μέτρια	Υψηλή	100- 1000
8b	Στάχτη γαιανθράκων και λιγνίτη	Οργανικό υλικό	Υψηλή	Υψηλή	10- 1000

6. ΓΑΛΛΙΟ, ΙΝΔΙΟ ΚΑΙ ΓΕΡΜΑΝΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

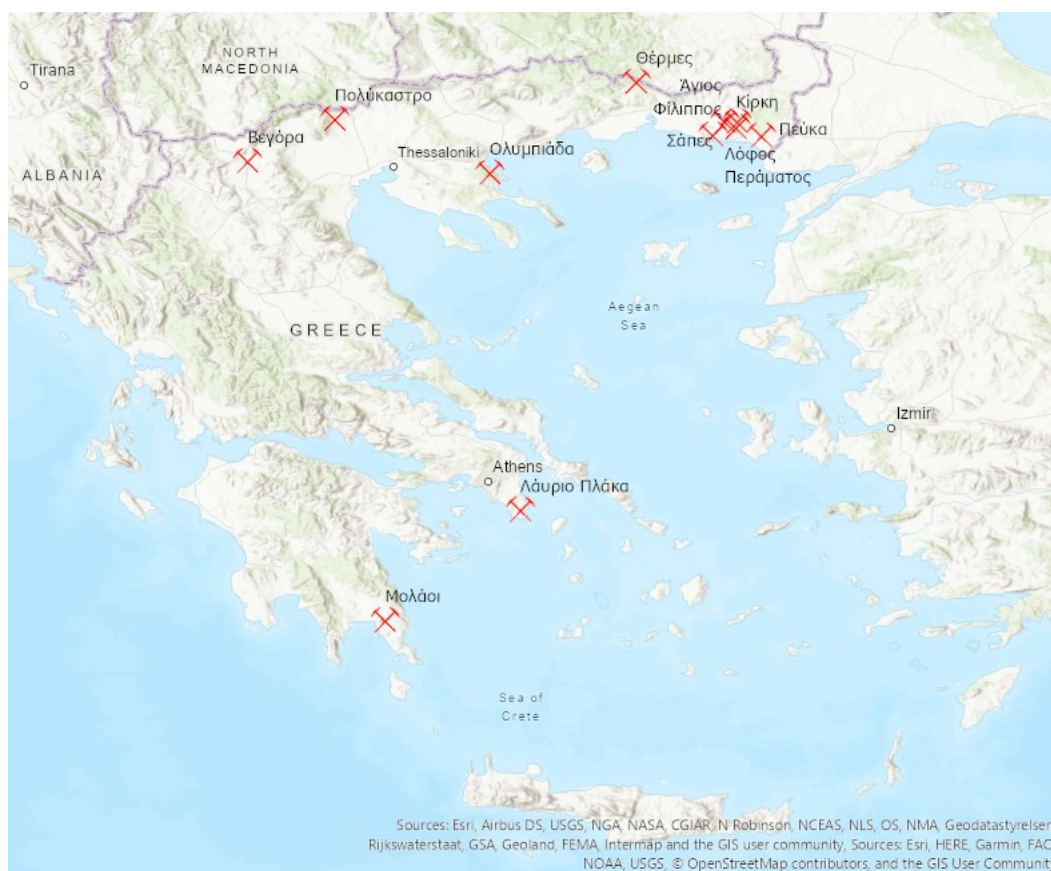
Το γεωλογικό σκηνικό της Ελλάδας αποτελείται από διάφορα γεωτεκτονικά περιβάλλοντα που αντιπροσωπεύουν διαδοχικά επεισόδια ωκεάνιων ρηγμάτων, αποκλίσεων, καταβυθίσεων και συγκρούσεων στην περιοχή της Νεοτηθύος, και είναι γνωστό ως το Ελληνικό ορογενές. Η εξέλιξη του ωκεανού της Νεοτηθύος και οι σχετικές λιθοσφαιρικές πλάκες προκάλεσαν μαγματικές διεργασίες που οδήγησαν στο σχηματισμό σημαντικών ορυκτών μεταλλευμάτων.

Οι επιθερμικές/υποθερμικές πολυμεταλλικές φλέβες του νομού Ροδόπης αποτελούν τους πιο υποσχόμενους τύπους μεταλλεύματος για την εκμετάλλευση In, Ge και Ga στην Ελλάδα (π.χ. Σάπες, Λόφος Περάματος, Πεύκα και Άγιος Φίλιππος, Σχμ. 6.0, Voudouris 2006, Melfos and Voudouris 2012, 2017, Voudouris et al. 2019, Mavrogonatos et al. 2019, 2020). Το μεταλλείο του Αγίου Φιλίππου στην Κίρκη της δυτικής Θράκης, είναι ένα πολυμεταλλικό φλεβικό κοίτασμα με επιθερμικές μεταλλοφορίες ενδιάμεσης-υψηλής θείωσης και περιέχει μια ασυνήθιστη ορυκτολογία που αποτελείται από πολλά θειοάλατα Pb-As-Cu-Bi-Sn. Φιλοξενείται σε Ηωκαινικά ιζήματα και εμφανίζει χωρικές σχέσεις με τον πορφυριτικό ρυόλιθο του ανώτερου Ολιγόκαινου που εκτίθεται στο βόρειο τμήμα της περιοχής εξόρυξης. Σύμφωνα με τους Voudouris et al. (2013), τα μεταλλεύματα του Αγίου Φιλίππου περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις In (έως 48 ppm), Ga (έως 290 ppm) και Ge (>100 ppm), που μπορεί να σχετίζονται με τους εμπλουτισμούς των In, Ga, και Ge σε βουρτσίτη (Driesner and Pintea 1994, Skarpelis 1999). Ο βουρτσίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό μεταλλεύματος Zn στο κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου, μαζί με τον σφαλερίτη, και περιέχει έως 3,5 wt% In και έως 1,6 wt% Ga, ενώ το Ge είναι παρόν σε μικρότερη ποσότητα (<0,3 wt%) , (Driesner and Pintea 1994).

Στα Πεύκα του Έβρου, η επιθερμική μεταλλοφορία υψηλής-ενδιάμεσης θείωσης σχετίζεται με φλέβες χαλαζία που φιλοξενούνται σε ανδεσιτικά και δακτιτικά ηφαιστειακά πετρώματα. Οι αναλύσεις συμπαγούς μεταλλεύματος (Melfos and Voudouris 2012), αποκάλυψαν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ίνδιο (έως 675 ppm), ενώ δεν εμφανίζουν διακριτούς εμπλουτισμούς σε Ga και Ge (μέγιστο 17 ppm και 16 ppm αντίστοιχα). Αξίζει να σημειωθεί, πως τα ορυκτά που φέρουν ίνδιο, ενώ αναφέρονται από αυτά τα κοιτάσματα μεταλλεύματος, δεν αναλύθηκαν για να προσδιοριστεί η σύστασή τους (Voudouris et al. 2019).

Ένα ακόμα πιθανό κοιτάσμα για μελλοντική εξόρυξη Ga είναι το κοιτάσμα που σχετίζεται με τη διείσδυση του Λαυρίου, και ειδικά τις γρανιτικές φλέβες (dikes) που φέρουν Pb-Zn-Cu από το κοιτάσμα της Πλάκας, όπου το Ga φτάνει τα 326 ppm. Σχετικά χαμηλότερες περιεκτικότητες σε In υπάρχουν στα κοιτάσματα αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων του Λαυρίου όπου τα συμπυκνώματα σφαλερίτη περιέχουν έως 43 ppm και τα συμπαγή μεταλλεύματα χαλκοπυρίτη έως 72 ppm In. Τα κοιτάσματα Πολυκάστρου/Κιλκίς και Μολάων/Πελοποννήσου (τύπου Κουρόκο) και τα κοιτάσματα των Θέρμων/Ξάνθης και Ολυμπιάδας/Χαλκιδικής (κοιτάσματα αντικατάστασης) θα πρέπει επίσης να αξιολογηθούν ως προς το δυναμικό τους σε In, Ge και Ga.

Τα φωσφορικά μεταλλεύματα αντιπροσωπεύουν τα μεγαλύτερα αποθέματα αρκετών εκατομμυρίων τόνων, με γενικά χαμηλή περιεκτικότητα σε Ga 0,01%-0,1%. Τα κοιτάσματα του Νεογενούς φωσφορικού άλατος της Ελλάδας περιέχουν γενικά χαμηλή περιεκτικότητα σε Ga. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν αναφερθεί στις λιμναίες λεκάνες της Βεγόρας (Βεγόρα-Κομνίνα), 40 km βορειοδυτικά της Βέροιας, όπου το Ga στα φωσφορικά πετρώματα φτάνει τα 15,9 ppm. Ωστόσο, δεν μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανές πηγές για μελλοντική εκμετάλλευση.



Σχήμα 6.0. Θέσεις Ga, In και Ge στην Ελλάδα

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική πτυχιακή εργασία αφορά την μελέτη των μετάλλων γάλλιο (Ga), ίνδιο (In) και γερμάνιο (Ge), και εστιάζει στις γενικές τους ιδιότητες, στις εφαρμογές και χρήσεις τους, στα γεωλογικά τους περιβάλλοντα και στην παρουσία τους στον ελληνικό χώρο. Πρόκειται για τρία κρίσιμα μέταλλα που έχουν αρκετές εφαρμογές και χρήσεις.

Αποτελούν πολύ σημαντικά στοιχεία σε διάφορες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας (high-tech) και πράσινης τεχνολογίας (green-tech), όπως smartphone (Ga, In), οπτοηλεκτρονική (Ge, Ga, In), οπτικές ίνες (Ge) και ηλιακά κύτταρα (Ge, Ga, In). Όσον αφορά τα περιβάλλοντα που μπορούν να συγκεντρωθούν, εμφανίζονται σε μια ποικιλία υδροθερμικών κοιτασμάτων μεταλλευμάτων, συμπεριλαμβανομένων των: ηφαιστειογενών συμπαγών σουλφιδίων (VMS), κοιτασμάτων τύπου κοιλάδας του Μισισιπή (MVT), ανθρακικά πολυμεταλλικά κοιτάσματα τύπου Tsumeb (Tsumeb στη Ναμίμπια, Kipushi στην Α.Δ. Κονγκό και το μεταλλείο Apex στη Γιούτα), διαγενετικά ιζηματογενή κοιτάσματα εκπνοής (SEDEX), επιθερμικά κοιτάσματα, πολυμεταλλικά (Sn) ή stockwork κοιτάσματα φλεβών που συνδέονται με γρανίτες και κοιτάσματα τύπου skarn.

Στον ελληνικό χώρο εμφανίζονται κυρίως στις επιθερμικές/υποθερμικές πολυμεταλλικές φλέβες του νομού Ροδόπης με τις σημαντικότερες μεταλλογενέσεις να βρίσκονται στον Άγιο Φίλιππο στην Κίρκη και στα Πεύκα του Έβρου. Ακόμα, πιθανά κοιτάσματα βρίσκονται στα μεταλλεύματα αντικατάστασης ανθρακικών του Λαυρίου και στα φωσφορικά μεταλλεύματα βορειοδυτικά της Βέροιας.

Συμπερασματικά, το γάλλιο, ίνδιο και γερμάνιο αποτελούν τρία πολύ σημαντικά κρίσιμα μέταλλα που έχουν εφαρμογή σε τεχνολογίες που αδιαμφισβήτητα θα συμβάλλουν στην εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού και θα πρέπει να αξιολογηθούν ως προς το δυναμικό τους στον ελληνικό χώρο.

- Angerer, G., Erdmann, L., Marscheider-Weidemann, F. et al. (2009) Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die künftige Rohstoffnachfrage. ISI-Schriftenreihe "Innovationspotenziale", Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung. Fraunhofer IRB-Verlag.
- Arndt, N., Kesler, S., & Ganino, C. (2012). Metals and society. An introduction to economic geology.
- Banerjee, N.N., Ghosh, B. and Das, A. (eds.) (2000) Trace Metals in Indian Coals. Allied Publishers Ltd., New Delhi. pp. 100.
- Bennett, B.R., Magno, R., Boos, J.B., Kruppa, W. and Ancona, M.G. (2005) Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review. Elsevier, Solid-State Electronics 49, 1875-1895.
- Bernstein, L.R. (1985) Germanium geochemistry and mineralogy. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 2409-2422.
- Bernstein, L.R. (1986) Geology and mineralogy of the Apex germanium-gallium mine, Washington County, Utah. United States Geological Survey, Bulletin 1577.
- Bertrand, G., Cassard, D., Arvanitidis, N., & Stanley, G. (2016). Map of critical raw material deposits in Europe. Energy Procedia, 97, 44-50.
- Bhatt, C.K. (2002) Estimation of gallium in a bauxite ore deposit using an energy-dispersive X-ray fluorescence technique. Radiation Physics and Chemistry 65, 193-197.
- Bleiwas, D.I. (2010) By-product mineral commodities used for the production of photovoltaic cells. USGS Circular 1365.
- Blengini, Gian & Latunussa, Cynthia & Eynard, Umberto & Matos, Cristina & Georgitzikis, Konstantinos & Pavel, Claudiu & Carrara, Samuel & Mancini, Lucia & Unguru, Manuela & Blagoeva, Darina & Mathieux, Fabrice & Pennington, David. (2020). Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report. 10.2873/11619.
- Butcher, T., & Brown, T. (1988). 7. Gallium. Critical metals handbook, 150.
- Cassard, D., Chabod, J.C., Marcoux, E., Bourguin, B., Castaing, C., Gros, Y., Kosakevich, A., Moisy, M. and Villefond, L. (1996) Mise en place et origine des minéralisations du gisement à Zn, Ge, Ag, (Pb, Cd) de Noailhac-Saint Salvy (Tarn, France). Chronique de la Recherche Minière 514, 3-37.

- Christie, T. and Brathwaite, B. (2002) Mineral commodity report 19 - beryllium, gallium, lithium, magnesium, uranium and zirconium. Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd, The New Zealand Ministry of Economic Development.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B. and Melcher, F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4761-4791.
- Dai, S., Wang, X., Seredin, V.V. et al. (2012) Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications. *International Journal of Coal Geology* 90-91, 72-99.
- Dasch, E.J. (ed.) (1996) *Encyclopedia of Earth Sciences*, Volume I. MacMillan Reference USA, New York.
- Dittrich, T., Seifert, T. and Gutzmer, J. (2011) Gallium -can future demand be met by geological and technological availability? Department of Mineralogy, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany. https://sga.conference-services.net/resources/1054/2590/pdf/SGA2011_0203.pdf
- Driesner, T., Pinte, I., 1994. Constraints on the conditions of wurtzite formation at the Agios Philippos Pb-Zn deposit, NE-Greece. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beiheft zum. Eur. J. Mineral.* 6, 54.
- Du, G., Zhuang, X., Querol, X. et al. (2009) Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli coalfield, Inner Mongolia, northeastern China. *International Journal of Coal Geology* 78, 16-26.
- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L. and Chen, T.T. (1986) Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex Mine, Utah. *Scientific Communications in Economic Geology* 81, 946-950.
- Dutta, P. S., Bhat, H. L. and Kumar, V. (1997) The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. *Journal of Applied Physics* 81 (9) 1 May 1997, 5822.
- Evdokimov, A.P., Ozerskii, A.Y. and Ehanin, A.G. (2004) Germanium-bearing lignites of the southeastern rim of the West Siberian Platform. *Razvedka i ohrana nedr* 6, 26-29.
- Feiser, J. (1966) *Nebenmetalle. Die Metallischen Rohstoffe, ihre Lagerungsverhältnisse und ihre wirtschaftliche Bedeutung.* 17, Band, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 61-90.
- Fisher, D. and Bahl, I.J. (1995) *Gallium Arsenide IC Applications Handbook*, Volume 1. Academic Press, Inc., San Diego, California, USA, pp. 81.

Foley, N. K., Jaskula, B. W., Kimball, B. E., & Schulte, R. F. (2017). Gallium (No. 1802-H). US Geological Survey.

Font, O., Querol, X., Juan, R., Casado, R., Ruiz, C.R., López-Soler, A., Coca, P. and García Peña, F (2007) Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. Journal of Hazardous Materials 139 (3), 413-423.

Galley, A.G., Hannington, M.D. and Jonasson, I.R. (2007) Volcanogenic massive sulphide deposits. In: Goodfellow, W.D. (ed.) Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5, 141-161.

Geier, B.H. and Ottemann, J. (1970) New primary vanadium-, germanium-, gallium- and tin-minerals from the Pb-Zn-Cu-deposit Tsumeb, South West Africa. Mineralium Deposita 5, (1), 29-40.

Gerber, G.B. and Leonard, A. (1997) Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of germanium compounds. Mutation Research 387, 141-146.

Global Industry Analysts Inc. (2010) Germanium - a global strategic business report. MCP-2637.

Goldschmidt, V.M. (1930) Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, 28, 398-401.

Goldschmidt, V.M. and Peters, C. (1933) Zur Geochemie der Germaniums. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse 31, 141-166.

Goodfellow, W.D. and Lydon, J.W. (2007) Sedimentary exhalative (SEDEX) deposits. In: Goodfellow, W.D. (ed.) Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5: 163-183.

Gouin, J., Lerouge, C., Deschamps, Y. et al. (2007) Petrological and geochemical characterisation of germanium-bearing coals from the eastern Rhodopes, Bulgaria. Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting, Dublin, 1521-1524.

Guberman, D.E. (2008) Germanium. USGS 2007 Minerals Yearbook, United States Geological Survey.

Guberman, D.E. (2011) Germanium. USGS 2009 Minerals Yearbook, United States Geological Survey.

Guberman, D.E. (2013) Germanium: Mineral Commodity Summaries 2013, United States Geological Survey, 64-65.

Hall, W.E. and Heyl, A.V. (1968) Distribution of minor elements in ore and host rock, Illinois-Kentucky Fluorite District and Upper Mississippi Valley Zinc-Lead District. Economic Geology 63, 655-670.

Haller, E.E. (2006) Germanium: from its discovery to SiGe devices. Materials Science in Semiconductor Processing 9, 408-422.

Heald, P., Hayba, D.O. and Foley, N.K. (1987) Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. Economic Geology 82, 1-26.

Hedenquist, J.W. (1987) Mineralization associated with volcanic-related hydrothermal systems in the circum-Pacific Basin. In: Horn, M.K. (ed.) Transactions of the Fourth Circum-Pacific Energy and Mineral Resources Conference, Singapore. American Association of Petroleum Geologists, 513-524.

Hill, V.G. and Sehnke, E.D. (2006) Bauxite. In: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. and Krukowski, S.T. (eds.) Industrial Minerals and Rocks, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc: Littleton, Colorado, USA.

Höll, R., Kling, M. and Schroll, E. (2007) Metallogenesis of germanium - A review. Ore Geology Reviews 30, 145-180.

Hu, R.Z., Qi, H-W., Zhou, M-F. et al. (2009) Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, South West China: A review. Ore Geology Reviews 36, 221-234.

Jambor, J.L., Owens, D.R., Grice, J.D. and Feinglos, M.N. (1996) Gallobeudantite, $\text{PbGa}_3[(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)]_2(\text{OH})_6$, a new mineral species from Tsumeb, Namibia and associated new gallium analogues of the alunite-jarosite family. The Canadian Mineralogist 34, 1305-1315.

Jaskula, B.W. (2011a) Gallium in Mineral Commodity Summaries. United States Geological Survey.

Kampunzu, A.B., Cailteux, J.L.H., Kamona, A.F., Intiomale, M.M. and Melcher, F. (2009) Sediment-hosted Zn-Pb-Cu deposits in the Central African Copperbelt. Ore Geology Reviews 35, 263-297.

- Kats, A.Ya., Kremenetsky, A.A., Podkopaev, O.I. (1998) The germanium mineral resource base of the Russian Federation. *Mineral Resources of Russia, Economics and Management* 1998 (3), 5-9.
- Kelley, K.D., Leach, D.L., Johnson, C.A. et al. (2004) Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: implications for ore formation. *Economic Geology* 99, 1509-1532.
- Ketris, M.P, Yudovich, Ya.E. (2009) Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78,135-148.
- Kovalenker, V.A., Laputina, I.P., Znamenskii, V.S. and Zotov, I.A. (1993) Indium mineralization of the Great Kuril Island Arc. *Geology of Ore Deposits* 35, 491- 495.
- Kramer, D.A. (1988) Gallium. *United States Bureau of Mines Minerals Yearbook* 1988, Volume 1, 407-411.
- Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., et al. (2005) Sediment-hosted lead- zinc deposits: A global perspective. *Economic Geology 100th Anniversary Volume* 561-607.
- Leutwein, F. and Rösler, H.J. (1956) Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. *Freiberger Forschungshefte*, C19, 1-196.
- Levine, R.M. and Wallace, G.J. (2000) The mineral industries of Armenia, Azerbaijan, Belarus, Georgia, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Moldova, Russia, Tajikistan, Turkmenistan, Ukraine, and Uzbekistan. *2000 Minerals Yearbook, United States Geological Survey*, 1-48.
- Mavrogonatos, C., Voudouris, P., Berndt, J., Klemme, S., Zaccarini, F., Spry, P.G., Melfos, V., Tarantola, A., Keith, M., Klemm, R., Haase, K., 2019. Trace elements in magnetite from the Pagoni Rachi porphyry prospect, NE Greece: Implications for ore genesis and exploration. *Minerals* 9, 725.
- Mavrogonatos, C., Voudouris, P., Zaccarini, F., Klemme, S., Berndt, J., Tarantola, A., Melfos, V., Spry, P.G., 2020. Multi-stage introduction of precious and critical metals in pyrite: a case study from the Konos Hill and Pagoni Rachi porphyry/epithermal prospects, NE Greece. *Minerals* 10, 784.
- Melcher, F., & Buchholz, P. (1988). 8. Germanium. *Critical metals handbook*, 177.
- Melcher, F. (2003) The Otavi Mountain Land in Namibia: Tsumeb, germanium and Snowball Earth. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 148, 413-435.

- Melcher, F., Oberthür, T. and Rammlmair, D. (2006) Geochemical and mineralogical distribution of germanium in the Khusib Springs Cu-Zn-Pb-Ag sulfide deposit, Otavi Mountain Land, Namibia. *Ore Geology Reviews* 28, 32-56.
- Melfos, V., & Voudouris, P. C. (2012). Geological, mineralogical and geochemical aspects for critical and rare metals in Greece. *Minerals*, 2 (4), 300-317.
- Mikolajczak C. and Harrower, M. (2012) Indium Sources and Applications. *Minor Metals Conference*, February 2012.
- Mordberg, L.E., Stanley, C.J. and Germann, K. (2001) Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian Schugorsk deposit, Russia. *Mineralogical Magazine* 65 (1) 81-101.
- Moskalyk, R.R. (2003) Gallium: the backbone of the electronics industry. *Minerals Engineering* 16, 921-929.
- Queneau, P.B., Avotins, P.V. and Farris, L.F. (1986) Germanium recovery from Fargo Oil's Lang Bay property. *CIM Bulletin* 79 (886), 92-97.
- Roskill Information Services Ltd. (1988) The economics of germanium.
- Roskill (2011) Gallium: Global Industry Markets and Outlook, 8th Edition. Roskill Information Services Ltd., London, UK.
- Rytuba, J.J., John, D.A., Foster, A., Ludington, S.D. and Kotlyar, B. (2003) Hydrothermal enrichment of gallium in zones of advanced argillic alteration -examples from the Paradise Peak and McDermitt ore deposits, Nevada. *United States Geological Survey Bulletin* 2209-C. <http://pubs.usgs.gov/bul/b2209-c/>
- SAFC (2011) Triethylgallium - TEGa. <http://www.safcglobal.com/safc-hitech/en-us/home/overview/products/gallium/triethylgallium.html>
- Sahlström, F., Arribas, A., Dirks, P., Corral, I., & Chang, Z. (2017). Mineralogical distribution of germanium, gallium and indium at the Mt Carlton high-sulfidation epithermal deposit, NE Australia, and comparison with similar deposits worldwide. *Minerals*, 7(11), 213.
- Saini-Eidukat, B., Melcher, F. and Lodziak, J. (2009) Zinc-germanium ores of the Tres Marias Mine, Chihuahua, Mexico. *Mineralium Deposita* 44, 363-370.
- Savage, N. (2011) Solar Cell Breaks Efficiency Record. *IEEE spectrum*. <http://spectrum.ieee.org/green-tech/solar/solar-cell-breaks-efficiency-record>

- Schneider, J., Melcher, F. and Brauns, M. (2007) Concordant ages for the giant Kipushi base metal deposit from direct Rb-Sr and Re-Os dating of sulfides. *Mineralium Deposita* 42, 791-797.
- Schwarz-Schampera, U. and Herzig, P.M. (2002) Indium:Geology, Mineralogy, and Economics. Springer-Verlag,Berlin.
- Schwarz-Schampera, U., Terblanche, H. and Oberthür,T.H. (2010) Volcanic-hosted massive sulphide deposits in the Murchison greenstone belt, South Africa. *Mineralium Deposita* 45/2, 113-145.
- Schwarz-Schampera, U. (2014). Indium. *Critical metals handbook*, 204-229.
- Scott, J.D. (1971) Crystal structure of a new mineral,sohngeite. In *Mineralogical Notes*. The American Mineralogist 56, 355.
- Seifert, T.H. and Sandmann, D. (2006) Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic veintype deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany. *Ore Geology Reviews* 28 (1), 1-31.
- Semaw, S. (1997). *Late Pliocene Archaeology of the Gona River Deposits, Afar, Ethiopia*. Rutgers The State University of New Jersey-New Brunswick.
- Seredin, V.V. and Finkelman, R.B. (2008) Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology* 76, 253-289.
- Seredin, V.V. (2012) Proizvodstvo germaniya iz buryh uglei mestorozhdeniya Ulantuga. *Energetik* 2012, N3, 19-23 (in Russian)
- Seredin, V.V., Dai, S., Sun, Y., Chekryzhov, I.Yu. (2013)Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies.*Applied Geochemistry* (2013), 31, 1-11 doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.009>
- Sinclair, W.D., Kooiman, G.J.A., Martin, D.A. and Kjarsgaard, I.M. (2006) Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick. *Ore Geology Reviews* 28, 123-145.
- Skarpelis, N., 1999. The Agios Filippos ore deposit, Kirki (Western Thrace). A base metal part of a high sulfidation epithermal system. *Bull. Geol. Soc. Greece* XXXIII, 51 □ 60.
- Smirnov, V. I. (1977) Deposits of Germanium. In:Smirnov, V.I. *Ore Deposits of the USSR*. Vol III.Pitman Publishing Pty. Ltd. 455-462.
- Solarbuzz (2011) Global PV Market. <http://www.solarbuzz.com/facts-and-figures/market-facts/globalpv-market>
- Stoiber, R.E. (1940) Minor elements in sphalerite.*Economic Geology* 1 June 1940, 35 (4), 501-519.

Swaine, D.J. (1990) Trace Elements in Coal. Butterworths, London, pp. 278.

Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) The Continental Crust: its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford.

Tsirambidis, A.E., 2005. The Mineral Wealth of Greece.

Van Nostrand, D., Abreu, S.H., Callaghan, J.J., Atkins, F.B., Stoops, H.C. and Savory, C.G. (1988) In-111-labeled white blood cell uptake in noninfected closed fracture in humans: prospective study. Radiology 167, 495-498.

Voudouris, P., 2006. Te-rich magmatic-hydrothermal systems in northeastern Greece. Mineral. Petrol. 87, 241-275.

Voudouris, P., Melfos, V., Spry, P.G., Kartal, T., Schleicher, H., Moritz, R., Ortelli, M., 2013. The Pagoni Rachi/Kirki Cu-Mo-Re-Au-Ag-Te deposit, northern Greece: mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of a telescoped porphyry-epithermal system. Can. Mineral. 51, 411-442.

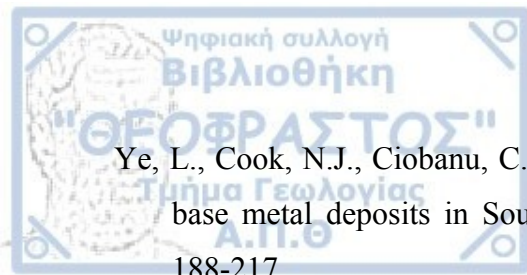
Voudouris, P., Mavrogonatos, C., Spry, P.G., Baker, T., Melfos, V., Klemd, R., Haase, K., Repstock, A., Djiba, A., Bismayer, U., Tarantola, A., Scheffer, C., Moritz, R., Kouzmanov, K., Alfieris, D., Papavassiliou, K., Schaarschmidt, A., Galanopoulos, E., Galanos, E., Kołodziejczyk, J., Stergiou, C., Melfou, M., 2019. Porphyry and epithermal deposits in Greece: an overview, new discoveries, and mineralogical constraints on their genesis. Ore Geol. Rev. 107, 654-691.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.01>.

Voudouris, P., Repstock, A., Spry, P. G., Frenzel, M., Mavrogonatos, C., Keith, M.,... & 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, 104348.

Weeks, R.A. (1989) Gallium, Germanium and Indium Resources. In: Carr, D.D. and Herz, N. (eds.) Concise Encyclopedia of Mineral Resources, Pergamon Press, Oxford, UK. pp. 133.

Werner, T. T., Mudd, G. M., & Jowitt, S. M. (2017). The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. Ore Geology Reviews, 86, 939-956.

Yang, X., Yun, Z., Yuxia, G. and Banghui, G. (2003) A novel biotechnological process for germanium recovery from brown coal. Proceedings International Biohydrometallurgy Symposium IBS 2003, Athens.



Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L. et al. (2011) Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICP-MS study. Ore Geology Reviews 39, 188-217.

ZSW-Zentrum für Sonnenenergie - und Wasserstoff-Forschung (2012) Results - Annual Report 2011, pp. 88