



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



ΚΥΡΙΑΚΟΣ Ξ. ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ
ΑΕΜ 5906

ΟΙ ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2022





ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ Ξ. ΚΥΡΙΑΚΟΣ

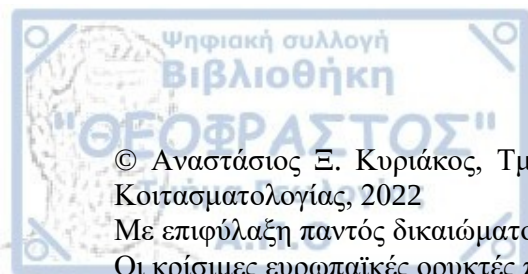
ΟΙ ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΕΡΩΠΑΙΚΕΣ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Καθηγητής

© Αναστάσιος Ξ. Κυριάκος, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



© Αναστάσιος Ξ. Κυριάκος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Οι κρίσιμες ευρωπαϊκές ορυκτές πρώτες ύλες - *Διπλωματική Εργασία*

© Anastasios X. kyriakos, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2022

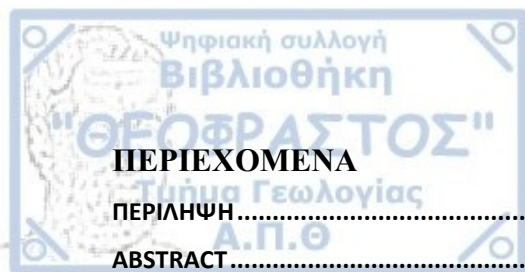
All rights reserved.

The European critical raw materials - *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.





ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ABSTRACT.....	8
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
2. ANTIMONIO	12
3. ΒΑΡΥΤΗΣ	14
4. ΒΩΞΙΤΗΣ.....	16
5.ΒΗΡΥΛΛΙΟ.....	18
6. ΒΙΣΜΟΥΘΙΟ.....	19
7. ΒΟΡΙΚΑ ΆΛΑΤΑ.....	20
8. ΚΟΒΑΛΤΙΟ	20
9. ΆΝΘΡΑΚΑΣ ΟΠΤΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗΣ	23
10. ΦΘΟΡΙΤΗΣ	24
11. ΓΑΛΛΙΟ.....	26
12. ΓΕΡΜΑΝΙΟ	27
13. ΆΦΝΙΟ	28
14. ΊΝΔΙΟ	29
15. ΛΙΘΙΟ	31
16. ΜΑΓΝΗΣΙΟ	34
17. ΦΥΣΙΚΟΣ ΓΡΑΦΙΤΗΣ.....	35
18. ΝΙΟΒΙΟ	36
19. ΟΡΥΚΤΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ	38
21. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ.....	44
22. ΣΚΑΝΔΙΟ	48
23. ΠΥΡΙΤΙΟΥΧΟ ΜΕΤΑΛΛΟ	49
24. ΣΤΡΟΝΤΙΟ	51
25. ΤΑΝΤΑΛΙΟ	52
26. ΤΙΤΑΝΙΟ	53
27. ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ	54
28. ΒΑΝΑΔΙΟ.....	56
29. ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	56
30. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	61
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	61



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ευρωπαϊκές κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες

Αναστάσιος Κυριάκος

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μελετά τον ανανεωμένο κατάλογο με τις κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 2020. Εξετάζει κάθε μια ορυκτή ύλη ξεχωριστά και αναφέρει τα χαρακτηριστικά της. Δίνονται πληροφορίες για τους βασικούς τύπους κοιτασμάτων ή τις πηγές από όπου εξάγεται κάθε ύλη, καθώς επίσης γίνεται αναφορά στην παραγωγή και σε μερικά κοιτάσματα στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης που υπάρχουν εξορύξεις. Τέλος υπάρχει μια ειδική αναφορά για την Ελλάδα, τα ήδη υπάρχοντα κοιτάσματα που παρουσιάζουν κρίσιμες ύλες καθώς και τις πιθανές πηγές από τις οποίες μπορεί να υπάρξει μια μελλοντική εκμετάλλευσή.



ABSTRACT

The European critical raw materials

Anastasios Kyriakos

The current thesis studies the revised list of critical raw materials that have been established by the European Commission in 2020. It examines every raw material one by one, and also describes their characteristics. Further information is provided about the basic types of deposits or the sources that every material is extracted from. Also, reference is made about the material production and some of the deposits existing in the countries of the European Union where mining is in process. Lastly, there is a special report about the existing deposits of Greece, which include critical materials as well as the possible sources that can lead into future mining.

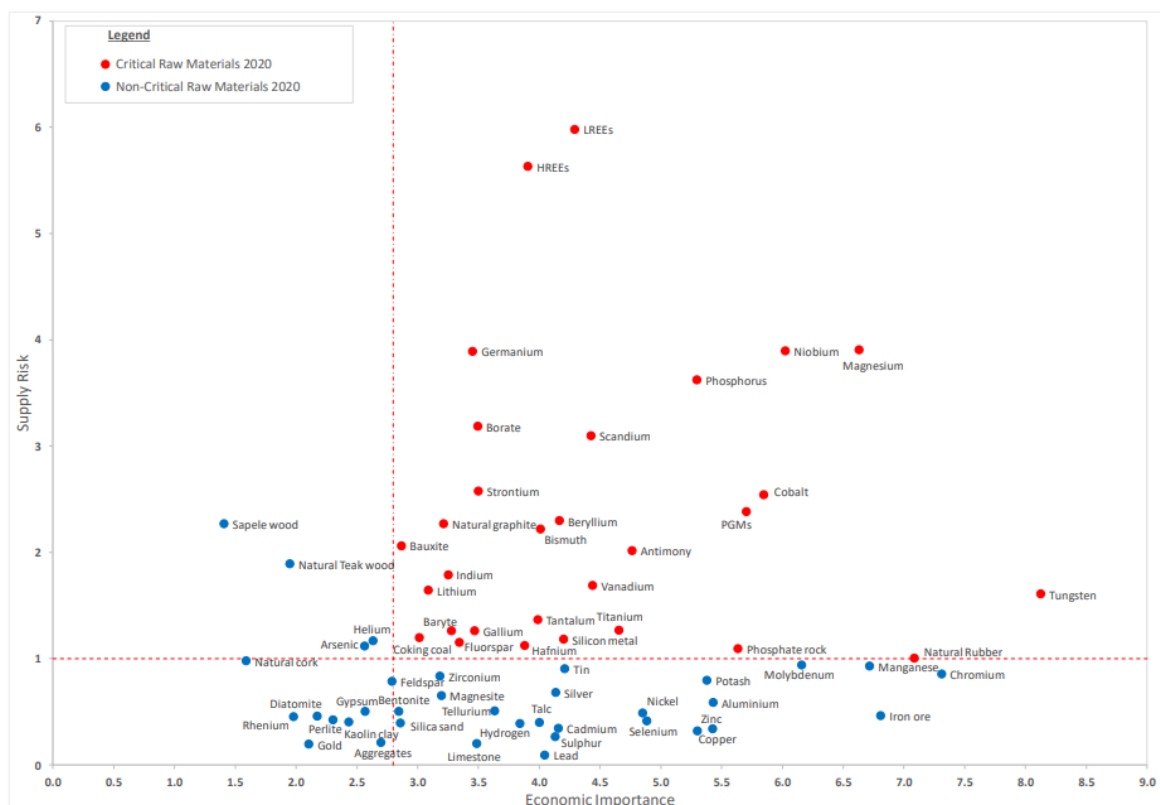


ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της παρούσας πτυχιακής εργασίας μου ανέθεσε ο επιβλέπωντας καθηγητής Βασίλειος Μέλφος έπειτα από συζήτηση, τον οποίο ευχαριστώ πολύ για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Είχα την ευκαιρία να δω από μια διαφορετική οπτική τις κρίσιμες ύλες αλλά και να αντιληφθώ την σημασία που έχουν στην καθημερινότητα μας. Επίσης πήρα μια καλή ιδέα για την παραγωγή στην Ευρώπη καθώς και την χωρά μας σχετικά με το δυναμικό που έχει αλλά και που μπορεί να αποκτήσει στο μέλλον.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη που μου έδωσαν όλα τα χρονιά των σπουδών μου καθώς επίσης και τους φίλους μου που ήταν δίπλα μου και μου στάθηκαν στα καλά και στα άσχημα.

Οι κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες τα τελευταία χρόνια αποτελούν μεγάλο θέμα συζήτησης και αυτό οφείλεται τόσο στις χρήσεις που παρουσιάζουν ειδικά για εφαρμογές στις νέες τεχνολογίες. Γενικά ως κρίσιμες ύλες θεωρούνται οι ύλες που παρουσιάζουν κίνδυνο να μην είναι επαρκείς τις επόμενες δεκαετίες και παρουσιάζουν σημαντική οικονομική σημασία (Σχ. 1). Οι κρίσιμες ύλες κατανέμονται σε ειδικές λίστες οι οποίες επανεξετάζονται ανά συγκεκριμένα διαστήματα (Watari et al. 2020). Αυτές οι λίστες παρουσιάζουν μερικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών χωρών. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ξεκίνησε το 2011 με την πρώτη λίστα η οποία επανεξετάστηκε το 2014, το 2017 και το 2020. Ο κατάλογος κρίσιμων πρώτων υλών (CRM) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για το 2020 στον (Πίν. 1) (European Commission 2020).



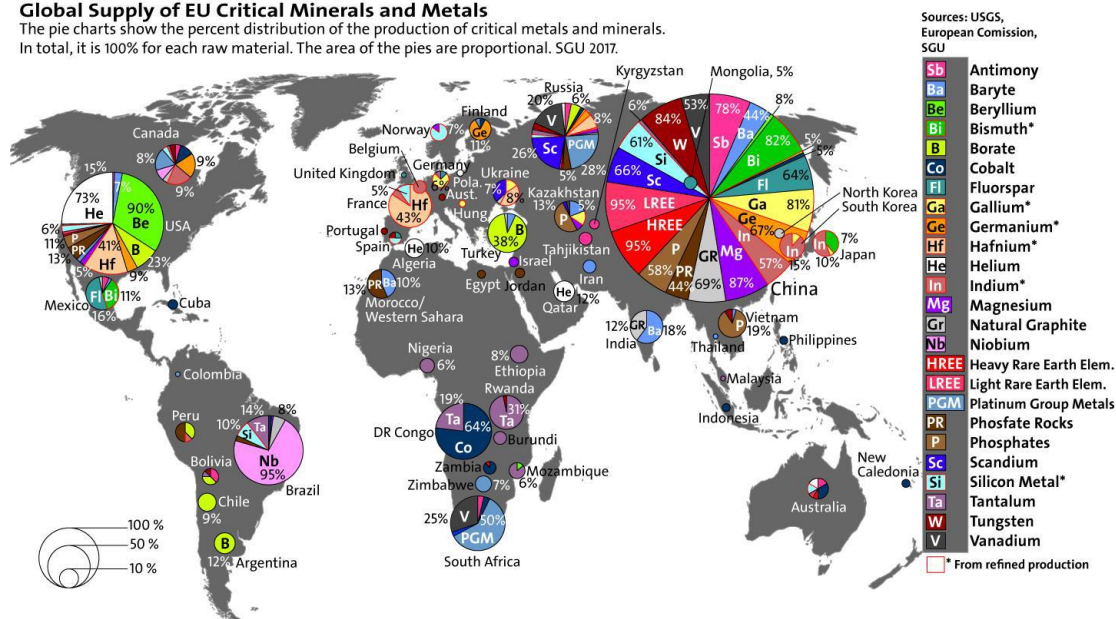
Σχ. 1: Αξιολόγησης κρίσιμότητας για CRM το 2020 με βάση την οικονομική σημασία και τον κίνδυνο προσφοράς τους (European commission 2020).

Το θέμα των κρίσιμων υλών αποτελεί μεγάλο πρόβλημα για πολλές χώρες καθώς η παραγωγή για πολλές ύλες συγκεντρώνεται σε ελάχιστες χώρες μόνο (Σχ. 2). Το γεγονός ότι πολλές από αυτές τις χώρες βρίσκονται υπό χαμηλή πολιτικοοικονομική σταθερότητα δημιουργεί τον φόβο πιθανού αποκλήσου. Η Ευρώπη τα τελευταία χρόνια έχει δραστηριοποιηθεί στο να γίνει όσο το δυνατόν πιο αυτόνομη σε CRM καταφέρνοντας να έχει

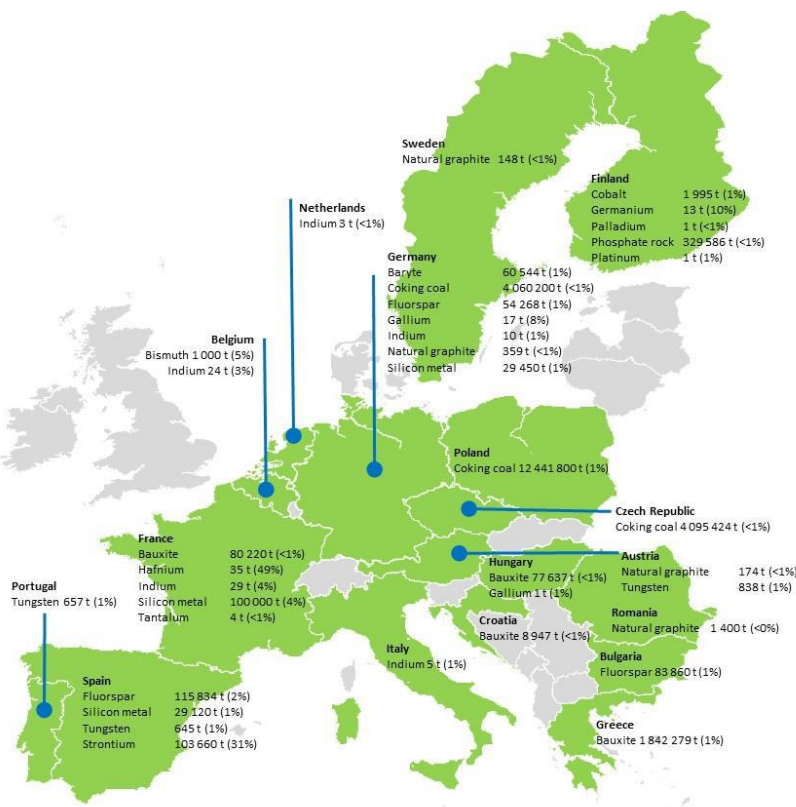
μεγάλο ποσοστό στην παγκόσμια παραγωγή (Σχ. 3) αλλά κάνοντας και σημαντική διαχείριση μέσο κυκλικής οικονομίας και ανακύκλωσης βέβαια έχει ακόμα δρόμο μέχρι να καταφέρει τον στόχο της.

Global Supply of EU Critical Minerals and Metals

The pie charts show the percent distribution of the production of critical metals and minerals. In total, it is 100% for each raw material. The area of the pies are proportional. SGU 2017.



Σχ. 2 : Χάρτης που δείχνει το ποσοστό με το οποίο διάφορες χώρες συμμετέχουν στην παγκόσμια προσφορά (Αρβανιτίδης 2020).



Σχ. 3 : Οι χώρες παραγωγοί CRM της ΕΕ και η μερίδα παγκόσμιας προσφοράς σε για την περίοδο 2012-2016 (European commission 2020).

Στα κεφάλαια που θα αναπτυχθούν παρουσιάζεται η κάθε ορυκτή ύλη που αναφέρεται στον πίνακα 1 (εξάιρεση αποτελεί το φυσικό καουτσούκ) μαζί με τα κοιτασματολογικά της δεδομένα καθώς και δεδομένα για διαθέσιμους πόρους και αποθέματα για τις χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Πίν. 1: Κρίσιμες ύλες για το 2020 σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή επιτροπή.

Αντιμόνιο	Άφνιο	Φωσφόρος
Βαρύτης	Βαριές σπάνιες γαίες	Σκάνδιο
Βηρύλλιο	Ελαφρές σπάνιες γαίες	Πυριτιούχο μέταλλο
Βισμούθιο	Ίνδιο	Ταντάλιο
Βορικά άλατα	Μαγνήσιο	Βολφράμιο
Κοβάλτιο	Φυσικός γραφίτης	Βανάδιο
Άνθρακας οπτανθρακοποίησης	Φυσικό καουτσούκ	Βωξίτης
Αργυραδάμας	Νιόβιο	Λίθιο
Γάλλιο	Μέταλλα της ομάδας της Πλατίνας	Τιτάνιο
Γερμάνιο	Φωσφορίτης	Στρόντιο

2.Αντιμόνιο

2.1 Γενικά

Το αντιμόνιο είναι ασημί-γκρίζο μεταλλοειδές, ο χημικός του τύπος συμβολίζεται με Sb και βρίσκεται σταθερό στην φύση. Έχει χαμηλό σημείο τήξης στους 630 °C και η πυκνότητα του είναι 6,697 g/cm³. Συναντάται σε πάνω από 100 διαφορετικά ορυκτά με κύριο στο τον αντιμονίτη σχετίζεται πολύ με στοιχεία όπως ο χρυσός ο αργυρός και ο υδράργυρος και πολύ συχνά βρίσκεται μαζί με αυτά. Η χρήση του αντιμονίου είναι στα επιβραδυντικά φλόγας και στην συνέχεια ακολουθούν οι μπαταρίες (lead-acid batteries) και τα κράματα κυρίως του μόλυβδου ενώ άλλες χρήσεις που παρουσιάζονται είναι τα κεραμικά, ύαλοι, οι καταλύτες στα πλαστικά οι χρωστικές (Blengini et al. 2020).

2.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα κυριότερα κοιτάσματα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το είδος του κοιτάσματος 1) Κοιτάσματα με χαλαζιακές και ανθρακικές φλέβες σε πρασινοσχιστόλιθους και κοιτάσματα αντικατάστασης σε ανθρακικά πετρώματα. 2) Επιθερμικά κοιτάσματα χρυσού - αντιμονίου και 3) Κοιτάσματα μειωμένου μαγματικού χρυσού.

Τα κοιτάσματα σε πρασινοσχιστόλιθους έχουν μεγάλη οικονομική σημασία και μπορεί να περιέχουν από 1,5 έως 25% αντιμονίτη. Συνήθως αποτελούνται από συστήματα φλεβών που περιέχουν χρυσό - αντιμόνιο -χαλάζια- και ανθρακικά που φιλοξενούνται σε μετα-ηφαιστειακά ή μετα-ιζηματογενή πετρώματα. Τα κοιτάσματα αντικατάστασης που συναντώνται συνήθως σχετίζονται με παρόμοιες μετα-ιζηματογενείς ακολουθίες που θεωρείται ότι σχηματίζονται λόγω υδροθερμικών εξαλλοιώσεων (Gunn et al. 2014).

Τα επιθερμικά κοιτάσματα χρυσού-αντιμονίου είναι γενικά μικρότερα από τα προηγούμενα που αναφέρθηκαν και περιέχουν συνήθως έως και 3,5% αντιμονίτη (Sb_2S_3), ο σχηματισμός αυτών των επιθερμικών κοιτασμάτων συνδέεται με την τοποθέτηση συστημάτων πορφυριτικού χαλκού στον άνω τμήμα του φλοιού. Η μεταλλοφορία γενικά έχει την μορφή φλεβών με αντιμονίτη η τετραεδρίτη αλλά μπορεί να συναντάται και διάσπαρτη.

Τα συστήματα μειωμένου μαγματικού χρυσού συνδέονται με μαγματικές διεισδύσεις πλουτωνικών σωμάτων συνήθως γρανιτών ενώ η μεταλλοφορία έχει την μορφή χαλαζιακών -ανθρακικών sheeted veins μπορεί όμως να συναντάται και σε σώματα αντικατάστασης ή ακόμα και σε skarn μεταλλοφορίες. Η μεταλλοφορία μπορεί να είναι εμπλουτισμένη σε αρκετά μέταλλα όπως χρυσό, τελλούριο, βολφράμιο, αρσενικό και αντιμόνιο αυτά τα κοιτάσματα μπορεί να μοιάζουν πολύ σε μέγεθος με τα κοιτάσματα που συναντάμε στους πρασινοσχιστόλιθους αλλά έχουν πολύ μικρότερη περιεκτικότητα που φτάνει από 0.1 έως 1.5% σε αντιμονίτη (Gunn et al. 2014).

2.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η κύρια χώρα παράγωγος είναι η Κίνα ενώ ακολουθούν το Τατζικιστάν και η Ρωσία. Στην Ευρώπη δεν γίνεται εξόρυξη αντιμονίου. Όμως κοιτάσματα αντιμονίου αναφέρθηκαν στο Rockliden της Σουηδίας περίπου 10 Mt με 0,18% Sb, (περιέχει επίσης 4,03% Zn, 1,82% Cu, 52 ppm Ag, 0,06 ppm Au) (Depauw, G. 2009). Η Αυστρία έχει πολλά κοιτάσματα ή εμφανίσεις και παλαιότερη παραγωγή αντιμονίου είτε ως κύριο αγαθό είτε ως υποπροϊόν. Στην Ιταλία υπολογίζονται περίπου 400 τόνοι αντιμονίου στο κοιτάσμα Su Suergiu στη Σαρδηνία (Lauri et al. 2018). Στην Πορτογαλία, το αντιμόνιο εξορύσσονταν μέχρι το 1967, όταν έκλεισε το ορυχείο Barroca da Mina/Barroca da Santa. Τα πορτογαλικά κοιτάσματα υπολογίστηκαν ότι έχουν 17.700 τόνους εναπομείναντες πόρους αντιμονίου (Lauri et al. 2018). Στη Βουλγαρία, πραγματοποιήθηκε ερευνητική δραστηριότητα για κοιτάσματα χρυσού-αντιμονίου το 2017. Σύμφωνα με την αναφερόμενη άδεια εξερεύνησης, η εκτιμώμενη συνολική ποσότητα αντιμονίου από αυτά τα κοιτάσματα ήταν 124.000 τόνοι (Blengini et al. 2020). Επιπλέον, εμφανίσεις και πόροι αντιμονίου αναφέρθηκαν στην Τσεχία, την Ουγγαρία, την Ελλάδα, το Λουξεμβούργο, την Γαλία, την Γερμανία, την

Σουηδία, την Φιλανδία, την Σλοβακία, τη Ρουμανία, τη Σλοβενία και την Ισπανία (Lauri et al. 2018).

3. Βαρύτης

3.1 Γενικά

Ο βαρύτης είναι ένα φυσικό ορυκτό με χημικό τύπο Ba που συναντάται στην φύση σαν σουλφίδιο $BaSO_4$ είναι αδρανές, μη τοξικό και αδιάλυτο στο νερό έχει αρκετά υψηλή πυκνότητα 4.5 g/cm^3 και υψηλό σημείο τήξεως στους 1580°C το χρώμα του ποικίλη από λευκό έως σκούρο ανάλογα με την παρουσία ακαθαρσιών στο ορυκτό. Οι χρήσεις του ποικίλουν με βασικότερη τα ρευστά γεωτρήσεων επίσης χρησιμοποιείται σε εφαρμογές πλαστικών, καουτσούκ και χρωμάτων, στην βιομηχανία χημικών καθώς και σε ιατρικές εφαρμογές, και σε δομικά.

3.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα κοιτάσματα βαρύτη κατατάσσονται σε 3 κυρίους τύπους τα στρωματομόρφα, τα φλεβικά και τα υπολειμματικά.

Τα στρωματομόρφα κοιτάσματα σχηματίζονται κοντά στον πυθμένα ιζηματογενών λεκανών λόγω καταβύθισης του βαρύτη αναφέρονται και ως κοιτάσματα SEDEX, σχετίζονται συνήθως με ηφαιστειακή δραστηριότητα και κρυστάλλωση σουλφιδίων κυρίως ψευδάργυρου και μόλυβδου και τα στρωματά μπορεί να είναι μεγάλου ή μικρού πάχους ενώ μπορεί να συναντώνται και λαμινώσεις, η περιεκτικότητα σε βαρύτη κυμαίνεται μεταξύ 50-95 %.

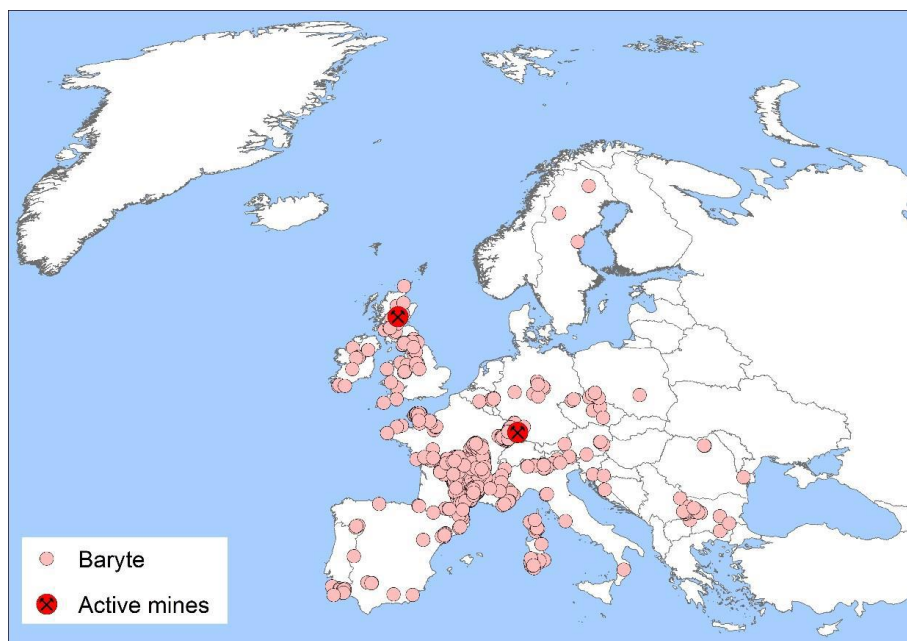
Τα φλεβικά κοιτάσματα σχηματίζονται κυρίως λόγω παρουσίας υδροθερμικών ρευστών εμπλουτισμένα με βάριο τα οποία ρεύουν μέσα σε ρήγματα, ρωγμές και κοιλότητες. Μερικές φορές τα υγρά διαλύουν τα περιβάλλοντα πετρώματα για να σχηματιστούν ακανόνιστες καταθέσεις αντικατάστασης.

Τα υπολειμματικά κοιτάσματα σχηματίζονται από την καταστροφή των πετρωμάτων των προηγούμενων δυο τύπων κοιτασμάτων αφήνοντας με αυτόν τον τρόπο ακανόνιστες μάζες βαρύτη.

3.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η κύρια χώρα παραγωγός είναι η Κίνα με προσφορά περίπου 38% της συνολικής παραγωγής την περίοδο 2012-2016 ενώ ακολουθεί η Ινδία. Στην Ευρώπη (Σχ. 4) οι μονές χώρες που πραγματοποιούν εξορύξεις είναι η Γερμανία και η Βουλγαρία όμως υπάρχουν και άλλες χώρες στις οποίες υπάρχουν μικρά κοιτάσματα (Βέλγιο, Βουλγαρία, Κροατία, Τσεχία,

Γαλλία, Γερμανία, Ιρλανδία, Ιταλία, Πολωνία, Πορτογαλία, Ρουμανία, Ισπανία, Σουηδία). Στην Πορτογαλία, ένα αποδεδειγμένο απόθεμα ορυκτών 112.000 τόνων για βαρύτη υπάρχει στο ορυχείο Fe-Mn-βαρύτη Serras da Mina. (Blengini et al.2020).

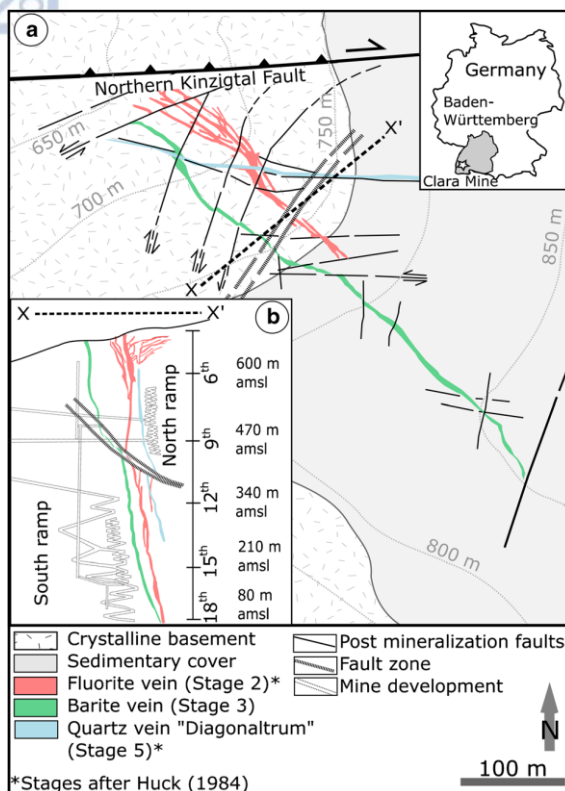


Σχ. 4: Εμφανίσεις Βαρύτη στην ΕΕ σύμφωνα με τις βάσεις δεδομένων FODD, ProMine, M4EU (Lauri et al. 2018)

3.4 Κοίτασμα βαρύτη/φθορίτη Clara στην Γερμανία

Το ορυχείο Clara βρίσκεται στην κοιλάδα Rankach, στην νοτιοδυτική Γερμανία, στην επαρχία της Βάδης-Βυρτεμβέργης. Οι καταθέσεις του ορυχείου Clara περιέχουν άφθονο βαρύτη και φθορίτη καθώς και οξείδια σιδήρου και μαγγανίου και σουλφοάλατα. Οι φλέβες βαρύτη και οι φλέβες φθορίτη είναι οι πιο σημαντική μεταλλοφορία στο ορυχείο. Οι φλέβες βαρύτη και φθορίτη φιλοξενούνται από παραγενύσιο που ανήκουν σε ένα σύμπλεγμα γνευσίων (Zentralschwarzwälder Gneiskomplex). Τα ορυκτά των γνευσίων δείχνουν να έχουν δεχτεί ισχυρή σερικιτίωση ή/και χλωρίωση που συνοδεύεται από ισχυρή πυριτίωση και καθίζηση αιματίτη, το ιζηματογενές κάλυμμα αποτελείται από αρκόζες και ψαμμίτες. Το σύστημα φλεβών Clara έχει υποδιαιρεθεί σε πέντε στάδια(Σχ. 5). Το (1) αντιπροσωπεύεται από έντονη πυριτίωση (2) (κύριο στάδιο φθορίτη) που αποτελείται από φθορίτη-χαλαζολλαίτη μαζί με δευτερεύοντα σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη. Το τρίτο στάδιο (3) (κύριο στάδιο βαρύτη) είναι η κύρια πηγή βαρύτη ακολουθεί την παλαιότερη φλέβα φθορίτη ιδιαίτερα στα ΝΑ τμήματα αλλά κυρίως τρέχει παράλληλα με αυτήν και τέμνει ασύμφωνα το ιζηματογενές κάλυμμα, ο βαρύτης υποδιαιρείται σε 4 διαφορετικά υποστάδια και αποτελείται από βαρύτη -φθορίτη και σε μικρότερες ποσότητες σιδηροπυρίτη, μαρκασίτη, χαλκοπυρίτη. Το τέταρτο στάδιο (4) χαρακτηρίζεται από διαφορετικές γενιές βαρύτη, φθορίτη,

χαλκοπυρίτη και μαρκασίτη. Το πέμπτο στάδιο (5) κυριαρχείται από χαλαζία και διασχίζει τον παλαιότερο φθορίτη και φλέβες βαρύτη (Keim et al. 2019).



Σχ. 5 : Γεωλογικός χάρτης του συστήματος φλεβών του κοιτάσματος Clara (Keim et al. 2019).

4. Βωξίτης

4.1 Γενικά

Ο βωξίτης είναι ένα ετερογενές μετάλλευμα που αποτελείτε κυρίως από ορυκτά που περιέχουν αλουμίνιο όπως ο γκιψίτης, το διάσπορο και ο μπεμίτης καθώς επίσης και από πυρίτιο και οξείδια του σιδήρου, περιέχει πάνω από 40% σε οξείδια του αλουμίνιου και είναι η κύρια ορυκτή πρώτη ύλη από την οποία παράγεται το αλουμίνιο όμως περνάει πρώτα από ένα ενδιάμεσο στάδιο την αλουμίνα. Οι χρήσεις του είναι κυρίως για την παραγωγή αλουμίνας κατά 95% ενώ το υπόλοιπο 5% είναι για μη μεταλλουργικές χρήσεις, πυρίμαχα υλικά, την βιομηχανία τσιμέντου, λειαντικά υλικά και χημικά (Blengini et al. 2020).

4.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Ο βωξίτης είναι το μόνο μετάλλευμα που συμφέρει εμπορικά να εξάγουμε αλουμίνιο καθώς περιέχει 40-60% σε οξείδιο του αλουμίνιου και πιο συγκεκριμένα ο γκιψήτης περιέχει 65% Al_2O_3 ενώ ο μπεμίτης και το διάσπορο περίπου 85% Al_2O_3 το κάθε ένα. Τα κοιτάσματα του βωξίτη σχηματίζονται από συσσωρεύσεις υπολειμματικών υλικών από πετρώματα πλούσια σε αργιλοπυριτικές ενώσεις που δεχτήκαν διάβρωση σε τροπικές ή

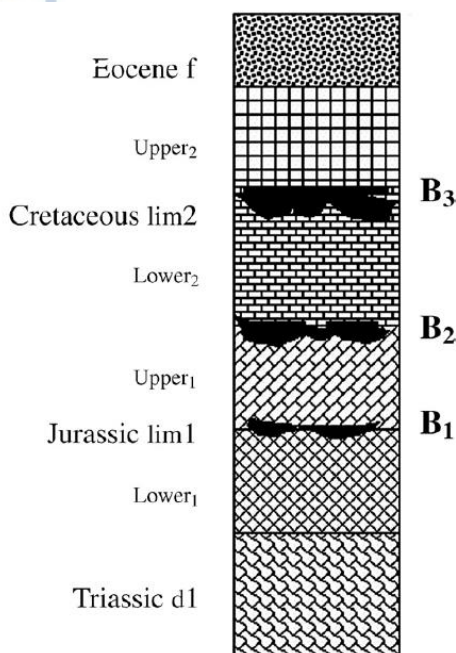
υποτροπικές κλιματικές συνθήκες. Χωρίζονται σε δυο κυρίες κατηγορίες τα αυτόχθονα όπου οι βωξίτες βρίσκονται κοντά στα όρια των μητρικών πετρωμάτων και από πάνω για να διατηρηθούν τα κοιτάσματα έχουμε απόθεση ιζηματογενών πετρωμάτων και τα αλλόχθονα κοιτάσματα όπου το μετάλλευμα αποτίθεται σε άλλες θέσεις όπως καρστικά έγκοιλα και από πάνω έχουμε πάλι απόθεση ιζηματογενών πετρωμάτων.

3.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Στην παγκόσμια αγορά κυρίαρχες χώρες είναι η Αυστραλία, η Μαλαισία και η Γουινέα. Η Ελλάδα είναι ο κορυφαίος παραγωγός βωξίτη στην ΕΕ, με ετήσια παραγωγή σχεδόν 1.850 kt, κατά μέσο όρο την περίοδο 2012-2016. Τα λειτουργικά ορυχεία βρίσκονται στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας στη Στερεά Ελλάδα και ανήκουν στην Mytilineos Holdings SA και στην Imerys Industrial Minerals Greece (Vassiliadou 2015). Μικρές ποσότητες βωξίτη εξορύσσονται επίσης στην Ουγγαρία και τη Γαλλία (περίπου 80 kt ετησίως η καθεμία) και την Κροατία (κάτω από 9 kt ετησίως) (Blengini et al 2020).

4.4 Κοίτασμα Παρνασσού-Γκιώνας στην Ελλάδα

Το κοιτάσματα βωξίτη Παρνασσού-Γκιώνας της Ελλάδας κατηγοριοποιείται ως κοιτάσμα καρστικού βωξίτη και φιλοξενούνται μέσα σε ανθρακικά πετρώματα. Διακρίνεται σε τρεις ορίζοντες βωξίτη, B1, B2 και B3, οι οποίοι παρεμβάλλονται με νηριτικούς ασβεστόλιθους, ηλικίας Ανώ Ιουρασικό έως Μέσο Κρητιδικό (Σχ. 6). Ο πιο σημαντικός οικονομικός ορίζοντας είναι ο B3, ο οποίος αναπτύσσεται σε μεγάλες αποστάσεις ως συνεχές στρώμα πάχους 1-10 m. Το μετάλλευμα βωξίτη αποτελείται από χονδρόκοκκα στρώματα με πεισσίλιθους ή ωσίλιθους και λεπτόκοκκες στρώσεις, είναι από σκούρο κόκκινο έως κόκκινο-καφέ χρώμα. Το είδος βωξίτη που καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του κοιτάσματος εμφανίζεται ως ακανόνιστα σώματα κατά μήκος και κοντά στην επαφή τους με ρήγματα με έντονη παραμόρφωση. Υπάρχει μια σταδιακή αλλαγή στο χρώμα τους από κόκκινο σε μαύρο-γκρι, που εκτείνεται σε απόσταση δεκάδων μέτρων. Η πιο άφθονες ορυκτές φάσεις είναι ο μπεμίτης, το διάσπορο, ο αιματίτης και ο γκιψίτης. Άλλα ορυκτά που παρατηρούνται σε μικρότερες περιεκτικότητες είναι RRE πλατίνα, παλλάδιο και χρυσός (Laskou and Eliopoulos 2006, Vassiliadou 2015).



Σχ. 6: Στρωματογραφική στήλη του Κοιτάσματος Παρνασσού-Γκιώνας με τους 3 ορίζοντας βωξίτη (Laskou and Eliopoulos 2006)

5. Βηρύλλιο

5.1 Γενικά

Το βηρύλλιο είναι ένα ελαφρύ ασημί-γκρίζο μέταλλο με χημικό τύπο Be χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική σταθερότητα και αγωγιμότητα καθώς και από μεγάλη αντοχή στην κάμψη, είναι γενικά σπάνιο στον φλοιό της γης συναντάται σε αναλογία 2.8-3 ppm (Rudnick et al. 2003). Χρησιμοποιείται σε εξοπλισμούς τηλεπικοινωνιών και ηλεκτρονικών σαν στοιχείο κράματος μαζί με χαλκό, σε εφαρμογές όπως στοιχεία αεροδιαστημικής, σε βιομηχανικά εξαρτήματα, σε ενεργειακές εφαρμογές και άλλες ακόμα χρήσεις.

5.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Το βηρύλλιο συγκεντρώνεται σε ορισμένα ορυκτά όπως η βήρυλλος ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) και ο μπερτραντίτης ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$). Η εμπορική παραγωγή βηρυλλίου προέρχονται από δύο κύριους τύπους κοιτασμάτων Τα κοιτάσματα πηγματίτη και υδροθερμικά κοιτάσματα.

Οι πηγματίτες μπορούν να χωριστούν σε δύο τάξεις: αυτές του λιθίου-κεσίου-τανταλίου (LCT) και εκείνων του νιόβιου-υττρίου-φθορίου (NYF). Οι πηγματίτες LCT είναι η πιο σημαντική πηγή βηρυλλίου. Στο σύστημα LCT οι μαρμαρυγίες, οι άστριοι και ο χαλαζίας είναι παντού ενώ τα σπάνια στοιχεία πηγματίτες εμφανίζουν ζωνώδη κατανομή (Gunn et al. 2014).

Τα υδροθερμικά κοιτάσματα αντιπροσωπεύουν τους μεγαλύτερους γνωστούς πόρους βηρυλλίου. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει κοιτάσματα που προέρχονται από υδροθερμικές διεργασίες σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων αντικατάστασης, skarn, greisen (υψηλά αλλοιωμένο γρανιτικό πέτρωμα ή πηγματίτης, που συνήθως αποτελείται κυρίως από χαλαζία και μαρμαρυγία) και φλεβικές εναποθέσεις (Gunn et al. 2020).

5.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Πρώτη χώρα σε παραγωγή παγκόσμιος οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής ενώ ακολουθεί η Κίνα. Στην Ευρώπη δεν υπάρχουν εξορύξεις, υπάρχουν όμως γνωστοί πόροι βηρυλλίου σε διάφορες τοποθεσίες, ιδίως τα κοιτάσματα Bordvedaga στο Rana στα βόρεια της Νορβηγίας. Μικρότερα κοιτάσματα είναι επίσης γνωστό ότι υπάρχουν στη Γερμανία, την Τσεχία και την Ιρλανδία (Bio Intelligence Service, 2015). Αυτοί οι πόροι έχουν τη μορφή κρυστάλλων βηρυλλίου και βρίσκονται συνήθως σε γρανιτικά πετρώματα και πηγματίτες. Σύμφωνα με τους Lauri et al. (2018), οι ακόλουθες χώρες στην Ευρώπη είναι γνωστό ότι διαθέτουν πόρους βηρυλλίου, αν και οι περισσότερες από αυτές δεν έχουν οικονομική σημασία: Αυστρία, Φινλανδία, Γαλλία, Ιταλία, Πορτογαλία, Ισπανία, Σουηδία.

6. Βισμούθιο

6.1 Γενικά

Το βισμούθιο είναι ένα εύθραυστο ορυκτό με ροζ μεταλλική λάμψη και συμβολίζεται χημικά με Bi, εμφανίζεται φυσικά στα ορυκτά βισμούθινίτης, βισμούτίτης και βισμίτης. Εξάγεται ως υποπροϊόν μόλυβδου και βολφραμίου ενώ σπάνια εξάγεται ως κύριο προϊόν. Οι χρήσεις του είναι κυρίως στην φαρμακευτική βιομηχανία και την βιομηχανία ζωοτροφών λόγω της χαμηλής του τοξικότητας, οι υπόλοιπες χρήσεις περιλαμβάνουν τα εύτηκτα κράματα, μεταλλουργικά πρόσθετα και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές όπως επιστρώσεις, χρωστικές ουσίες και ηλεκτρονικά.

6.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Ο σχηματισμός του βισμούθιου μπορεί να γίνει κάτω από διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες, οι κύριες εμφανίσεις σχετίζονται με κοιτάσματα τύπου skarn βολφραμίου - χαλκού - χρυσού -μόλυβδου, ως υποπροϊόν σε πηγματίτες πλουσίους σε κασσίτερο, με μαγματική υδροθερμική κρυστάλλωση που σχετίζεται με γρανίτες. (Pohl 2011). Οι δύο κύριες πηγές για την ανάκτησης μετάλλου βισμούθιου είναι γνωστό ότι είναι η εξαγωγή και επεξεργασία μόλυβδου και βολφραμίου, με το 50 έως 60% να προέρχεται από την επεξεργασία μόλυβδου.

6.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η κύρια χώρα παραγωγός είναι η Κίνα με ποσοστό παραγωγής 80% την περίοδο 2012-2016, στην Ευρώπη πόροι βισμούθιου αναφέρονται στην Βουλγαρία όπου και υπήρχε εξόρυξη έως το 2014 ενώ έργα εξερεύνησης γίνονται στην Πορτογαλία και Σλοβακία. Άλλες χώρες στις οποίες αναφέρονται πόροι σύμφωνα με τους Lauri et al. (2018) είναι η Αυστρία, Φιλανδία, Γαλλία, Γερμανία, Ελλάδα, Νορβηγία, Ρουμανία, Ισπανία, και Σουηδία.

7. Βορικά Άλατα

7.1 Γενικά

Τα βορικά είναι φυσικά ανόργανα άλατα που περιέχονται σε πάνω από 250 διαφορετικά ορυκτά που περιέχουν βόριο (B), το βόριο δεν συναντάται φυσικά πάρα μόνο με οξυγόνο και αλλά στοιχεία στα άλατα. Γενικά ως βορικό άλας θεωρείται οποιαδήποτε ένωση περιέχει βορικό οξείδιο (B_2O_3). Παρουσιάζουν ιδιότητες μεταβολισμού, λεύκανσης, ρυθμιστικού διαλύματος, διασποράς και υαλοποίησης. Οι χρήσεις τους ποικίλουν τόσο σε οικιακά όσο και σε εμπορικά προϊόντα γενικά αν θέλαμε να τις χωρίσουμε σε κατηγορίες έχουμε τους υάλους, κεραμικά, λιπάσματα, παραγωγή χημικών, υλικά κατασκευής (επιβραδυντικά φλόγας, σοβάδες και υλικά συντήρησης ξύλου), και στα μέταλλα ως πρόσθετο.

7.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Ο τινκαλκονίτης, ο κερνίτης, ο κολεμανίτης και ο ουζελίτης είναι τα κυριότερα ορυκτά που περιέχουν βορικά άλατα και χρησιμοποιούνται κατά 90% στην βιομηχανία παραγωγής βορικών. Τα κοιτάσματα βορικών συνδέονται με ξηρό κλίμα και ηφαιστειακή δραστηριότητα.

7.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Πρώτη παράγωγος χώρα είναι Τουρκία με τις Ηνωμένες Πολιτείες να ακολουθούν ενώ στην Ευρώπη δεν υπάρχουν εξορύξεις αλλά ούτε και γνωστά αποθέματά με εξαίρεση ωστόσο το βορικό οξύ που παράγεται στην Ιταλία από γεωθερμικές πηγές (Blengini et al. 2020).

8. Κοβάλτιο

8.1 Γενικά

Το κοβάλτιο είναι ένα ασημί-γκρίζο μέταλλο με έντονη μεταλλική λάμψη και συμβολίζεται χημικά με Co, δεν απαντάται ως καθαρό μέταλλο στη φύση αλλά σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία (κυρίως Fe, Ni, Cu και S), τα οποία είναι συνήθως κυρίαρχα. Μεταξύ των κοινών ορυκτών που φέρουν κοβάλτιο είναι τα σουλφίδια και τα

σουλφαρσενίδια όπως ο κοβαλτίτης (CoAsS), ο καρολίτης ($\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$), ο ερυθρίτης ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) και ο σκουτερουδίτης ($(\text{Co},\text{Ni})\text{As}_{3-x}$). Παρουσιάζει σημαντικές εφαρμογές εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, είναι σκληρό, διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και τις μαγνητικές του ιδιότητες διότι είναι σιδηρομαγνητικό. Είναι από τις κρίσιμες ύλες καθοριστική για την εφαρμογή της μακροπρόθεσμης στρατηγικής της ΕΕ για την κλιματικά ουδέτερη οικονομία έως το 2050. Οι χρήσεις του παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς σε παγκόσμιο επίπεδο περίπου το 50% πηγαίνει σε μπαταρίες (Ni-Cd , Ni-metal hybriide and Li-ion) ενώ ακολουθούν τα υπορράμματα, τα ειδικά εργαλεία κοπής, χρωστικές ουσίες, καταλύτες για τη διύλιση πετρελαίου, μαγνήτες για ηλεκτρικούς κινητήρες, εφαρμογές βιοτεχνολογίας και ιατρικής (Gunn et al. 2014).

8.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Το κοβάλτιο παράγεται κυρίως ως υποπροϊόν από την παραγωγή νικελίου και χαλκού. Συναντάται σαν δευτερεύον συστατικό κυρίως και εξαρτάται από την εξόρυξη χαλκού και νικελίου ενώ μόνο σε μικρό βαθμό εξορίζεται ως κύριο προϊόν. Οι κύριοι τύποι μεταλλεύματος στους οποίους μπορούν να βρεθούν ορυκτά κοβαλτίου σε οικονομικές συγκεντρώσεις είναι οι ακόλουθοι (Gunn et al. 2014).

Στρωματόμορφα κοιτάσματα σουλφιδίων και οξειδίων Cu-Co που φιλοξενούνται σε ιζήματα: Συνήθως αξιοποιούνται για χαλκό, οι τυπικές περιεκτικότητες των ορυκτών πλούσια σε σουλφίδια του κοβαλτίου είναι μεταξύ 0,1 και 0,4% Co , οι οποίες είναι οι υψηλότερες μεταξύ των διαφορετικών γεωλογικών συνθηκών στις οποίες εμφανίζεται το κοβάλτιο.

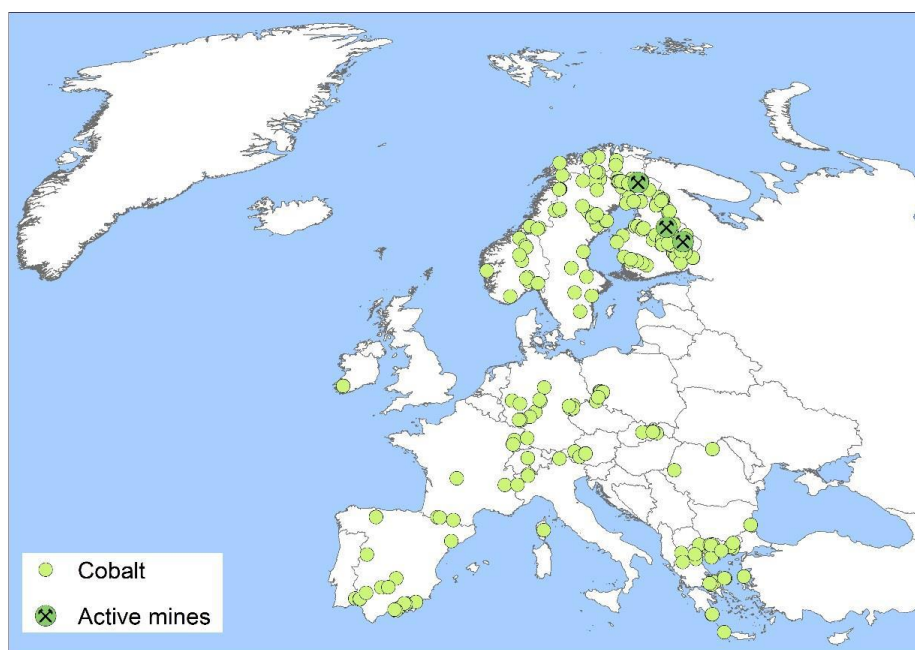
Μαγματικά κοιτάσματα θειούχων Ni-Cu ($-\text{Co-PGE}$), που χρησιμοποιούνται κυρίως για μέταλλα της ομάδας πλατίνας της (PGM), νικελίου και χαλκού. Ο μέσος όρος περιεκτικότητας του μεταλλεύματος είναι 0,1% Co .

Τα λατεριτικά κοιτάσματα Ni-Co : λειτουργούν κυρίως για το νικέλιο, οι τυπικές περιεκτικότητες του μεταλλεύματος σε αυτά τα κοιτάσματα κυμαίνονται από 0,05% έως 0,15% Co .

Υδροθερμικές και ηφαιστειογενείς αποθέσεις. Το κοβάλτιο είναι ένα υποπροϊόν της εξόρυξης πολυμεταλλικών μεταλλευμάτων. Μια τυπική περιεκτικότητα μεταλλεύματος είναι 0,1% Co . Σημαντικοί δυνητικοί πόροι κοβαλτίου εμφανίζονται στον πυθμένα της θάλασσας μέσα σε σιδηρομαγνητιούχους κονδύλους οι οποίοι είναι εμπλουτισμένοι σε πολλά σπάνια και κρίσιμα μέταλλα με σημαντικές συγκεντρώσεις. Τα οξείδια Fe-Mn βρίσκονται κυρίως σε αβυσσαλέα πεδία, σε βάθη νερού 3.500-6.500 m (Gun et al. 2014).

8.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Πρώτη χώρα σε παραγωγή είναι η Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό ενώ σημαντικά κοιτάσματα εντοπίζονται σε Ζάμπια, Αυστραλία, και Κουβά. Στην Ευρώπη (Σχ. 7) είναι γνωστό ότι υπάρχουν πόροι κοβαλτίου στη Φινλανδία, τη Σουηδία, την Ισπανία, την Ελλάδα και την Πολωνία. Το κοβάλτιο εξορύσσεται ως υποπροϊόν της εξόρυξης νικελίου και χαλκού στη Φινλανδία. (Gautneb et al. 2019). Μερικά από τα πιο σημαντικά κοιτάσματα είναι το Kevitsa Ni-Cu-PGE, Kylahti Cu-Zn, Sakatti Ni-Cu-PGE, Hautalampi Ni-Cu-Co, Juomasuo Au-Co και το πολυμεταλλικό κοιτάσμα σουλφιδίου Sotkamo (Talvivaara) Ni-Cu-Zn-Co στη Φινλανδία.

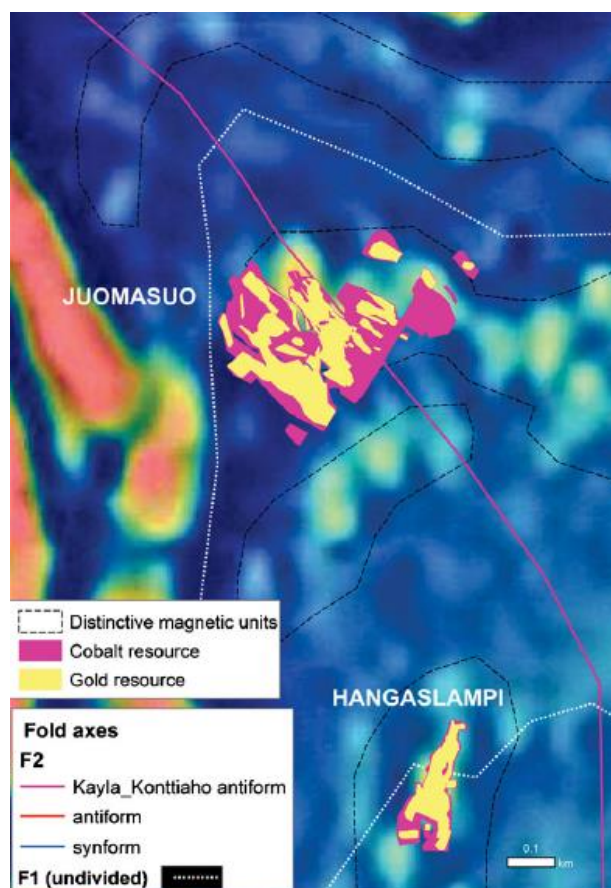


Σχ. 7: Εμφανίσεις κοβαλτίου στην ΕΕ σύμφωνα με τις βάσεις δεδομένων FODD, ProMine, M4EU (Lauri et al. 2018)

8.4 Κοιτάσματα Juomasuo και Hangaslampi στην Φινλανδία

Τα κοιτάσματα Juomasuo (Co-Au) και Hangaslampi (Au-Co) (Σχ. 8) βρίσκονται στην κεντρική Φινλανδία στη ζώνη Kuusamo Schist,. Η οποία είναι μια πολλαπλά διπλωμένη που καλύπτεται από εκτεταμένες παγετώδεις αποθέσεις του Τεταρτογενούς. Τα κοιτάσματα φιλοξενούνται από μεταϊζηματογενή και βασικά πετρώματα και βρίσκονται κοντά στον άξονα του αντικλίνου F2 Kayla-Konttiaho. Τα πλούσια σε σουλφίδια μεταλλεύματα στο Juomasuo παίρνουν τη μορφή πεπλατυσμένων σωλήνων που βυθίζονται απότομα ΝΔ, παράλληλά με τον άξονα F2. Στα κοιτάσματα παρατηρούνται τέσσερα είδη υδροθερμικών αλλοιώσεων του αλβίτη, του βιοτίτη, του χλωρίτη και του μοσχοβίτη. Ο εμπλουτισμός στο Juomasuo και στο Hangaslampi σχετίζεται περισσότερο στο γεγονός της χλωριτίωσης. Το

κυρίαρχο σουλφίδιο στις ζώνες αλλοίωσης του χλωρίτη πλούσιο σε Co είναι ο μαγνητοπυρίτης, αλλά υπάρχουν επίσης δευτερεύοντες χαλκοπυρίτης και σιδηροπυρίτης, το τελευταίο σε τρεις μορφές. Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Co (έως 0,62 wt% Co) παρατηρούνται όπου υπάρχει αλλοίωση χλωρίτη που στην συνέχεια επικαλύφθηκε με μοσχοβίτικη αλλοίωση διατηρώντας την όμως την υφή και χαρακτηριστικά της αλλοίωσης του χλωρίτη (Witt et al. 2020).



Σχ. 8: Αερομαγνητική φωτογραφία των κοιτασμάτων Juomasuo και Hangaslampi (Witt et al. 2020).

9. Άνθρακας οπτανθρακοποίησης (ΚΟΚ)

9.1 Γενικά

Ο Άνθρακας οπτανθρακοποίησης είναι ένας βιτουμενιούχος άνθρακας με κατάλληλη ποιότητα που κάτω από την κατάλληλη επεξεργασία επιτρέπει την παραγωγή κοκ, έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα καθώς και χαμηλότερο επίπεδο θείου, φωσφόρου και αλκαλίων από τους περισσότερους άνθρακες. Το κοκ είναι ένα βασικό υλικό εισαγωγής στη χαλυβουργία καθώς χρησιμοποιείται για την παραγωγή χυτοσιδήρου περισσότερο από το

70% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα γίνεται σε υψικαμίνους που ψήνονται με κοκ. Τα υποπροϊόντα της παραγωγής κοκ είναι η πίσσα, η βενζόλη, η θεική αμμωνία και το θείο που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή χημικών ουσιών.

9.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Ο άνθρακας είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα, το οποίο σχηματίζεται καθώς τα συσσωρευμένα νεκρά φυτικά υλικά σε βαλτώδη οικοσυστήματα θάβονται κάτω από στρώματα νεότερων ιζημάτων και αλλοιώνονται από τις συνδυασμένες επιδράσεις πίεσης και θερμότητας για εκατομμύρια χρόνια για να σχηματιστούν μεμονωμένα στρώματα άνθρακα πλούσια σε άνθρακα. Τα χαρακτηριστικά των ανθράκων καθορίζονται από τη διαδικασία της ενανθράκωσης. Η πιο συνηθισμένη ταξινόμηση των ανθράκων βασίζεται στον βαθμό ανθρακοποίησης που έχει συμβεί. Η ταξινόμηση των ανθράκων κατά σειρά κυμαίνεται προοδευτικά από τους καφέ άνθρακες που περιλαμβάνουν λιγνίτη και υποβιτουμενιούχους άνθρακες, και σε μαύρους άνθρακες που περιλαμβάνουν τους βιτουμενιούχους άνθρακες, ημιανθρακίτη και ανθρακίτη. Ο άνθρακας οπτανθρακοποίησης ταξινομείται ως βιτουμενιούχος άνθρακας μέσης κατηγορίας που περιέχει περισσότερο άνθρακα, λιγότερη υγρασία και τέφρα από τους άνθρακα χαμηλής κατηγορίας.

9.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Κίνα κυριαρχεί στην παγκόσμια παραγωγή μεταλλουργικού άνθρακα με περισσότερο από το ήμισυ της παγκόσμιας παραγωγής (55%), ακολουθούμενη από την Αυστραλία (16%). Η Ευρωπαϊκή παραγωγή βρίσκεται στην Πολωνία, την Τσεχία και τη Γερμανία. Στην Πολωνία, 18 ανθρακωρυχεία λειτουργούσαν στην περιοχή της Σιλεσίας (Śląskie), με το 27% του άνθρακα που παράγεται στην περιοχή αυτή να ταξινομείται ως άνθρακας οπτανθρακοποίησης. Στην Τσεχία, ο άνθρακας οπτανθρακοποίησης εξορύσσεται σε δύο υπόγεια ορυχεία που βρίσκονται στην περιοχή Moravskoslezsko (Karviná και Darkov), στη Γερμανία, δύο υπόγεια ανθρακωρυχεία παρήγαγαν άνθρακα ατμού και άνθρακα οπτανθρακοποίησης το 2016, το ορυχείο Prosper-Haniel και το ορυχείο Ibbenbüren που βρίσκεται στην περιοχή του Münster όμως σταματήσαν να είναι ενεργά στο τέλος του 2018 (Blengini et al. 2020).

10. Φθορίτης

10.1 Γενικά

Ο φθορίτης είναι ένα πολύχρωμο, ευρέως εμφανιζόμενο ορυκτό που συναντάται παγκοσμίως με σημαντικά κοιτάσματα σε περισσότερες από 9.000 περιοχές, συμβολίζεται χημικά με CaF_2 . Το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας ζήτησης φθορίτη προέρχεται από την

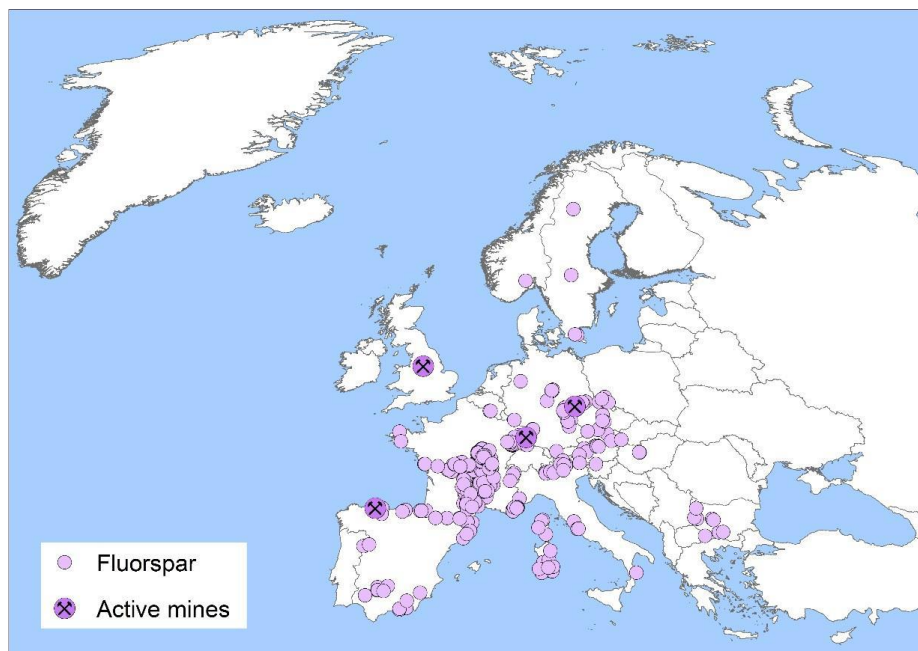
παραγωγή υδροφοβικού οξέος (HF) και φθοριούχου αργιλίου (AlF_3). Η αγορά φθορίτη χωρίζεται σε: παραγωγή αλουμινίου, παραγωγή χάλυβα και σιδήρου, χημική βιομηχανία στην ψύξη και κλιματισμό, κατασκευές αλουμινίου, και άλλες μεταλλουργικές δραστηριότητες.

10.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Ο φθορίτης είναι ένα κοινό ορυκτό σε υδροθερμικά και ανθρακικά πετρώματα παγκοσμίως. Τα περισσότερα κοιτάσματα φθορίτη εμφανίζονται ως γεμίσματα φλεβών σε πετρώματα που έχουν υποβληθεί σε υδροθερμική δραστηριότητα. Αυτές οι φλέβες συχνά περιέχουν μεταλλικά ορυκτά που μπορεί να περιλαμβάνουν σουλφίδια κασσίτερου, αργύρου, μολύβδου, ψευδαργύρου, χαλκού και άλλων μετάλλων. Ο φθορίτης βρίσκεται επίσης στα σπασίματα ορισμένων ασβεστόλιθων και δολομιτών (Gunn et al. 2014).

10.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Το Μεξικό έχει τα μεγαλύτερα αποθέματα φθορίτη στον κόσμο, ακολουθούμενο από την Κίνα και τη Νότια Αφρική όμως η Κίνα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη παραγωγή φθορίτη παγκοσμίως με μέση ετήσια παραγωγή περισσότερο από το ήμισυ της παγκόσμιας προσφοράς για την περίοδο 2012-2016. Στην Ευρώπη (Σχ. 9) παρουσιάζεται παραγωγή στην Ισπανία, τη Βουλγαρία και τη Γερμανία (κεφαλαιο3) αν και το ορυχείο στη Βουλγαρία έκλεισε στις αρχές του 2016, επίσης παρουσιάζονται πόροι και σε μερικές ακόμα χώρες όπως στην Γαλλία, Ιταλία (όπου είχαν και αυτές παλιότερα παραγωγή), Πολωνία, Σουηδία.



Σχ. 9 : Εμφανίσεις φθορίτη στην ΕΕ σύμφωνα με τις βάσεις δεδομένων FODD, ProMine, M4EU (Lauri et al. 2018)

11. Γάλλιο

11.1 Γενικά

Το γάλλιο (χημικό σύμβολο Ga) είναι ένα μαλακό, ασημί-λευκό μέταλλο. Είναι εξαιρετικός αγωγός τόσο του ηλεκτρισμού όσο και της θερμότητας, έχει πολύ χαμηλό σημείο τήξης (30°C) και είναι μαγνητικό υλικό. Η αφθονία του Γαλλίου στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι περίπου 17,5 ppm, (Rudnick et al. 2013). Ωστόσο, το γάλλιο δεν εμφανίζεται στη στοιχειακή του μορφή στη φύση, αλλά σε ορισμένα ορυκτά όπως ο γαλλίτης (CuGaS₂) (Gunn et al. 2014). Το γάλλιο είναι ένα από τα κρίσιμα μέταλλα που έχει θεσπίσει η ΕΕ για την παροχή ενεργειακών λύσεων και χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως για ημιαγωγούς, μαγνήτες NdFeB και για τη φωτοβολταϊκή τεχνολογία Copper-Indium-Selenium-Gallium. Άλλες τελικές χρήσεις για το γάλλιο περιλαμβάνουν κράματα και φαρμακευτικές ενώσεις (Blengini et al. 2020).

11.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Το γάλλιο λαμβάνεται σχεδόν αποκλειστικά ως υποπροϊόν κατά την επεξεργασία άλλων μετάλλων, κυρίως αλουμινίου και σε μικρότερο ποσοστό ψευδαργύρου οπότε συνδέεται άμεσα με τους πόρους βωξίτη και ψευδάργυρου ενώ πολλά αποθέματά σχετίζονται με φωσφορικά μεταλλεύματα.

Η παραγωγή γαλλίου από βωξίτη, το κύριο μέταλλευμα αλουμινίου, είναι η κύρια πηγή προμήθειας. Το γάλλιο υπάρχει στον βωξίτη ως ιχνοστοιχείο, και προέρχεται από ορυκτά όπως ο άστριος ή ο νεφελίνης. Τόσο το αλουμίνιο όσο και το γάλλιο απελευθερώνονται από αυτά τα ορυκτά κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης και λόγω των παρόμοιων γεωχημικών τους ιδιοτήτων έχουν ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό και των δύο στοιχείων στον βωξίτη (Dittrich et al. 2011). Η αναλογία του γαλλίου προς το αλουμίνιο, και επομένως η συγκέντρωση του γαλλίου, στον βωξίτη αυξάνεται με την ένταση της αποσάθρωσης. Το γάλλιο φαίνεται επίσης να είναι πιο άφθονο όταν ο βωξίτης είναι αλκαλικής πηγής. Η περιεκτικότητα σε γάλλιο στον βωξίτη μπορεί να κυμαίνεται από 10 έως 160 ppm (Bhatt, 2002). Κατά μέσο όρο, αναφέρεται ότι είναι 57 ppm (Schulte and Foley, 2013).

Ανάκτηση ως υποπροϊόν της επεξεργασίας ψευδαργύρου. Οι συγκεντρώσεις του γαλλίου στο μέταλλευμα ψευδαργύρου, δηλαδή στον σφαλερίτη, είναι γνωστό ότι αυξάνονται όσο η θερμοκρασία εναπόθεσης της μεταλλοφορίας μειώνεται, αν και μπορεί ακόμα να υπάρχει σε τύπους κοιτασμάτων ενδιάμεσης και υψηλότερης θερμοκρασίας (Cook et al. 2009).

11.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η μέση παγκόσμια ετήσια παραγωγή πρωτογενούς γαλλίου την περίοδο 2012-2016 έφτασε σε ποσότητα 214,5 τόνων ετησίως με το 81% της παραγωγής στην Κίνα που είναι η κύρια παραγωγός ενώ στην Ευρώπη η παραγωγή γαλλίου σημειώθηκε στη Γερμανία και την Ουγγαρία όμως η παραγωγή στην Ουγγαρία σταμάτησε το 2013 ενώ το 2016 ακολουθήσε η Γερμανία λόγω του υψηλού λειτουργικού κόστους και του φθηνού κινεζικού υλικού που διατίθεται. Πόροι γαλλίου εντοπίζονται επίσης στην Αυστρία, την Γαλλία, και την Πολωνία (Lauri et al. 2018).

12. Γερμάνιο

12.1 Γενικά

Το γερμάνιο είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Ge πρόκειται για ένα λαμπερό, σκληρό, εύθραυστο, κρυσταλλικό και τεφρόλευκο μεταλλοειδές, χημικά είναι παρόμοιο με τον κασσίτερο και το πυρίτιο, μοιάζει με μέταλλο ωστόσο, εμφανίζει και μη μεταλλικά χαρακτηριστικά, όπως ημιαγωγιμότητα. Το καθαρό γερμάνιο είναι ένας ημιαγωγός που εμφανίζεται αρκετά παρόμοιο με το πυρίτιο. Όπως το πυρίτιο, το γερμάνιο αντιδρά και σχηματίζει σύμπλοκα με το οξυγόνο στη φύση. Το γερμάνιο δεν υπάρχει στη στοιχειακή του κατάσταση στη φύση, αλλά βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο σε μια ποικιλία ορυκτών και μεταλλευμάτων. Είναι ακόμα μια ύλη που μπορεί να συμβάλει στην επίτευξη των στόχων του ευρωπαϊκού στρατηγικού μακροπρόθεσμου οράματος για την κλιματικά ουδέτερη οικονομία. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπως οπτικές ίνες, οπτικά υπέρυθρων, κυψέλες για δορυφορικά ηλιακά κύτταρα, καταλύτες, ηλεκτρονικές εφαρμογές και άλλες εφαρμογές όπως η μεταλλουργία και η ιατρική (Blengini et al. 2020)

12.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Οι διαθέσιμοι πόροι γερμανίου σχετίζονται με ορισμένα μεταλλεύματα ψευδαργύρου και σουλφίδια μολύβδου-ψευδάργυρου-χαλκού με κύριο ορυκτό τον σφαλερίτη καθώς και με τέφρα άνθρακα. Ως υποπροϊόν, η παραγωγή γερμανίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παραγωγή ψευδαργύρου και την παραγωγή από τέφρα άνθρακα. Μόνο μερικά ορυκτά γερμανίου έχουν εντοπιστεί, το κυριότερο είναι ο γερμανίτης ($\text{Cu}_{13}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$). Αυτή ήταν η κύρια πηγή γερμανίου στο παρελθόν. Ωστόσο, προς το παρόν δεν είναι γνωστά σώματα μεταλλεύματος με εμπορικά βιώσιμα περιεχόμενα γερμανίτη. Υπολογίζεται ότι το 60% της παγκόσμιας παραγωγής γερμανίου προέρχεται από μεταλλεύματα ψευδαργύρου και κυρίως από σφαλερίτη, και το 40% από τέφρα άνθρακα. Η ποσότητα γερμανίου που μπορεί να ανακτηθεί από την τέφρα του άνθρακα είναι απεριόριστη, αλλά η εμπορική ανάκτηση δεν

είναι επί του παρόντος βιώσιμη εκτός από τους πλούσιους σε γερμάνιο άνθρακα από τη Ρωσία και την Κίνα (Frenzel et al. 2014, Melcher and Buchholz 2014).

12.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Κίνα ήταν ο μεγαλύτερος παραγωγός από το έτος 2012 έως το 2016 με το 80% της παγκόσμιας παραγωγής, ακολουθούμενη από τη Ρωσία. Είναι γνωστό ότι υπάρχουν πόροι γερμανίου στην ΕΕ στην Τσεχία, τη Γαλλία και την Αυστρία και την Πορτογαλία (Melcher and Buchholz 2013) καθώς επίσης, υπήρχαν κοιτάσματα γερμανίου στην περιοχή Freiberg στην Γερμανία, Σαρδηνία (Ιταλία) και Κίρκη (Ελλάδα), αλλά με περιορισμένο οικονομικό δυναμικό. Στο παρελθόν, υπήρχαν κοιτάσματα γερμανίου στο (Noailhac-Saint Salvy) της Γαλλίας, που συνέβαλαν σημαντικά στην παγκόσμια παραγωγή γερμανίου μέχρι το κλείσιμό του το 1993 (Melcher and Buchholz 2014, Bio Intelligence Service 2015). Στην ΕΕ, υψηλές συγκεντρώσεις γερμανίου αναφέρθηκαν στο Bleiberg της Αυστρίας (κατά μέσο όρο 300 ppm, 126 τόνοι γερμανίου παρήχθησαν) και στο Cave del Predil, Ιταλία (250-450 ppm) (Melcher and Buchholz 2014).

13. Άφνιο

13.1 Γενικά

Το άφνιο είναι ένα χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Hf, είναι ένα σκληρό, όλκιμο μέταλλο παρόμοιο με τον ανοξείδωτο χάλυβα στην εμφάνισή του, και χημικά πολύ παρόμοιο με το ζirkόνιο. Το άφνιο υπάρχει σε όλα τα πυριτικά πετρώματα και ιζήματα, αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεν υπάρχει στη φύση στη στοιχειώδη του μορφή. Το μόνο ορυκτό γνωστό με το άφνιο ως κύριο συστατικό είναι το άφνον ($(\text{Hf,Zr})\text{SiO}_4$). Οι κύριες χρήσεις του αφνίου εντοπίζονται στον αεροδιαστημικό τομέα (υπερκράματα) στον πυρηνικό τομέα και στον ενεργειακό τομέα. Χρησιμοποιείται επίσης σε κράματα και κεραμικά υψηλής θερμοκρασίας (Blengini et al.2020).

13.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Η εμπορική παραγωγή αφνίου καθοδηγείται από τη ζήτηση στην πυρηνική βιομηχανία για κράματα μετάλλων ζirkονίου υψηλής καθαρότητας. Ανακτάται αποκλειστικά ως παραπροϊόν από ενώσεις ζirkονίου, από τις οποίες πρέπει να εξαχθεί χρησιμοποιώντας προηγμένη μεταλλουργική επεξεργασία για τον διαχωρισμό των δύο μετάλλων, και αυτό έχει ως συνέπεια να επιτραπεί η εξαγωγή του αφνίου ως υποπροϊόν (ο λόγος Zr-Hf είναι περίπου 50:1). Δεν υπάρχουν άλλοι βιώσιμοι τρόποι παραγωγής αφνίου. Οι δύο κύριες πηγές ζirkονίου και αφνίου είναι το ζirkόνιο (ZrSiO_4) και ο βαδδελειΐτης (ZrO_2), στους οποίους το άφνιο είναι σε παρουσία 1,5-3,0 wt%. Σε παγκόσμιο επίπεδο, υπάρχουν σήμερα τρεις

κυρίαρχοι τύποι μεταλλεύματος που είναι σχετικές πηγές ζirkονίου και αφνίου: Οι βαριές ορυκτές άμμοι (HMS), καρμπονατίτες και σε μικρό βαθμό υπεραλκαλικές διεισδύσεις. Η άμμος πλούσια σε ζirkόνιο λαμβάνεται από την επεξεργασία του HMS για την ανάκτηση των ορυκτών τιτανίου ρουτίλιο και ιλμενίτη (Blengini et al.2020)

13.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Γαλλία είναι ο παγκόσμιος και μεγαλύτερος παραγωγός αφνίου, με 35 τόνους ετησίως (49% της παγκόσμιας παραγωγής). Ακολουθούν οι Ηνωμένες Πολιτείες (44%). Το υπόλοιπο διανέμεται στην Κίνα, τη Ρωσία και την Ουκρανία. Στη Ευρώπη άλλα σημαντικά αποθέματα αφνίου αναφέρονται για το κοίτασμα Norra-Kaerf στη Σουηδία.

14. Ίνδιο

14.1 Γενικά

Το ίνδιο συμβολίζεται χημικά με In είναι ένα πολύ μαλακό, όλκιμο και εύπλαστο αργυρόχρωμο μέταλλο με σκληρότητα 1,2 στην κλίμακα Mohs. Έχει πυκνότητα 7,31 g/cm³ με χαμηλό σημείο τήξης 156,6°C, και υψηλό σημείο βρασμού 2072°C παρουσιάζει ιδιότητες υπεραγωγού υλικού στους -269,78°C. Η πιο σημαντική εμπορική πηγή ινδίου είναι τα ορυκτά του ψευδάργυρου όπως ο σφαλερίτης. Δεδομένης της χρήσης του σε προϊόντα ενεργειακών λύσεων χαμηλών εκπομπών άνθρακα είναι ένα από τα μέταλλα για την επίτευξη των στόχων για κλιματική ουδέτερη οικονομία. Το ίνδιο χρησιμοποιείται ως οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου σε λεπτές μεμβράνες (ITO) σε διάφορες τεχνολογίες απεικόνισης (οθόνες για τηλεοράσεις, φορητούς υπολογιστές, και κινητά τηλέφωνα), άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν κράματα για συγκολλήσεις και ηλιακούς συλλέκτες.

14.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

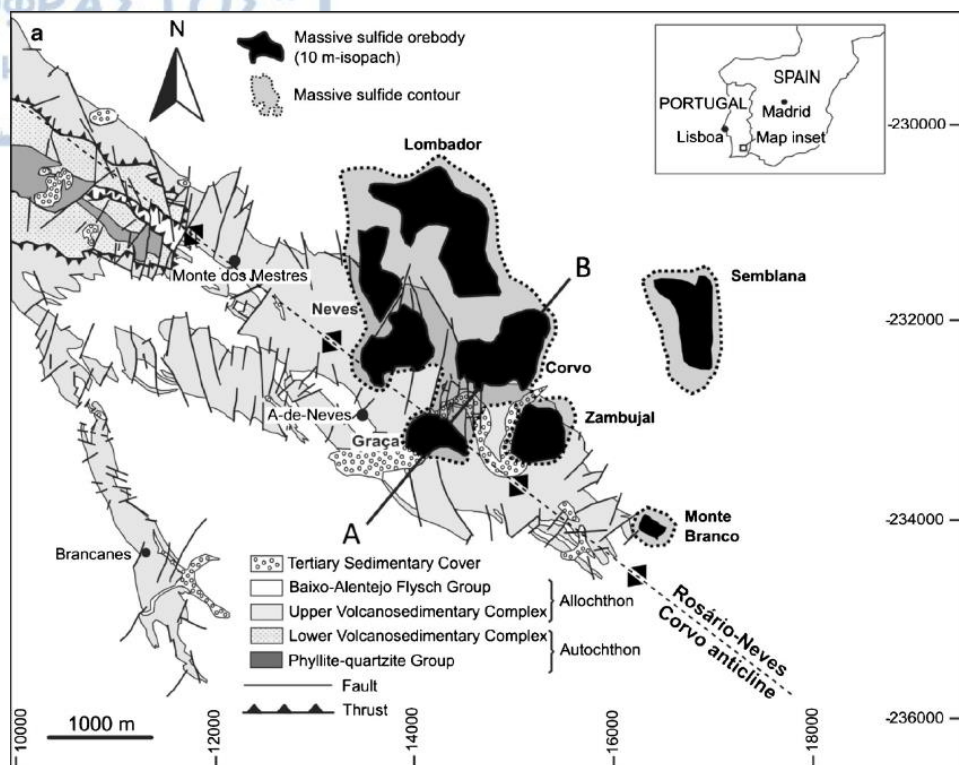
Το ίνδιο βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο σε ορισμένα ορυκτά ψευδάργυρου, χαλκού, μολύβδου και κασσίτερου, αλλά περίπου το 95% ανακτάται κυρίως από την επεξεργασία μεταλλευμάτων ψευδαργύρου και πιο συγκεκριμένα σφαλερίτη. Η αφθονία του ινδίου στον ηπειρωτικό ανώτερο φλοιό της Γης υπολογίζεται σε 0,056 ppm (Rudnick et al. 2003). Τα σημαντικότερα κοιτάσματα είναι ηφαιστειακά και κοιτάσματα θειούχων βασικών μετάλλων που φιλοξενούνται σε ιζήματα, τα οποία γενικά χαρακτηρίζονται από υψηλή αφθονία μετάλλων και μεγάλες ποσότητες. Η συγκέντρωση του ινδίου σε αυτά τα μεταλλεύματα είναι στην περιοχή 20-200 ppm. Άλλοι τύποι κοιτασμάτων που περιέχουν σημαντικές και ανακτήσιμες ποσότητες ινδίου περιλαμβάνουν εναποθέσεις πολυμεταλλικών φλεβών, πλέγματα φλεβών κασσίτερου και βολφραμίου και επιθερμικές αποθέσεις (Gunn et al. 2014).

14.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η πρώτη χώρα σε παραγωγή είναι η Κίνα ακολουθούμενη από τη Νότια Κορέα ενώ στην Ευρώπη υπάρχει παραγωγή στη Γαλλία (29,25 τόνοι ετησίως, που αντιπροσωπεύει το 31% των προμηθειών της ΕΕ) και στο Βέλγιο (23,75 τόνοι ετησίως, το 26% των πηγών της ΕΕ). Οι μεγαλύτερες ανωμαλίες του ινδίου βρίσκονται στην Ιβηρική Χερσόνησο σε γνωστές μεταλλογενετικές περιοχές που περιλαμβάνουν κοιτάσματα όπως το ορυχείο χαλκού-ψευδάργυρου Neves-Corvo στην Πορτογαλία ενώ άλλοι πόροι ινδίου αναφέρονται σε αυστριακά κοιτάσματα μολύβδου-ψευδαργύρου, κοιτάσματα χαλκού στη Βουλγαρία, την Τσεχία, τη Γερμανία, την Ελλάδα, την Ουγγαρία και την Ιρλανδία (Lauri et al. 2018).

14.4 Κοίτασμα Neves Corvo στην Πορτογαλία

Το ορυχείο Neves Corvo βρίσκεται στον τερματισμό του αντικλίνου Neves Corvo-Rosario (Σχ. 10). Ο πυρήνας αυτού του αντίκλινου αποτελείται από την ομάδα φυλλίτη-χαλαζίτη (PQ) που χρονολογείται στο ανώτερο Δεβόνιο το οποίο αποτελείται από εναλλασσόμενους χαλαζίτες και σκούρους σχιστόλιθους. Υπερκείμενο και στρωματογραφικά πάνω από την ομάδα PQ βρίσκεται το ηφαιστειο-ιζηματογενές σύμπλεγμα επίσης στο άνω Δεβόνιο χαρακτηρίζεται από παρεμβαλλόμενα ηφαιστειακά και ιζηματογενή πετρώματα. Τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι κυρίως ρυόλιθοι και σπηλίτες ενώ τα ιζηματογενή πετρώματα είναι ως επί το πλείστον μαύροι σχιστόλιθοι. Η παρουσία κασσίτερου στο ηφαιστειακό-ιζηματογενές συμπλέγμα έχει περιγράψει καλά από πολλούς και σε άλλα κοιτάσματα VMS σε όλο τον κόσμο ωστόσο, το κοίτασμα Neves Corvo έχει ασυνήθιστα υψηλή συγκέντρωση από κασσίτερο που σχετίζεται με τα πιο κοινά μέταλλα στο κοίτασμα. Το ίνδιο στο Neves Corvo έχει σημαντική οικονομική αξία και παρουσιάζεται στα ορυκτά ροκεσίτης $[CuInS_2]$ και σακουραϊίτης $[(Cu,Fe,Zn,Ag)_3(In,Sn)S_4]$. Μπορεί όμως να εμφανίζεται λόγω υποκατάστασης σε άλλα ορυκτά, καθώς έχει έντονες γεωχημικές συγγένειες με τον κασσίτερο και τον χαλκό και μπορεί να βρεθεί στο πλέγμα των ορυκτών και των δύο στοιχείων (Benzaazoua et al. 2003, Franzel et al. 2019).



Σχ. 10: Γεωλογικός χάρτης του κοιτάσματος Neves-Corvo (Frenzel et al. 2019)

15. Λίθιο

15.1 Γενικά

Το λίθιο συμβολίζεται χημικά ως Li είναι ένα ασημί-λευκό έως γκρι μέταλλο που ανήκει στην ομάδα των αλκαλιμετάλλων. Η αφθονία λιθίου στον ανώτερο φλοιό είναι 24 ppm ενώ η αφθονία λιθίου κυμαίνεται από περίπου 30 ppm σε πυριγενή πετρώματα έως περίπου 60 ppm σε ιζηματογενή πετρώματα (Rudnick et al. 2003, Gunn et al. 2014). Με πυκνότητα μόνο 0,53 g/cm³, το λίθιο είναι το ελαφρύτερο μέταλλο και το λιγότερο πυκνό στερεό στοιχείο σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, το λίθιο έχει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και το υψηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό από όλα τα μέταλλα. Λόγω της υψηλής αντιδραστικότητάς του, το λίθιο εμφανίζεται στη φύση μόνο με τη μορφή αδρανών ορυκτών ενώσεων όπως πυριτικά άλατα ή, γενικά, ως χλωρίδιο σε άλμη και θαλασσινό νερό. Είναι ένα από τα μέταλλα που σχετίζονται με την εφαρμογή της μακροπρόθεσμης στρατηγικής της ΕΕ για μια κλιματικά ουδέτερη οικονομία έως το 2050. Το λίθιο και οι ενώσεις του έχουν πολλές εφαρμογές, όπως μπαταρίες (ζωτικής σημασίας στα ηλεκτρικά οχήματα), παραγωγή γυαλικών και κεραμικών, παραγωγή λιπαντικών, παραγωγή πολυμερών, σκόνες χύτευσης για την παραγωγή χάλυβα και αλουμινίου, φαρμακευτικά προϊόντα.

15.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Εντοπίζονται δύο κύριοι τύποι κοιτασμάτων από τους οποίους μπορεί να εξαχθεί το λίθιο, κοιτάσματα άλμης στα οποία ο μέσος όρος περιεκτικότητας λιθίου είναι περίπου 0,1% Li_2O και κοιτάσματα σκληρών πετρωμάτων (συνήθως πηγματίτες και γρανίτες) όπου το λίθιο γενικά βρίσκεται σε περιεκτικότητες από 0,6 έως 1,0% Li_2O που φιλοξενούνται από διάφορα ορυκτά που φέρουν λίθιο (Gautneb et al. 2019). Υπάρχουν περισσότερα από 100 γνωστά ορυκτά που μπορεί να περιέχουν λίθιο, αλλά λίγα με αρκετή περιεκτικότητα σε λίθιο ώστε να είναι οικονομικά η εξαγωγή (Gunn et al. 2014). Τέλος, έχουν αναγνωριστεί δυο ακόμα τύποι κοιτασμάτων μεταλλεύματος λιθίου που εμφανίζονται σε διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες από τους πηγματίτες οι άργιλοι λιθίου και ζεόλιθοι λιθίου.

Τα κοιτάσματα άλμης περιέχουν σημαντικούς πόρους λιθίου, σχηματίζονται σε κλειστές λεκάνες όπου εισρέουν επιφανειακά και υπόγεια ύδατα με μέτρια περιεκτικότητα διαλυμένων στερεών από τα περιβάλλοντα αποσαθρωμένα πετρώματα τα οποία γίνονται πλούσια σε λίθιο λόγω εξάτμισης σε υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος (Gunn et al. 2014). Τα κοιτάσματα λιθίου άλμης εμφανίζονται κυρίως σε περιοχές όπου το άνυδρο κλίμα και η υψηλή εξάτμιση που έχει οδηγήσει σε περαιτέρω εμπλουτισμό λιθίου (0,04-0,15% μέσης περιεκτικότητα λιθίου) όπου προέρχεται από αποσαθρωμένα πετρώματα που περιέχουν λίθιο. Αυτά τα κοιτάσματα συνδέονται συνήθως με αλυκές ή αλμυρές λίμνες. Ομοίως, οικονομικά βιώσιμες συγκεντρώσεις λιθίου βρίσκονται σε άλμη γεωθερμικών και πετρελαιοπηγών όπου η εξόρυξη λιθίου έχει αποδειχθεί ως υποπροϊόν των υπάρχουσών εργασιών, αν και δεν είναι ακόμη σε εμπορική κλίμακα (Schulz et al. 2017).

Τα κοιτάσματα σκληρών πετρωμάτων, χωρίζονται σε κοιτάσματα σε πηγματίτες, σε γρανίτες πλούσιους σε σπάνια μέταλλα, σε Greisen, σε χαλαζιακές υδροθερμικές φλέβες και τα ιζηματογενή Mg-Fe κοιτάσματα. Οι πηγματίτες είναι πυριγενή πετρώματα που σχηματίζονται με τα τελευταία στάδια της μαγματικής κρυστάλλωσης. Παρόλο που οι πηγματίτες είναι σχετικά συνηθισμένοι, οι πλούσιοι σε λίθιο πηγματίτες σπάνια βρίσκονται και μπορεί επίσης να περιέχουν μέταλλα όπως ταντάλιο, κέσιο, βηρύλλιο ή κασσίτερο (Bradley et al. 2017). Ο σποδουμένης ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) είναι το πιο σημαντικό και πιο άφθονο ορυκτό του λιθίου που φιλοξενείται από πηγματίτες. Ο λεπιδόλιθος ($\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) και ο πεταλίτης ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) είναι άλλα κοινά ορυκτά λιθίου οικονομικής σημασίας που βρίσκονται σε διεισδύσεις πηγματίτη. Ο αμβλυγονίτης ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$) και ο ευκρυπτίτης (LiAlSiO_4) εμφανίζονται σε μικρότερες ποσότητες και έχουν μικρότερη οικονομική σημασία. Οι γρανίτες πλούσιοι σε σπάνια μέταλλα είναι μικρά συνήθως σώματα πλούσιοι σε πολλά μέταλλα όπως F, REE, Y, Zr, Nb, Ta, Sn αλλά και Li. Ανάλογα με τον χημισμό τους η

περιεκτικότητα σε λίθιο μπορεί να είναι μέτρια έως υψηλή έως 1,0% Li_2O . Τα κοιτάσματα Greisen προκύπτουν από υδροθερμικές αλλοιώσεις σε γρανιτικά σώματα. Η αλλοίωση γενικά εμφανίζεται με καολινίωση, τουρμαλίνωση, και γρέζικοποίηση. Το Li φιλοξενείται κυρίως σε μαρμαρυγίες, όπως μοσχοβίτης πλούσιος σε Li, λεπιδόλιθος, ζινβαλδίτης, και ορυκτά της ομάδας αμβλυγονίτη-μοντεβρασίτη. Οι χαλαζιακές φλέβες και τα ιζηματογενή κοιτάσματα Mg-Fe είναι γενικά πιο σπάνια κοιτάσματα τα οποία δεν περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε λίθιο όμως αποτελούν αξιοσημείωτες πηγές (Gourcerol et al. 2019).

15.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Χιλή ήταν η πρώτη χώρα παραγωγός λιθίου (44%), ακολουθούμενη από την Κίνα (39%) την περίοδο 2012-2016. Η χωρική κατανομή των γεωλογικών φαινομένων στην Ευρώπη δείχνει ένα ισχυρό δυναμικό λιθίου στη Βαρίσκια ζώνη της νότιας και κεντρικής Ευρώπης (Gautneb et al. 2019). Σημαντικά κοιτάσματα σε σκληρά πετρώματα βρίσκονται στην Πορτογαλία, την Τσεχία, τη Φινλανδία, τη Γερμανία, την Ισπανία και την Αυστρία, ενώ υπάρχουν σημαντικοί πόροι άλμης στη Γερμανία. Επί του παρόντος λίθιο εξάγεται στην Πορτογαλία με τη μορφή λεπιδόλιθου και διατίθεται στο εμπόριο ως άστριοι πλούσιοι σε λίθιο. Επιπλέον, υπάρχουν εξορύξεις λιθίου στην Ισπανία σε περίπου 8 kt τόνους ετησίως, και μικρές ποσότητες λιθίου ως συμπροϊόν της εξόρυξης καολίνη στο Échassières της Γαλλίας.

15.4 Κοίτασμα στην Πορτογαλία

Το πεδίο Barroso-Alvão απλίτη-πηγματιτικό (BAPF) βρίσκεται στη Galicia Trás-os-Montes Zone (GTMZ) γεωτεκτονική ζώνη. Το BAPF περιέχει αρκετές δεκάδες απλίτες-πηγματίτες, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από λίγα έως εκατοντάδες μέτρα, τοποθετημένα σε χαμηλού έως μεσαίου βαθμού μεταϊζηματογενή πετρώματα ηλικίας Σελουρίου. Αυτά τα σώματα μπορούν να βρεθούν με εναλλασσόμενες υφές από λεπτόκοκκο (απλιτικό) έως χονδρόκοκκο (πηγματιτικό) και, ως εκ τούτου, ονομάζονται κοινώς απλίτης-πηγματίτης. Στο BAPF η κύρια μεταλλοφορία πηγματίτη Li αντιστοιχεί σε σποδουμένη ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) ή/και πεταλίτη ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), αλλά υπάρχουν και κάποιες εξάρσεις με λεπιδόλιθο ($(\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2)$) στα βορειοδυτικά. Πέντε τύποι πηγματίτη έχουν οριστεί σύμφωνα με την ορυκτολογία, τη μορφολογία, την εσωτερική δομή τους και την σχέση με το πέτρωμα που τους φιλοξενεί (i) ενδογρανιτικοί πηγματίτες, (ii) Πηγματίτες άγονοι σε λίθιο, (iii) Πηγματίτες που φέρουν σποδουμένη, (iv) Πηγματίτες που φέρουν πεταλίτη, (v) Πηγματίτες που φέρουν λεπιδόλιθο. Αυτοί οι πηγματίτες ανήκουν στην κατηγορία σπάνιων στοιχείων και στην LCT για τους πηγματίτες. Μερικοί από αυτούς τους απλίτες-πηγματίτες που φέρουν κασσίτερο και συνδέονται με ορυκτά πεταλίτη, ανήκουν στην ομάδα iv. Το

κοίτασμα Grandão απλίτης-πηγματίτης είναι ένας μεγάλος πηγματίτης που φέρει σπονδουμένη που βρίσκεται στο BAPF. Περιέχει πάρα πολλές φλέβες πηγματίτη που μπορεί να περιέχουν πεταλίτη και/ή σπονδουμένη. Ωστόσο, ο απλίτης-πηγματίτης Grandão ξεχωρίζει λόγω της μεταλλοφορίας του λιθίου, το μέγεθος και τη γεωμετρία του. Είναι κυρίως υποοριζόντιος και καλύπτει μια έκταση 600μ βορρά-νότου και 700μ ανατολή-δυτική και με μεταβλητό πάχος από 10m-60m. Το γεγονός ότι είναι κοντά στην επιφάνεια, κάνει το κοίτασμα μια εξαιρετική ευκαιρία για ανοιχτή εξόρυξη. Οι πόροι που εκτιμάται για το κοίτασμα Grandão είναι 16,4Mt με 1,04% Li₂O (Dias et al. 2019).

16. Μαγνήσιο

16.1 Γενικά

Το μαγνήσιο (χημικό σύμβολο Mg) είναι το όγδοο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης περίπου 46,7 ppm στον ανώτερο φλοιό (Rudnick et al. 2003) και βρίσκεται σε περισσότερα από 60 διαφορετικά ορυκτά. Είναι ένα μέταλλο που δεν υπάρχει στη στοιχειακή του μορφή στη φύση, αλλά βρίσκεται σε ορυκτά (δολομίτης, μαγνησίτης, καρναλίτης) καθώς και στο θαλασσινό νερό και την άλμη. Οι κύριες τελικές χρήσεις του μαγνησίου είναι κυρίως η αυτοκινητοβιομηχανία, κράματα αλουμινίου, η αποθείωση του χάλυβα, χρήση ως δομικό υλικό άλλα και για την παραγωγή φαρμακευτικών και γεωργικών χημικών.

16.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα πιο σημαντικά ορυκτά που περιέχουν μαγνήσιο είναι οι χλωρίτες, οι πυρόξενοι και αμφίβολοι, ο δολομίτης και ο μαγνησιούχος ασβεστίτης. Το μαγνήσιο υπάρχει επίσης στον μαγνησίτη και τα ένυδρα ανθρακικά άλατα καθώς και στον βρουσίτη. Τα ορυκτά που παρέχουν την πλειοψηφία του εμπορευματοποιημένου μαγνησίου είναι τα οξειδία του μαγνησίου: δολομίτης (85%), MG-άλμη (15% της εμπορευματοποιημένης παραγωγής). Ο Βρουσίτης δεν χρησιμοποιείται πλέον ως πρώτη ύλη για την πρωτογενή παραγωγή μαγνησίου. Ο δολομίτης (CaMg(CO₃)₂) βρίσκεται σε ιζηματογενή κυρίως ανθρακικά πετρώματα όμως περιστασιακά μπορεί να βρεθεί σε υψηλής θερμοκρασίας μεταμορφωμένα πετρώματα και χαμηλής θερμοκρασίας υδροθερμικές φλέβες.

Ο μαγνησίτης (MgCO₃) υπάρχει ως άμορφος ή μακροκρυσταλλικός. Υπάρχουν τέσσερις τύποι κοιτασμάτων μαγνησίτη: Αυτά που βρίσκονται σε ιζηματογενές πέτρωμα, σε αλλοίωση σερπεντίνη, ως πλήρωση σε φλέβες ή ως αντικατάσταση ασβεστόλιθου και δολομίτη (Shand, 2006). Τα κοιτάσματα μαγνησίτη είναι αρκετά διαδεδομένα, αλλά τα κοιτάσματα υψηλής καθαρότητας επαρκούς μεγέθους είναι ασυνήθιστα.

Σε αλατούχο άλμη το μαγνήσιο υπάρχει σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, τυπικά μικρότερες από 0,7 τοις εκατό κατά βάρος, ο καρναλλίτης ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) συνήθως βρίσκεται σε κοιτάσματα άλμης από την εξόρυξη διαλύματος των στερεών κοιτασμάτων καρναλλίτη (Gunn et al. 2020).

16.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η παγκόσμια παραγωγή μετάλλου μαγνησίου είναι περίπου 928.000 τόνοι ετησίως, με το 89% να παράγεται στην Κίνα και το 4% στις ΗΠΑ (μέσος όρος 2012-2016). Δεν υπάρχει παραγωγή υψηλής καθαρότητας μετάλλου μαγνησίου στην ΕΕ. Υπάρχουν προσπάθειες της ΕΕ για την ανάπτυξη νέων ευκαιριών για τη λήψη μαγνησίου από χαμηλής ποιότητας πηγές μαγνησίτη και δολομίτη. Χώρες που παρουσιάζουν πιθανή εκμετάλλευση είναι η Αυστρία, Βουλγαρία, Φιλανδία, Γαλλία, Ελλάδα, Ιταλία, Ολλανδία και Ιρλανδία.

17. Φυσικός γραφίτης

17.1 Γενικά

Ο φυσικός γραφίτης (C) είναι ένα αλλοτρόπο του άνθρακα που παρουσιάζει τόσο μεταλλικές όσο και μη μεταλλικές ιδιότητες. Είναι ένα μαλακό (σκληρότητα 1-2 στην κλίμακα Mohs), γκρι-μαύρο ορυκτό. Είναι καλός θερμικός και ηλεκτρικός αγωγός και έχει υψηλό σημείο τήξης ($3.650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ο γραφίτης έχει υψηλή θερμική αντοχή και λιπαντικότητα, είναι ανθεκτικός στη διάβρωση, χημικά αδρανής και μη τοξικός. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν πρώτη ύλη με ευρύ φάσμα χρήσεων. Ανήκει στις ύλες που συμβάλουν σε τεχνολογίες χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Λόγω των ιδιοτήτων του, ο φυσικός γραφίτης είναι ένα υλικό που εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών τομέων, μερικές χρήσεις περιλαμβάνουν, τα πυρίμαχα υλικά, εφαρμογές χυτηρίου, λιπαντικά, μπαταρίες.

17.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα φυσικά κοιτάσματα γραφίτη είναι γενικά αποτέλεσμα μεταμόρφωσης ιζηματογενών πετρωμάτων πλούσιων σε ανθρακούχο υλικό. Τρεις τύποι μεταλλεύματος φυσικού γραφίτη εξορύσσονται και ταξινομημένοι με βάση την καθαρότητα, το βαθμό κρυστάλλωσης, το μέγεθος των κόκκων και τη μορφολογία που καθορίζονται από τη γεωλογική ρύθμιση (Schulz et al. 2017). Είναι ο νιφοειδής γραφίτης, ο άμορφος ή μικροκρυσταλλικός γραφίτης και ο γραφίτης φλεβών ή σβώλων. Η παραγωγή νιφάδων γραφίτη αντιπροσωπεύει το 50% έως 60% της συνολικής παραγωγής φυσικού γραφίτη, η παραγωγή άμορφου γραφίτη για το 40% έως 50% και ο γραφίτης φλεβών για λιγότερο από 1%.

Οι αποθέσεις άμορφου γραφίτη σχηματίζονται από τη μεταμόρφωση ιζημάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Το μέταλλευμα αποτελείται από στρώματα, ραφές και φακούς, το καθένα πάχους λίγων μέτρων και μήκος εκατοντάδων μέτρων έως αρκετά χιλιομέτρων. Η μέση εμπορική ποιότητα μεταλλεύματος κυμαίνεται από 50 έως 90 % άνθρακα, υψηλότερη από τον νιφοειδή γραφίτη. το ακατέργαστο μέταλλευμα και το εμπόρευμα μπορεί να περιέχουν μη γραφιτικό ανθρακούχο υλικό εκτός από γραφίτη.

Ο νιφοειδής γραφίτης βρίσκεται ως διασπαρμένα σωματίδια που μοιάζουν με πλάκες που κρυσταλλώνονται στο ανθρακικό μεταμορφωμένο πέτρωμα. Το σώμα του μεταλλεύματος εμφανίζεται σε πινακοειδή μορφή ή φακούς, πάχους έως 33 m και μήκους χιλιάδων μέτρων η ποιότητα του μεταλλεύματος είναι χαμηλή, κατά μέσο όρο μεταξύ 5 και 30 % άνθρακα γραφίτη.

Οι φλέβες ή ο σβώλοι γραφίτη εμφανίζονται σε λεπτές φλέβες σε πυριγενή και υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα που σχηματίζονται από εναπόθεση λόγω ρευστών υψηλής θερμοκρασίας. Οι φλεβικές αποθέσεις γραφίτη είναι σημαντικές για το χαμηλό επίπεδο ακαθαρσιών και τον υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Τα παγκόσμια αποθέματα φλεβικού γραφίτη αντιπροσωπεύουν μόνο το 0,1% του συνόλου.

17.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Κίνα φιλοξενεί τα μισά από τα παγκόσμια αποθέματα γραφίτη, τα οποία υπολογίζονται σε 110.000 kt. Σημαντικά αποθέματα βρίσκονται επίσης στη Μοζαμβίκη και την Τανζανία. Όσον αφορά την ΕΕ, τα μεγαλύτερα κοιτάσματα φυσικού γραφίτη βρίσκονται στη Σουηδία, τη Τσεχίας και τη Φινλανδία. Στην ΕΕ, κατά την περίοδο 2012-2016, ο φυσικός γραφίτης εξορύχθηκε στην Αυστρία, τη Γερμανία, τη Ρουμανία και τη Σουηδία, αντιπροσωπεύοντας περίπου 2 kt που ισοδυναμεί με περίπου 0,2% της παγκόσμιας παραγωγής. Επί του παρόντος, υπάρχουν δύο ενεργά υπόγεια ορυχεία στην ΕΕ: το ορυχείο Kaisersberg στην Αυστρία που παράγει άμορφο γραφίτη και το ορυχείο Kropfmühl που λειτουργεί στη Γερμανία και παράγει νιφάδες γραφίτη. Το ανοιχτό ορυχείο γραφίτη Woxna flake στη Σουηδία, ξεκίνησε την παραγωγή στις αρχές του 2015 αλλά την ανέστειλε λίγους μήνες αργότερα λόγω χαμηλών τιμών (Blengini et al. 2020).

18. Νιόβιο

18.1 Γενικά

Το νιόβιο (Nb), έχει γκρι χρώμα είναι ένα σχετικά σκληρό, παραμαγνητικό, πυρίμαχο μέταλλο μετάπτωσης. Έχει πυκνότητα 8,57 g/cm³ και πολύ υψηλή θερμοκρασία τήξης

(2.468°C). Είναι πολύ ανθεκτικό στη χημική επίθεση και συμπεριφέρεται ως υπεραγωγός σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Το νιόβιο δεν βρίσκεται ως ελεύθερο μέταλλο στη φύση, αλλά απαντάται κυρίως σε ορυκτά όπως ο κολουμπίτης και το πυρόχλωρο, με το τελευταίο να είναι το κύριο ορυκτό που εξορύσσετε. Ορισμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες είναι παρόμοια με άλλα γειτονικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Αυτό ισχύει για το ταντάλιο, το οποίο βρίσκεται ακριβώς κάτω από το νιόβιο στον περιοδικό πίνακα και συχνά εμφανίζεται στα ίδια κοιτάσματα με το νιόβιο (Tercero et al. 2018). Το νιόβιο καταναλώνεται σε χάλυβες υψηλής αντοχής χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή μαγνητών, εργαλείων κοπής, υπερκραμάτων παραγωγή πυκνωτών.

18.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Το νιόβιο εξορύσσετε κυρίως ως πρωτογενές μετάλλευμα. Τα κοιτάσματα νιοβίου συνδέονται συχνότερα με υπεραλκαλικούς γρανίτες ή συηνίτες και καρμονατίτες. Δευτερεύοντα κοιτάσματα νιοβίου, βρίσκονται σε λατερίτες και προσχωματικά κοιτάσματα, που σχηματίζονται τυπικά από τη διάβρωση πυριγενών πετρωμάτων (Dill 2010).

Τα κοιτάσματα νιοβίου που σχετίζονται με υπεραλκαλικούς γρανίτες και συηνίτες είναι συνήθως μικρότερα από 100 Mt σε μέγεθος και έχουν περιεκτικότητες μεταλλεύματος μεταξύ 0,1 και 1 wt. % Nb₂O₅, που περιέχεται σε ορυκτά όπως ο κολουμπίτης, ο ευδιαλύτης και ο λοπαρίτης. Τα αλκαλικά μάγματα που είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό αυτών των εναποθέσεων προέρχονται από την τήξη εμπλουτισμένου υποηπειρωτικού λιθοσφαιρικού μανδύα και τυπικά εμπλουτίζονται με τα στοιχεία υψηλού πεδίου αντοχής (HFSE) (δηλαδή νιόβιο, ζirkόνιο και στοιχεία σπανίων γαιών). Αυτά τα ασύμβατα (δηλαδή στοιχεία που συγκεντρώνονται σε λιωμένο μάγμα αντί σε πρώιμα στερεά ορυκτά) HFSE αναβαθμίζονται περαιτέρω με μαγματικές (π.χ. κλασματική κρυστάλλωση) ή/και υδροθερμικές διεργασίες (Shaw and Goodenough 2011).

Τα κοιτάσματα νιοβίου που φιλοξενούνται σε καρμονατίτες μπορούν να χωριστούν σε πρωτογενείς και δευτερογενείς τύπους κοιτασμάτων. Τα πρωτογενή κοιτάσματα είναι γενικά στο εύρος μεγέθους δεκάδων εκατομμυρίων τόνων και τυπικά έχουν περιεκτικότητες μεταλλεύματος μικρότερες από 1 wt. % Nb₂O₅. Οι καρμονατίτες βρίσκονται σε περιοχές έκτασης ή ρηγματώσης του φλοιού και πιστεύεται ότι προέρχονται από την άμεση τήξη του μανδύα. Είναι εμπλουτισμένοι σε HFSE (π.χ. νιόβιο, ζirkόνιο και σπάνιες γαίες), αλλά και βάριο, στρόντιο, θόριο και ουράνιο. Σημαντικά ορυκτά σε αυτά τα πετρώματα περιλαμβάνουν τον περοβσκίτη και το πυροχλώριο και τα πλούσια σε νιόβιο πυριτικά άλατα όπως ο τιτανίτης. Τα δευτερογενή κοιτάσματα νιοβίου συνδέονται με αποσάθρωση καρμονατίτη λόγω τροπικών συνθήκων και είναι συνήθως πολύ μεγάλα (μέχρι 1000 Mt),

έχουν πολύ υψηλές περιεκτικότητες μεταλλεύματος (έως 3 wt. % Nb₂O₅ σε λατεριτικά κοιτάσματα, αλλά έως και 12 wt. % Nb₂O₅ σε ορισμένα υπολειμματικά κοιτάσματα). Το πυροχλώριο είναι το πιο κοινό ορυκτό σε αυτά τα δευτερεύοντα κοιτάσματα μεταλλευμάτων (Shaw and Goodenough 2011).

18.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Οι παγκόσμιοι πόροι νιοβίου είναι περίπου 83.861 kt, αλλά η παραγωγή είναι πολύ συγκεντρωμένη, με περίπου το 92 % να πραγματοποιείται στη Βραζιλία. Τα μεταλλεύματα και τα συμπυκνώματα νιοβίου δεν εξορύσσονται στην ΕΕ. Χώρες που παρουσιάζουν πόρους είναι η Αυστρία, Τσεχία, Φιλανδία, Γαλλία, Γερμανία, Ιταλία, Μάλτα, Ολλανδία, Πορτογαλία, Σλοβακία (Lauri et al. 2018).

19. Ορυκτά της ομάδας της πλατίνας

19.1 Γενικά

Τα μέταλλα της ομάδας πλατίνας (PGMs), περιλαμβάνουν έξι στοιχεία: πλατίνα (Pt), παλλάδιο (Pd), ρόδιο (Rh), ρουθήνιο (Ru), ιρίδιο (Ir) και όσμιο (Os). Τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, ενώ οι φυσικές τους ιδιότητες ποικίλλουν. Τα χαρακτηριστικά των PGM, περιλαμβάνουν εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα, πολύ υψηλή αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση, πολύ υψηλό σημείο τήξης, υψηλή πυκνότητα, εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, γενικά μη τοξικότητα (εκτός από Os), ικανότητα σχηματισμού κραμάτων, εξαιρετική αντοχή στη φθορά και αμαύρωση και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα PGM θεωρούνται πολύτιμα μέταλλα, όπως ο χρυσός και το ασήμι. Τα PGM είναι σπάνιοι φυσικοί πόροι που εμφανίζονται μαζί στη φύση. Η πλατίνα και το παλλάδιο έχουν μεγάλη εμπορική σημασία, με το ρόδιο το επόμενο πιο σημαντικό. Η πλατίνα, και σε μικρότερο βαθμό το ιρίδιο και το ρουθήνιο, είναι σημαντικά υλικά για τη μετάβαση στην κλιματική οικονομία. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε τεχνολογίες κυψελών καυσίμου και υδρογόνου για παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας στις μεταφορές και σε σταθερές εφαρμογές. Το όσμιο είναι ένα ελάχιστα χρησιμοποιούμενο, τοξικό μέταλλο, και για αυτό δεν θα αναλυθεί (Blengini et al. 2020).

Το ιρίδιο είναι ένα ασημί-λευκό μέταλλο, έχει πολύ υψηλό σημείο τήξης 2.443° C, το υψηλότερο μεταξύ των PGM (εκτός του οσμίου). Είναι το δεύτερο πιο πυκνό γνωστό στοιχείο με πυκνότητα 22,55 g/cm³, είναι επίσης το πιο ανθεκτικό στη διάβρωση μέταλλο γνωστό, είναι εξαιρετικά σκληρό και εύθραυστο (6,5 στην κλίμακα Mohs). Έχει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και εξαιρετική βιολογική συμβατότητα. Το ιρίδιο χρησιμοποιείται κυρίως με τη μορφή κραμάτων πλατίνας καθώς βελτιώνει σημαντικά τη σκληρότητα.

Το παλλάδιο είναι ένα ασημί-γκρι μέταλλο και το λιγότερο πυκνό από τα PGM με πυκνότητα $12,02 \text{ g/cm}^3$, έχει επίσης το χαμηλότερο σημείο τήξης από τα PGM 1.554° C . Το παλλάδιο έχει σκληρότητα 4,75 στην κλίμακα Mohs, και σημαντική σταθερότητα στη θερμοκρασία και αντοχή στην οξείδωση και τη διάβρωση, και διαλύεται αργά σε ισχυρά οξέα ενώ αντιδρά με πολλά μη μεταλλικά στοιχεία κατά τη θέρμανση (π.χ. θείο).

Η πλατίνα έχει πυκνότητα $21,45 \text{ g/cm}^3$ και είναι από τα πιο πυκνά γνωστά μέταλλα. Έχει εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες είναι όλκιμη και έχει σκληρότητα 4,3 στη κλίμακα Mohs, είναι εξαιρετικά ανθεκτική στη χημική διάβρωση και την οξείδωση επίσης έχει υψηλό σημείο τήξης περίπου 1.770° C . Λόγω του γυαλιστερού ασημί-λευκού χρώματος και της αντοχής στη φθορά και αμαύρωση, η πλατίνα είναι κατάλληλη για την κατασκευή κοσμημάτων. Χρησιμοποιείται κυρίως ως κράμα καθώς βελτιστοποιεί τις ιδιότητες τους.

Το ρόδιο είναι ένα ασημί-λευκό μέταλλο με εξαιρετικές ανακλαστικές ιδιότητες. Έχει πυκνότητα $12,41 \text{ g/cm}^3$, και υψηλό σημείο τήξης (1.960° C), επιπλέον, το ρόδιο έχει σκληρότητα 5,5 στην κλίμακα Mohs. Το ρόδιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση και δεν αμαυρώνει στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Έχει εξαιρετική καταλυτική δράση, παρόμοια με την πλατίνα, και εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, την υψηλότερη μεταξύ των PGM. Το ρόδιο χρησιμοποιείται κυρίως ως κράμα με άλλα PGM.

Το ρουθίνιο είναι ένα γυαλιστερό ασημί-γκρι μέταλλο, με πυκνότητα $12,45 \text{ g/cm}^3$ και σημείο τήξης 2.310° C , είναι εξαιρετικά σκληρό 6,5 στην κλίμακα Mohs καθώς και εύθραυστο. Χρησιμοποιείται ως παράγοντας κράματος για να βελτιώσει την αντοχή στη φθορά και να προσδώσει σκληρότητα σε ορισμένα κράματα κοσμημάτων. Επίσης, λόγω των ιδιοτήτων του, το ρουθίνιο βρίσκει εφαρμογές στις βιομηχανίες ηλεκτρονικών και χημικών.

19.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα PGM είναι από τα πιο σπάνια στοιχεία στη Γη. Η αφθονία τους στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό της Γης κυμαίνεται από 0,022 ppb για το ιρίδιο έως 0,52 ppb για το παλλάδιο (Rudnick et al. 2003). Τα PGM εμπλουτίζονται σε υπερβασικά πετρώματα, όπως ο περιδοτίτης, στους οποίους οι συγκεντρώσεις πλατίνας και παλλαδίου είναι συνήθως 10-20 ppb (Gunn and Benham 2009). Τα έξι PGM εμφανίζονται μαζί στη φύση, και συνήθως συνδέονται με το νικέλιο και τον χαλκό. Βρίσκονται είτε σε θειούχα ορυκτά βασικών πετρωμάτων, είτε σχηματίζουν κράματα μεταξύ τους ή και με άλλα μέταλλα ή με στοιχεία όπως θείο, αρσενικό, αντιμόνιο και τελλούριο. Εξορύσσονται ταυτόχρονα από το ίδιο κοίτασμα ως κύριο προϊόν ή ως υποπροϊόν. Στις περιπτώσεις, που είναι το κύριο προϊόν, η πλατίνα ή το παλλάδιο είναι το κύριο οικονομικό μέταλλευμα, ενώ τα άλλα PGM είναι υποπροϊόντα που συνεισφέρουν ελάχιστα. Τα κοιτάσματα που σχετίζονται με PGM είναι

πολλών τύπων, και χωρίζονται σε δυο κατηγορίες κοιτασμάτων: τα κυρίαρχα σε PGM και την κατηγορία σουλφιδίων νικελίου-χαλκού.

Τα κοιτάσματα κυρίαρχα σε PGM έχουν την πλατίνα ως το κύριο οικονομικό προϊόν, με μικρότερες ποσότητες παραγωγής παλλαδίου και ροδίου. Δύο είναι οι τύποι μεταλλοφοριών που κυριαρχούν σε αυτά τα κοιτάσματα, ο τύπος Merensky και ο τύπος Chromitite. Ο τύπος Merensky περιλαμβάνει εκτεταμένα, πλευρικά συνεχή λεπτά στρώματα σε μεγάλες στρώσεις βασικών-υπερβασικών πετρωμάτων. Η περιεκτικότητα της μεταλλοφόρας Merensky είναι συνήθως 4-7 ppm "6E" (μίγματα πλατίνα, παλλάδιο, ρόδιο, ρουθίνιο, ιρίδιο, χρυσός) ή 4-6 ppm "4E" (μίγματα πλατίνας, παλλάδιο, ρόδιο και χρυσός), Παρόμοια κοιτάσματα εξορύσσονται στο Great Dyke στη Ζιμπάμπουε και στο Stillwater Complex στις Ηνωμένες Πολιτείες. Ο τύπος Chromitite έχει παρόμοια μορφολογία με τον τύπο Merensky, αλλά περιλαμβάνει λεπτά συνεχόμενα στρώματα χρωμίτη. Οι τυπικές περιεκτικότητες είναι 4E (δηλαδή πλατίνα+παλλάδιο, συμπεριλαμβανομένου του ροδίου και του χρυσού) κυμαίνονται από 2,5 ppm έως 4 ppm και σημαντικά υψηλότερες ποσότητες ροδίου, ρουθινίου και ιριδίου σε σύγκριση με τον τύπο Merensky. Η πιο σημαντική μεταλλοφορία βρίσκεται στον χρωμίτη UG2 στο Πυριγενές Σύμπλεγμα Bushveld, το οποίο είναι η μεγαλύτερος γνωστός πόρος PGM στον κόσμο (Gunn et al. 2014).

Ένας τρίτος τύπος μεταλλοφορίας που φέρει πλατίνα-παλλάδιο, είναι γνωστός ως τύπος επαφής. Οι περιεκτικότητες σε PGM κυμαίνονται συνήθως από 1-4 ppm και ο χαλκός και το νικέλιο παράγονται ως υποπροϊόντα. Αυτός ο τύπος αναπτύσσεται καλύτερα στο βόρειο άκρο του πυριγενούς συμπλέγματος Bushveld, γνωστό ως Platreef, αν και άλλα κοιτάσματα που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία βρίσκονται επίσης στον Καναδά, τις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Φινλανδία (Portimo).

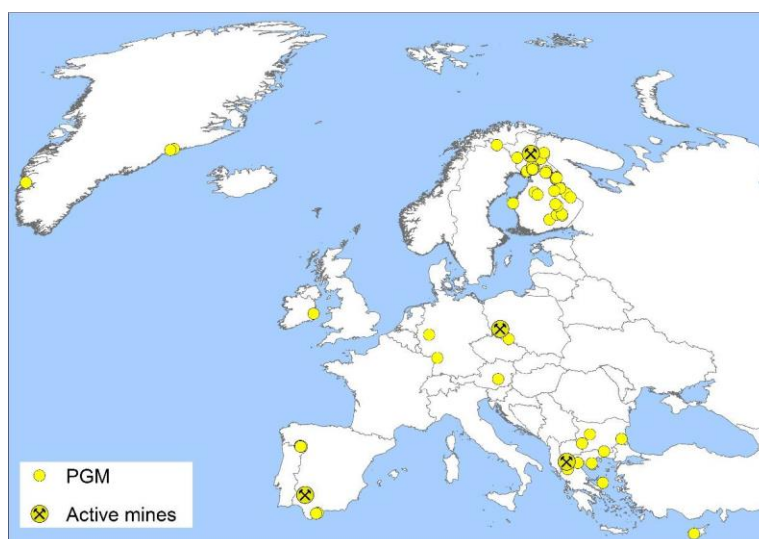
Τέλος, ένας τέταρτος τύπος κοιτασμάτων που κυριαρχούν PGM είναι οι σωλήνες δουνίτη (π.χ. Onverwacht, Bushveld Complex στη Νότια Αφρική), με υψηλή περιεκτικότητα σε πλατινοειδή που κυμαίνονται από 3 ppm έως 2.000 ppm πλατίνα + παλλάδιο, αλλά δεν εξορύσσετε πλέον (Gunn et al. 2014).

Τα κοιτάσματα νικελίου-χαλκού, στα οποία τα PGM συνδέονται με θειούχα μεταλλεύματα (κυρίως μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης και πεντλανδίτης), βρίσκονται σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα που σχετίζονται με μια σειρά από πυριγενείς διεργασίες. Αυτός ο τύπος κοιτασμάτων εξορύσσεται κυρίως για την αξία του νικελίου και του χαλκού, αλλά με σημαντική συμβολή στην αξία τους από κοβάλτιο, χρυσό, ασήμι, PGMs κ.λπ., τα οποία ανακτώνται ως υποπροϊόντα όταν εμφανίζονται σε οικονομικά ανακτήσιμα ποσά. Οι ποιότητες PGM μπορεί να είναι έως και 10 ppm (Gunn et al. 2014).

Λόγω των υψηλών τιμών PGM, η προσφορά από την ανακύκλωση συμβάλλει σημαντικά στη διατήρηση της παγκόσμιας ζήτησης. Πολλές παράμετροι διέπουν την αποτελεσματικότητα της ανακύκλωσης για τα PGM. Τα κύρια δευτερεύοντα υλικά είναι οι αναλωμένοι καταλύτες καυσαερίων αυτοκινήτων, οι χρησιμοποιημένοι χημικοί καταλύτες και τα υπολείμματα ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών εξαρτημάτων. Οι καταλύτες αυτοκινήτων αντιπροσωπεύουν την κύρια πηγή δευτερογενούς υλικού στην ΕΕ.

10.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

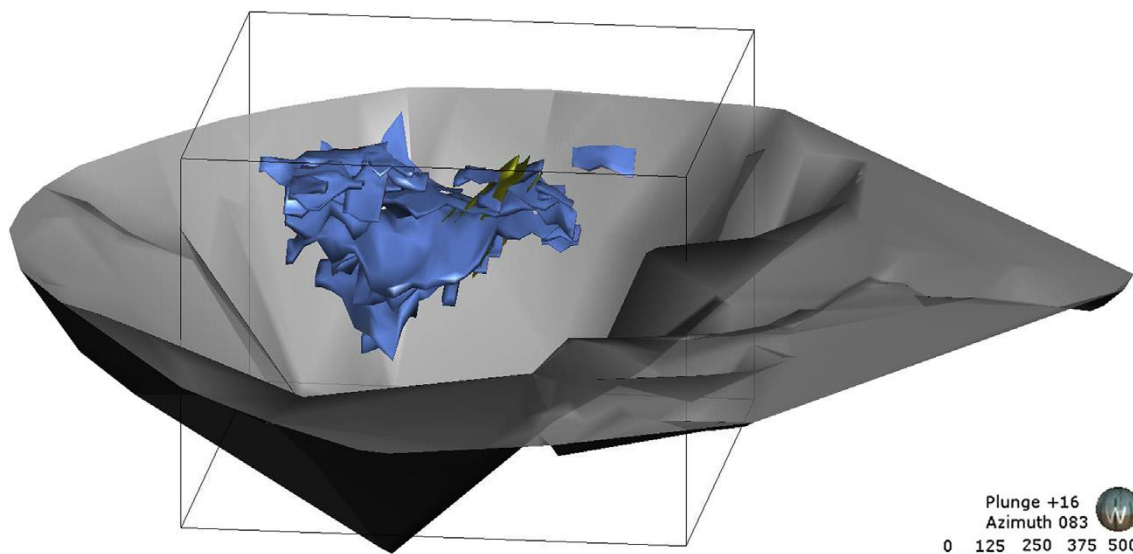
Ο μεγαλύτερος προμηθευτής PGM παγκοσμίως είναι η Νότια Αφρική, ακολουθούμενη από τη Ρωσία. Στην προμήθεια από τη Νότια Αφρική κυριαρχεί η πλατίνα ενώ από τη Ρωσία το παλλάδιο. Η Νότια Αφρική είναι επίσης ο κύριος προμηθευτής των «μικρών» PGM: ρόδιο, ρουθίνιο και ιρίδιο. Λιγότεροι από 2 τόνοι παράγονται ετησίως στην ΕΕ (Σχ. 11), κυρίως στη Φινλανδία. Το ορυχείο Kevitsa στη βόρεια Φινλανδία που λειτουργεί από την Boliden παράγει PGM (πλατίνα και παλλάδιο) ως υποπροϊόν του νικελίου και της εξόρυξης χαλκού. Η μέση ετήσια περιεκτικότητα του μεταλλεύματος κυμαίνεται από 0,29 ppm έως 0,36 ppm για την πλατίνα και μεταξύ 0,19 ppm και 0,22 ppm για το παλλάδιο. Το 2018, η παραγωγή μετάλλου ήταν 1.576 κιλά πλατίνας και 1.157 κιλά παλλάδιο σε πολυμεταλλικά συμπυκνώματα που περιείχαν νικέλιο, χαλκό, χρυσό, πλατίνα, παλλάδιο και κοβάλτιο. Η KGHM στην Πολωνία παράγει μικρές ποσότητες πλατίνας και παλλαδίου από υπολειμματικά mine slimes χαλκού που παράγονται από την ηλεκτρολυτική διύλιση μεταλλευμάτων που εξορύσσονται στα ορυχεία Lubin (Lauri et al. 2018).



Σχ. 11: Εμφανίσεις PGM στην ΕΕ σύμφωνα με τις βάσεις δεδομένων (FODD, ProMine, M4EU) (Lauri et al. 2018)..

19.4 Κοίτασμα στην Φινλανδία

Το κοιτάσμα Kevitsa (Σχ. 12) βρίσκεται στη ζώνη Greenstone της κεντρικής Λαπωνίας (CLGB), που αποτελείτε από μια Παλαιο-Πρωτεροζωική ηφαιστειακό-ιζηματογενής ακολουθία. Υπερβασικά πετρώματα διεισδύουν και εμφανίζονται σε διάφορα στρωματογραφικά επίπεδα εντός του CLGB. Το ορυχείο Kevitsa είναι ένα μαγματικό κοιτάσμα τύπου Ni-Cu-PGE που φιλοξενείται σε αυτά τα υπερβασικά πετρώματα εντός τη ζώνης Greenstone της Λαπωνίας και πιο συγκεκριμένα είναι ένα σύνθετο σύμπλεγμα πυροξενίτη ολιβίνη σε γάββρο. Η μεταλλοφορία συγκεντρώνεται στο κέντρο της διείσδυσης και όχι κατά μήκος της επαφής, σε αντίθεση με πολλά άλλα μαγματικά μεταλλεύματα Ni-Cu. Είναι κυρίως διάσπαρτη με ακανόνιστο σχήμα που προσαρμόζεται κατά προσέγγιση στη μαγματική στρώση. Ο πεντλανδίτης και ο χαλκοπυρίτης είναι τα κυρίαρχα μεταλλεύματα που απαντώνται μαζί με τον μαγνητοπυρίτη και μαγνητίτη. Οι μετρούμενοι πόροι για το κοιτάσμα Kevitsa Ni-Cu-PGE είναι 240 Mt με 0,30% Ni, 0,41% Cu, 0,21 gpt Pt, 0,15 gpt Pd και 0,11 gpt Au. Σε γενικές γραμμές, οι αναλογίες Pt:Pd σε όλο το κοιτάσμα είναι αρκετά σταθερές γύρω στο 4:3, αλλά πλησιάζουν το 1:1 σε περιοχές πλούσιες σε Ni (Kojonen et al. 2008, Santaguida et al. 2015).



Σχ. 12: Τρισδιάστατη απεικόνιση του κοιτάσματος Kevitsa ο κανονικός τύπος μεταλλεύματος είναι μπλε και ο τύπος μεταλλεύματος Ni-PGE είναι σε κίτρινο (Santaguida et al. 2015).

20. Φωσφόρος και φωσφορίτης

20.1 Γενικά

Ο φωσφοριτής είναι η κύρια πηγή φωσφόρου (P). Ο φώσφορος είναι ένα από τα έξι κύρια δομικά στοιχεία της ζωής και είναι ζωτικής σημασίας για όλη τη ζωή. Ο φωσφορίτης

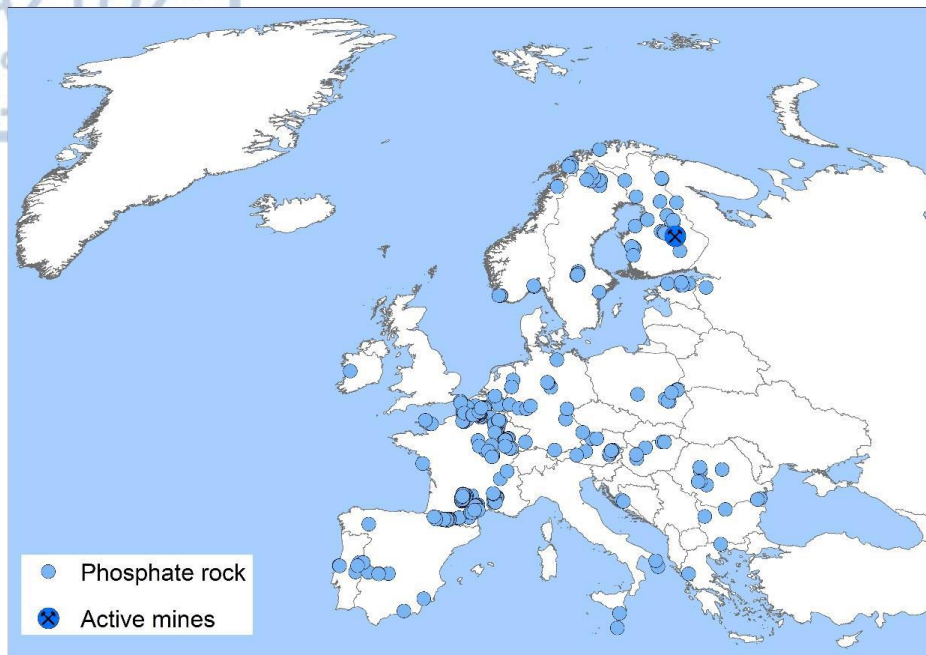
είναι πετρώματα που περιέχει φωσφορικά ορυκτά, ιδιαίτερα φωσφορικό ασβέστιο ως απατίτης. Ο στοιχειακός φώσφορος αναφέρεται στις συγκεκριμένες μορφές του στοιχείου φώσφορος (P) στο οποίο παράγεται ως απομονωμένο στοιχείο (P4) σε ειδικούς κλιβάνους ηλεκτροθερμικής αναγωγής. Ο στοιχειακός φώσφορος αντιπροσωπεύει επομένως μόνο ένα μικρό μέρος της συνολικής χρήσης του φωσφορίτη. Παγκοσμίως το 91% των φωσφορικών πετρωμάτων χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων ενώ άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν ζωοτροφές, πρόσθετα τροφίμων, φαρμακευτικά προϊόντα και άλλες χημικές ουσίες.

20.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Η αφθονία στον φλοιό της γης σε πεντοξείδιο του φωσφόρου (P2O5) είναι περίπου 0,13% του συνολικού φλοιού, γεγονός που υποδηλώνει σχετικά υψηλή παρουσία P (Rudnick et al. 2003). Οι ιζηματογενείς θαλάσσιοι φωσφορίτες αποτελούν τον κύριο τύπο κοιτάσματος για τα φωσφορικά πετρώματα. Εκτός από τα ιζηματογενή κοιτάσματα φωσφορικών αλάτων, ορισμένα πυριγενή πετρώματα είναι επίσης πλούσια σε φωσφορικά ορυκτά. Ωστόσο, τα ιζηματογενή κοιτάσματα είναι πιο άφθονα και συνήθως υψηλότερης περιεκτικότητας. Περίπου το 80% της παγκόσμιας παραγωγής φωσφορικών πετρωμάτων εκμεταλλεύεται από ιζηματογενή κοιτάσματα φωσφορικών αλάτων. Εκτός από τα γνωστά γεωλογικά αποθέματα, είναι πιθανές και οργανικές πηγές φωσφορικών αλάτων.

20.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Αν και οι περισσότεροι πόροι φωσφορικών πετρωμάτων βρίσκονται στο Μαρόκο, η Κίνα είναι ο κυρίαρχος παραγωγός. Στην Ευρώπη (Σχ. 13) η Φινλανδία παρήγαγε 329 kt ετησίως κατά μέσο όρο μεταξύ 2012 και 2016. Το μόνο ορυχείο που λειτουργεί επί του παρόντος για εξόρυξη φωσφορικών πετρωμάτων βρίσκεται στη Φινλανδία, στο Siilinjärvi, το οποίο εξερευνά η εταιρεία Yara International. Το συμπύκνωμα που παράγεται στο ορυχείο χρησιμοποιείται για την παραγωγή φωσφορικού οξέος και λιπασμάτων. Η εκτίμηση πόρων (JORC) για το κοιτάσμα Siilinjärvi είναι 1.617 Mt μεταλλεύματος με περιεκτικότητα σε P2O5 3,694%. Ο στοιχειακός φώσφορος παράγεται μόνο εκτός ΕΕ σε κλιβάνους ηλεκτροθερμικής αναγωγής.



Σχ. 13: Εμφανίσεις φωσφορικών πετρωμάτων στην ΕΕ σύμφωνα με τις βάσεις δεδομένων (FODD, ProMine, M4EU) (Lauri et al. 2018).

21. Σπάνιες γαίες

21.1 Γενικά

Οι σπάνιες γαίες (REE) είναι μια ομάδα 17 στοιχείων, που περιλαμβάνει τα στοιχεία σκάνδιο (Sc), ύτριο (Y) και τις 15 λανθανίδες: λανθάνιο (La), δημήτριο (Ce), πρασεοδύμιο (Pr), νεοδύμιο (Nd), προμήθειο (Pm), σαμάριο (Sm), ευρώπιο (Eu), γαδολίνιο (Gd), τέρβιο (Tb), δυσπρόσιο (Dy), όλμιο (Ho), έρβιο (Er), θούλιο (Tm), υττέρβιο (Yb) και λουτέτσιο (Lu). Ωστόσο, μόνο το ύτριο αντιμετωπίζεται μαζί με τις REE, καθώς βρίσκεται στα ίδια κοιτάσματα. Το σκάνδιο αντιμετωπίζεται χωριστά στην αξιολόγηση κρίσιμων πρώτων υλών της ΕΕ, καθώς προέρχεται κυρίως από βωξίτη και έχει συγκεκριμένες βιομηχανικές ιδιότητες. Το προμήθειο που δεν έχει σταθερό ισότοπο στη φύση δεν αξιολογείται από την ΕΕ οπότε δεν θα αναφερθεί. Τα REE χωρίζονται σε δύο ομάδες, τις ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE - La, Ce, Pr, Nd, Sm) και τις βαριές σπάνιες γαίες (HREE - Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y), τόσο για φυσικοχημικούς όσο και για εμπορικούς λόγους. Τα REE είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχία των φιλοδοξιών της ΕΕ να καταστεί κλιματικά ουδέτερη έως το 2050. Είναι ουσιαστικής σημασίας για την παραγωγή προϊόντων υψηλής τεχνολογίας και χαμηλών εκπομπών άνθρακα (Blengini et al. 2020).

Το δημήτριο είναι ένα ασημί μέταλλο, δεν απαντάται φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται κυρίως στα ορυκτά μπαστναζίτης, λοπαρίτης και μοναζίτης. Λόγω των

βρίσκεται σε πολλές εφαρμογές όπως καταλύτες, γυαλί και κεραμικά, σκόνες στίλβωσης, μεταλλουργικά κράματα και μπαταρίες.

Το δυσπρόσιο είναι ένα αργυρόχρωμο πολύ σκληρό μέταλλο. Δεν συναντάται φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο άλλα σχεδόν αποκλειστικά στο ορυκτά ξενότιμο και σε ιοντοαπροσροφητικές αργίλους. Η κύρια και σχεδόν αποκλειστική χρήση του είναι στους μόνιμους μαγνήτες NdFeB.

Το έρβιο είναι ένα αργυρόχρωμο σκληρό μέταλλο. Χρησιμοποιείται κυρίως σε οπτικές ίνες, για χρωματισμό γυαλιού, πρόσμιξη σε λείζερ.

Το ευρώπιο είναι ένα αργυρόχρωμο μέταλλο με μέτρια σκληρότητα. Δεν υπάρχει φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται σε ορυκτά όπως ο μπαστονσίτης και ο μοναζίτης. Η κύρια χρήση του ευρωπίου είναι στον φωτισμό και εκμεταλλεύεται τον φωσφορισμό των ενώσεων του ευρωπίου.

Το γαδολίνιο είναι ένα ασημί-λευκό, εύπλαστο και όλκιμο μέταλλο. Δεν υπάρχει φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται σε ορυκτά όπως ο μπαστονσίτης και ο μοναζίτης. Μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τα χαρακτηριστικά όπως την αντοχή την οξειδωση σε υψηλή θερμοκρασία των κραμάτων. Οι κύριες εφαρμογές του είναι οι μόνιμοι μαγνήτες, ο φωτισμός και η μεταλλουργία.

Το όλμιο, το θούλιο, το υττέρβιο και το λουτέτιο είναι όλα βαριά στοιχεία σπάνιων γαιών, με πολύ χαμηλή φυσική αφθονία και λίγες μόνο εξειδικευμένες εφαρμογές που σχετίζονται κυρίως με τις οπτικές τους ιδιότητες.

Το λανθάνιο είναι ένα ασημί λευκό μεταλλικό στοιχείο και είναι αρκετά μαλακό ώστε να κοπεί με μαχαίρι. Σε ορυκτά όπως ο μοναζίτης και ο μπαστονσίτης, το λανθάνιο αποτελεί περίπου το ένα τέταρτο της περιεκτικότητας σε REE. Οι ενώσεις του λανθανίου έχουν πολυάριθμες εφαρμογές ως ρευστοί καταλύτες πυρόλυσης, πρόσθετα σε γυαλί και κεραμικά, καθώς και σε μπαταρίες.

Το νεοδύμιο είναι ένα μαλακό ασημί μέταλλο, δεν απαντάται φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται κυρίως στα ορυκτά μπαστονσίτη, μοναζίτη και σε ιοντοαπροσροφητικές αργίλους. Η πιο σημαντική χρήση του είναι στους μόνιμους μαγνήτες NdFeB.

Το πρασεοδύμιο είναι ένα μαλακό, ασημί, εύπλαστο και όλκιμο μέταλλο. Είναι χαρακτηριστικό για τις μαγνητικές, ηλεκτρικές, χημικές και οπτικές του ιδιότητες, δεν υπάρχει φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται σε ορυκτά όπως ο μπαστονσίτης και ο μοναζίτης. Οι κύριες χρήσεις του είναι σε μόνιμους μαγνήτες NdFeB, μπαταρίες, κεραμικά, μεταλλουργία, καταλύτες, σκόνες στίλβωσης και γυαλί.

Το samáριο είναι ένα μέτριας σκληρότητας αργυρόχρωμο μέταλλο που οξειδώνεται εύκολα στον αέρα, δεν απαντάται φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται σε πολλά ορυκτά όπως ο κερίτης, ο γαδολινίτης, ο samarskίτης, ο μοναζίτης και ο μπαστονσίτης, με τα δύο τελευταία να είναι οι πιο κοινές εμπορικές πηγές του στοιχείου. Η κύρια και σχεδόν αποκλειστική χρήση του είναι στους μόνιμους μαγνήτες SmCo.

Το téρβιο είναι ένα αργυρόχρωμο πολύ σκληρό μέταλλο, δεν απαντάται φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και απαντάται κυρίως στα ορυκτά ξενότιμο, μοναζίτη και στις ιοντοαπορροφητικές αργίλους. Χρησιμοποιείται σε πράσινους φώσφορους και είναι επίσης σημαντικό στους μόνιμους μαγνήτες, ως υποκατάστατο.

Το ύτριο είναι ένα αργυρόχρωμο μέταλλο, δεν απαντάται φυσικά ως μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται κυρίως ορυκτά ξενότιμο και ιοντοαπορροφητικές αργίλους. Χρησιμοποιείται κυρίως σε διάφορους φωσφόρους, για οθόνες και ενεργειακά αποδοτικό φωτισμό. Έχει επίσης εφαρμογές σε κεραμικά και γυαλί, μεταλλουργικά κράματα και διάφορες ιατρικές εφαρμογές και ιχνηλάτηση.

21.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα κοιτάσματα REE εμφανίζονται σε μεγάλη ποικιλία τύπων (Gunn et al. 2014). Τα εμπλουτισμένα με REE κοιτάσματα είναι το αποτέλεσμα πρωτογενών (μαγματικών και υδροθερμικών) ή δευτερογενών (αποσάθρωση και μεταφορά ιζημάτων) γεωλογικών διεργασιών. Συνοπτικά, τα πιο σημαντικά είναι :

Κοιτάσματα αλκαλικών πυριγενών πετρωμάτων: Τα κοιτάσματα που σχετίζονται με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα είναι χαμηλής περιεκτικότητας, αλλά μπορεί να είναι μεγάλα και σχετικά εμπλουτισμένα σε HREE. Στα υπεραλκαλικά μάγματα τα οξείδια πλούσια σε REE, τα φωσφορικά άλατα και πυριτικά ορυκτά πλούσια σε σπάνιες γαίες μπορεί να συγκεντρωθούν σε ορισμένους ορίζοντες εντός του μαγματικού θαλάμου.

Κοιτάσματα σε καρμονατίτες: Προέρχονται από ασυνήθιστα μάγματα με >50% ανθρακικά ορυκτά, που βρίσκονται σε τεκτονικά περιβάλλοντα ηπειρωτικής διάρρηξης, που συχνά συνδέονται με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα. Αυτά τα κοιτάσματα είναι μεσαία έως μεγάλα σε μέγεθος και περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις REE, κρυσταλλώνουν ανθρακικά, φθορανθρακικά και φωσφορικά πλούσια σε REE (μοναζίτης και ξενότιμο). Στα κοιτάσματα που σχετίζονται με καρμονατίτες κυριαρχούν ορυκτά REE εμπλουτισμένα με LREE.

Κοιτάσματα γρανίτη και πηγματίτη: Αυτά τα κοιτάσματα συνδέονται με υπολειμματικά τήγματα που σχηματίζονται από την κλασματική κρυστάλλωση ενός γόνιμου γρανιτικού σώματος. Δεν προτιμώνται λόγω του μεγέθους τους και της πολυπλοκότητας που

παρουσιάζουν. Ωστόσο, συχνά έχουν δυνατότητα να δώσουν υποπροϊόντα όπως το βηρύλλιο, το φθόριο και το νιόβιο.

Υδροθερμικά κοιτάσματα σε skarn και φλέβες : Χαρακτηρίζονται από διεργασίες που περιλαμβάνουν θερμά διαλύματα πλούσια σε RRE που σχηματίζουν φλέβες και σώματα αντικατάστασης. Καρμπονατιτικά ή αλκαλικά μαγματικά σώματα μπορεί να συνδέονται η και να λειτουργούν ως πηγή για την μεταλλοφορία.

Τα κοιτάσματα οξειδίου σιδήρου-απατίτη του τύπου Kiruna : Εμπλουτίζονται σε REE λόγω του απατίτη. Ο απατίτης που φέρει REE αντιμετωπίζεται επί του παρόντος ως απόβλητο κατά την επεξεργασία σιδηρομεταλλεύματος, ωστόσο, βρίσκεται σε εξέλιξη ένα πιλοτικό έργο για την έναρξη μιας μικρής παραγωγής σπάνιων γαιών από απόβλητα εξόρυξης σιδηρομεταλλεύματος.

Προσχωματικά κοιτάσματα: είναι ποικίλου μεγέθους και γενικά χαμηλής περιεκτικότητας. Μερικά από τα ορυκτά που φέρουν REE, όπως ο μοναζίτης(με πιθανή περιεκτικότητα σε θόριο) και το ξενότιμο, είναι σχετικά ανθεκτικά στην αποσάθρωση και μπορούν να μεταφερθούν με ιζηματογενείς διεργασίες. Ως αποτέλεσμα, μπορούν να συγκεντρωθούν σε κοιτάσματα βαριάς ορυκτής άμμου, που αναφέρονται ως προσχωματικά. Τέτοια κοιτάσματα μπορεί να σχηματιστούν σε ποτάμια, σε θίνες ή και σε παραθαλάσσια και περιβάλλοντα ρηχής θάλασσας.

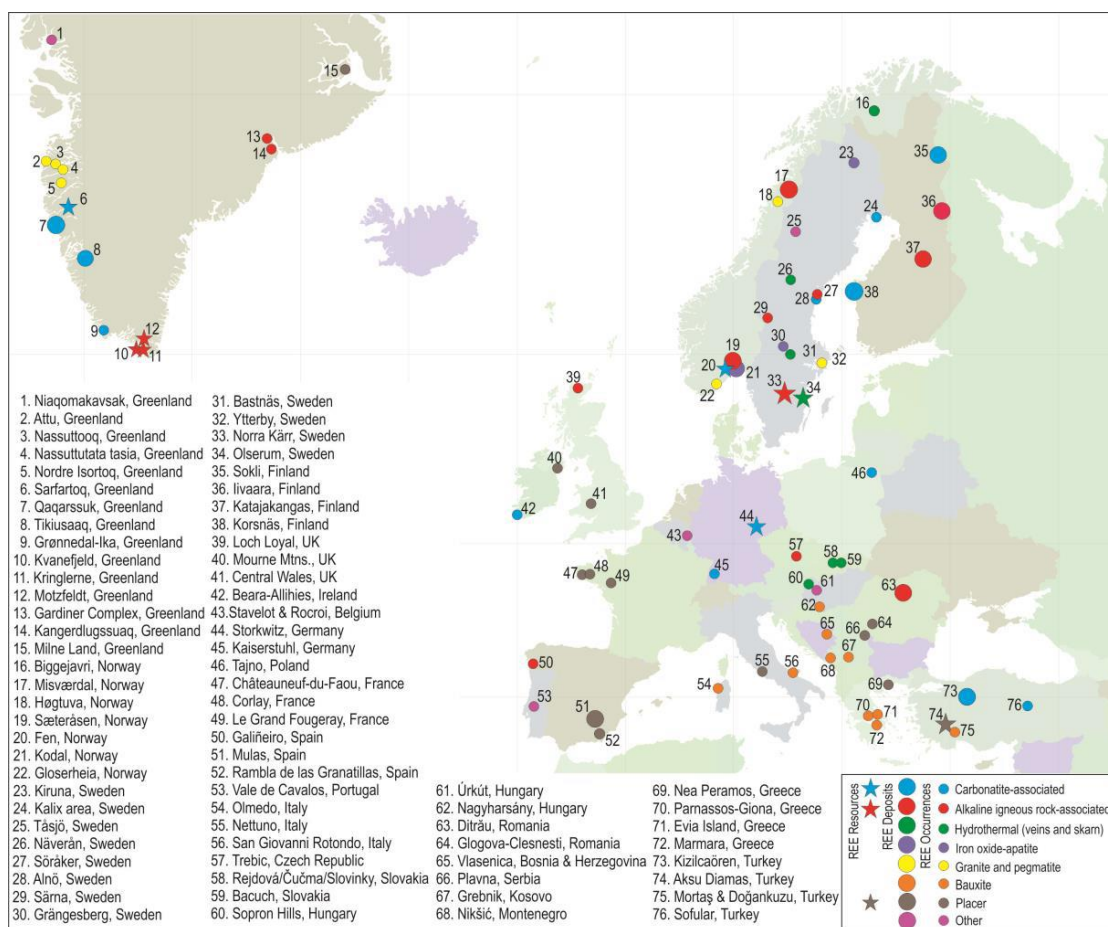
Κοιτάσματα βωξίτη: Κατά τον σχηματισμό κοιτασμάτων βωξίτη αν έχουμε κοιτάσματα κοντά στην επιφάνεια υπάρχει το ενδεχόμενο κρυστάλλωσης ορυκτών που φέρουν REE, λόγω της συσσώρευσης υπολειμματικών φάσεων και της απορρόφησης ιόντων σε αργίλους και άλλες ορυκτές επιφάνειες. Τα κοιτάσματα βωξίτη της Μεσογείου έχουν τη δυνατότητα να παράγουν REE ως υποπροϊόν από την παραγωγή αλουμινίου (Deady et al. 2014).

Αποθέσεις απορρόφησης ιόντων: Οι αποθέσεις προσρόφησης ιόντων είναι ένας συγκεκριμένος τύπος κοιτασμάτων λατερίτη. Σχηματίζονται από επιτόπου χημική διάβρωση των γρανιτικών πετρωμάτων, με αποτέλεσμα την απορρόφηση REE σε αργιλικές επιφάνειες εντός του λατερίτη. είναι μικρά και χαμηλής περιεκτικότητας, αλλά σχετικά πλούσιες σε HREE που περιέχονται σε ιοντοαπορροφητικές αργίλους, ωστόσο αντιπροσωπεύουν το 98% της παγκόσμιας παραγωγής HREE.

22.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Κίνα, που παράγει περίπου το 70-90% της παγκόσμιας παραγωγής REE, ελέγχει την παγκόσμια αγορά μέσω ελέγχων παραγωγής και περιορισμών εξαγωγών. Το Βιετνάμ έχει γίνει ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός και εξαγωγέας. Οι μεγαλύτεροι πόροι

εντοπίζονται στην Κίνα, τη Βραζιλία, το Βιετνάμ, τη Ρωσία, την Ινδία, την Αυστραλία. Η ΕΕ εξαρτάται πλήρως από τις εισαγωγές REE για την κατανάλωσή της. Η Ευρώπη έχει πολλά πιθανά οικονομικά και άλλα κοιτάσματα (Σχ. 14) (Norra Kärr, Grängesberg, Olserum και Tasjoin Σουηδία· Matamulas and Gemas, Tesorillo στην Ισπανία, Kvanefjeld και Kringlerne στη Γροιλανδία· Fen, Kodal και Misværdalen στη Νορβηγία· και Kontioaho, Korsnas και Konvela και Vale de Cavalos στην Πορτογαλία), αλλά δεν υπάρχει εκμετάλλευση REE στην ΕΕ. Οι εξαγωγές από την Ολλανδία, την Ισπανία, την Αυστρία, και το Βέλγιο αντικατοπτρίζουν μέρος του εμπορίου επανεξαγωγών.



Σχ. 14: Κοιτάσματα REE στην Ευρώπη σύμφωνα με το έργο EURare., British Geological Survey (Αρβανιτιδής 2020)

22. Σκάνδιο

22.1 Γενικά

Το σκάνδιο (Sc) είναι ένα ασημί-λευκό ελαφρύ μέταλλο μετάπτωσης. Οι κύριες ιδιότητές του είναι το μικρό βάρος του (πυκνότητα 2,99 g/cm³), το υψηλό σημείο τήξης (1.541 °C) και η μικρή του ιοντική ακτίνα, η αφθονία του στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι 14 ppm (Rudnick et al. 2003). Ωστόσο, λόγω του μικρού μεγέθους των ιόντων του,

σπάνια σχηματίζει συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 100 ppm στη φύση. Μοιράζεται παρόμοια χαρακτηριστικά με τις σπάνιες γαίες (REEs), αλλά έχει αρκετά συγκεκριμένες ορυκτολογικές και βιομηχανικές ιδιότητες, που δικαιολογούν μια ξεχωριστή ταξινόμηση. Οι χρήσεις του είναι αρκετά ιδιαίτερες καθώς περίπου το 90% της συνολικής ετήσιας παραγωγής αξιοποιείται σε κυψέλες καυσίμου (SOFC). Άλλες δευτερεύουσες εφαρμογές του είναι ως στοιχείο κράματος σε συνδυασμό με αλουμίνιο, καρβίδια τιτανίου-σκανδίου, λείζερ GSGG και κεραμικά προϊόντα.

22.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Οι τύποι κοιτασμάτων σκανδίου είναι δύσκολο να ταξινομηθούν επειδή αυτό το στοιχείο είναι ευρέως διασκορπισμένο στη λιθόσφαιρα και σχηματίζει στερεά διαλύματα σε περισσότερα από εκατό ορυκτά όπως ορυκτά σπάνιων γαιών, βολφραμίτης-κολομβίτης, κασσιτερίτης, βήρυλλο, γρανάτης, μοσχοβίτης, και τα ορυκτά φωσφορικού αργιλίου. Το σκάνδιο συνδέεται επίσης συχνά με τα στοιχεία όπως φθόριο και τιτάνιο σε μαγματικές και ιζηματογενείς διεργασίες και μπορεί να βρεθεί σε πολλούς τύπους κοιτασμάτων. Συγκεντρώνεται επίσης κατά την επεξεργασία διαφόρων μεταλλευμάτων, συγκεκριμένα ουρανίου, θορίου, αλουμινίου, βολφραμίου, κασσίτερου, τανταλίου, τιτανίου και REE, που αποτελούν τις κύριες πηγές προμήθειας του. Επί του παρόντος αναπτύσσονται αρκετά έργα για την ανάκτηση του σκανδίου κυρίως από δευτερογενείς πόρους, αλλά και από πρωτογενείς πόρους.

22.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Ο κύριος παράγωγος σανίδου στον κόσμο είναι η Κίνα (περίπου 10 τόνοι ετησίως). Επιπλέον, δευτερεύουσες χώρες προέλευσης είναι η Ρωσία, το Καζακστάν, οι Ηνωμένες Πολιτείες και το Χονγκ Κονγκ. Δεν υπάρχει εξόρυξη σανίδου στην ΕΕ, το Ηνωμένο Βασίλειο είναι μακράν ο σημαντικότερος προμηθευτής σκανδίου στην ΕΕ. Στη Φινλανδία, αναφέρεται ένας πόρος 13,4 Mt για το κοίτασμα Kiviniemi με βαθμό σκανδίου 0,01627% (Hokka et al. 2016).

23. Πυριτιούχο μέταλλο

23.1 Γενικά

Το πυρίτιο (Si) είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης με τη μορφή πυριτικών ορυκτών. Είναι ένα αδρανές στοιχείο που εξάγεται από χαλαζία λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε πυρίτιο. Το πυρίτιο δεν έχει μεταλλικές ιδιότητες, αλλά είναι γνωστό ως πυριτιούχο μέταλλο στη βιομηχανία λόγω της στιλπνής εμφάνισής του. Το πυρίτιο έχει στρατηγικό ρόλο στη μείωση των εκπομπών CO₂ ως συστατικό άλλων

εφαρμογών πράσινης τεχνολογίας, όπως οι γεννήτριες ανεμογεννητριών και ως συστατικό ανόδου των μπαταριών ιόντων λιθίου. Οι κύριες χρήσεις του μετάλλου πυριτίου είναι στις βιομηχανίες αλουμινίου και χημικών, καθώς και στην ανανεώσιμη ενέργεια και σε ηλεκτρονικές συσκευές. Άλλες εφαρμογές του πυριτίου περιλαμβάνουν εκρηκτικά, πυρίμαχα και κεραμικά.

23.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Το SiO_2 αντιπροσωπεύει το 66,62% της μάζας του ανώτερου φλοιού (Rudnick et al. 2003). Ο χαλαζίας βρίσκεται σε μαγματικά, μεταμορφωμένα και ιζηματογενή πετρώματα και μπορεί να διακριθεί μεταξύ πολλών τύπων χαλαζία, ανάλογα με τη γένεση και τις ιδιότητες του. Ωστόσο, μόνο λίγα κοιτάσματα είναι κατάλληλα σε όγκο, ποιότητα για την παραγωγή μεταλλικού πυριτίου (Blengini et al. 2020).

Τα μαγματικά πετρώματα όπως γρανίτες, ρυόλιθοι και πηγματίτες περιέχουν μεγάλες ποσότητες χαλαζία όμως και άλλων πυριτικών ορυκτών και για αυτόν τον λόγο ο χαλαζίας από αυτά τα πετρώματα δεν παίζει σημαντικό ρόλο ως πρώτη ύλη, για την εκμετάλλευση πυριτίου υψηλής ποιότητας.

Ο χαλαζίας από μεταμορφωμένα πετρώματα αντιπροσωπεύει δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη SiO_2 υψηλής ποιότητας. Ωστόσο, οι μεταμορφωμένοι χαλαζίτες υψηλής χημικής καθαρότητας (98% SiO_2) μπορούν μερικές φορές να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για βιομηχανίες υψηλής τεχνολογίας.

Τέλος, τα ιζηματογενή πετρώματα αντιπροσωπεύουν την πλειονότητα των όγκων χαλαζία υψηλής καθαρότητας που παρέχονται στη βιομηχανία παγκοσμίως. Βρίσκονται σε ιζηματογενή πετρώματα (κυρίως υπό τη μορφή χαλαζιακής άμμου, χαλίκι ή ιζηματογενούς χαλαζίτη).

23.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Κίνα είναι ο κορυφαίος παραγωγός πυριτίου με περίπου το 66% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής πυριτίου το 2012-2016. Ο χαλαζίας υψηλής καθαρότητας εξάγεται σε τρία κράτη μέλη της ΕΕ και υφίσταται επεξεργασία σε μεταλλικό πυρίτιο συγκεκριμένα στη Γαλλία, την Ισπανία και τη Γερμανία, αντιπροσωπεύοντας συνολικά 158 kt ετησίως την ίδια περίοδο. Στην ΕΕ, έχουν αναφερθεί ορισμένα ορυχεία και πόροι χαλαζία. Ωστόσο, δεν είναι σαφές εάν κάποιο από αυτά έχει χαλαζία υψηλής καθαρότητας απαραίτητο για την παραγωγή μετάλλου πυριτίου. Στην Αυστρία, τη Βουλγαρία, την Ελλάδα και την Ιταλία, εντοπίστηκαν ορισμένα κοιτάσματα. Στη Φινλανδία, υπάρχουν δύο ενεργά ορυχεία χαλαζία με ποσότητα παραγωγής 93 kt χαλαζία το 2016, μερικά από τα οποία μπορεί να κατηγοριοποιηθούν σε χαλαζία μέτριας έως υψηλής καθαρότητας. Υπάρχουν 52 κοιτάσματα

χαλαζία στη Σουηδία, συμπεριλαμβανομένων τριών ενεργών ορυχείων που παράγουν 100 kt χαλαζία ετησίως που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σιδηροκραμάτων.

24. Στρόντιο

24.1 Γενικά

Το στρόντιο (Sr) είναι ένα μαλακό, ασημί-κίτρινο μέταλλο, ανήκει στις αλκαλικές γαίας και έχει υψηλή αντιδραστικότητα με το νερό και τον αέρα. Εμφανίζεται στον φλοιό της γης σε ποσοστό 0,037%. Λόγω της αντιδραστικότητάς του δεν εμφανίζεται στη φυσική του μορφή, αλλά πάντα σε ενώσεις συνήθως στα ορυκτά σελεστίνης (SrSO_4) και στροντιανίτης (SrCO_3), υπάρχει επίσης στο θαλασσινό νερό. Οι ενώσεις στροντίου χρησιμοποιούνται κυρίως από τις βιομηχανίες κεραμικής, γυαλιού και πυροτεχνίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κράμα αλουμινίου για αεροδιαστημική και αυτοκινητοβιομηχανία, επιπλέον, το στρόντιο έχει μια σειρά από ιατρικές εφαρμογές, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε λάσπες γεωτρήσεων.

24.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα ορυκτά που είναι σημαντικά για την παραγωγή στροντίου λόγω της περιεκτικότητάς τους σε στρόντιο περίπου 50% είναι ο σελεστίνης (SrSO_4) και ο στροντιανίτης (SrCO_3). Τα κοιτάσματα σελεστίνη σχηματίστηκαν με καθίζηση θεικού στροντίου χαμηλής διαλυτότητας από το θαλασσινό νερό και ο στροντιανίτης μπορεί να σχηματιστεί υδροθερμικά ή ως δευτερεύον ορυκτό από τον σελεστίνη. Οι ακαθαρσίες βαρίου και ασβεστίου μπορεί συχνά να οδηγήσουν σε ένα κοίτασμα που δεν είναι όμως οικονομικά εξορυξίμο, καθώς η απομάκρυνσή τους είναι πολύ ενεργοβόρα και επομένως δαπανηρή (Blengini et al. 2020).

24.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Η Ισπανία ήταν ο μεγαλύτερος προμηθευτής με το 31% της παγκόσμιας προσφοράς, ακολουθούμενη από το Ιράν, την Κίνα, το Μεξικό και την Αργεντινή. Η παραγωγή στην ΕΕ την περίοδο 2012-2016 βασίστηκε στην Ισπανία, που παρήγαγε κατά μέσο όρο 103.660 τόνους παραγωγός σελεστίνη ετησίως. Υπάρχουν μόνο δύο ορυχεία στη Γρανάδα. Οι ιδιοκτήτες είναι η Canteras Industriales, S.A. και η Solvay Minerales, S.A. Industriales SL όπου εξορίζεται ετησίως, μια μικρή ποσότητα, αλλά το υπόλοιπο της παραγωγής της προέρχεται από τα απόβλητα του σελεστίνη που εξορύχθηκε πριν από μερικά χρόνια (Blengini et al. 2020).

24.4 Κοίτασμα στην Ισπανία

Το ταντάλιο (Ta) είναι ένα ασημί-γκρι σκληρό, μεταβατικό μέταλλο. Έχει υψηλή πυκνότητα ($16,6 \text{ g/cm}^3$) και το τέταρτο υψηλότερο σημείο τήξης (3.020°C). Είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη διάβρωση και έχει μεγάλη διαπερατότητα. Η εκτιμώμενη αφθονία του τανταλίου στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι $0,9 \text{ ppm}$ (Rudnick et al. 2003). Δεν απαντάται ως ελεύθερο μέταλλο στη φύση, αλλά εμφανίζεται κυρίως στα ορυκτά μικρολίτης και τανταλίτης-κολομβίτης. Το μεγαλύτερο μέρος του τανταλίου παράγεται ως συμποϊόν, με το νιόβιο, κασσίτερο ή λίθιο. Οι κύριες χρήσεις του τανταλίου είναι στους πυκνωτές (ηλεκτρονικές συσκευές, κινητά τηλέφωνα), στα υπερκράματα, αλλά και σε καρβίδια, ιατρικά και χημικά. Η τρέχουσα κατανάλωση τανταλίου περιορίζεται σε εκείνες τις εφαρμογές στις οποίες το ταντάλιο δεν μπορεί να υποκατασταθεί χωρίς σημαντική απώλεια απόδοσης και ποιότητας.

25.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Τα κυριότερα ορυκτά που βρίσκονται σε οικονομικές ποσότητες είναι ο τανταλίτης-κολομβίτης, ο μικρολίτης, ο βοντγινίτης και ο στρουβερίτης. Τα ορυκτά του τανταλίου συχνά συνδέονται με τον κασσιτερίτη και τέτοια μεταλλεύματα είναι μια άλλη σημαντική πηγή τανταλίου. Όλα τα πρωτογενή κοιτάσματα τανταλίου (και νιοβίου) συνδέονται με πυριγενή πετρώματα και μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις τύπους, με βάση τα σχετικά πυριγενή πετρώματα:

Οι πηγματίτες είναι, η πιο σημαντική πηγή του τανταλίου, αν και μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα των πηγματιτών περιέχει ταντάλιο. Είναι εμπλουτισμένοι σε αργίλιο και έχουν γενικά σχετικά μικρή ποσότητα μεταλλεύματος ($1\text{-}100$ εκατομμύρια τόνοι). Μπορούν να είναι απλοί ή σύνθετοι, με πολλές διακριτές ζώνες μέσα στον πηγματίτη, κάθε ζώνη περιέχει σημαντικά διαφορετικά ορυκτά.

Οι αλκαλικοί γρανίτες είναι εμπλουτισμένοι σε αλκαλικά βασικά ορυκτά. Εμφανίζονται γενικά σε τεκτονικά περιβάλλοντα διάρρηξης ή αποτυχημένης διάρρηξης και συχνά είναι σχετικά μεγάλα κοιτάσματα ($100\text{-}1.000$ εκατομμύρια τόνοι). Αυτά τα πετρώματα συνήθως περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ζirkόνιο και σπάνιες γαίες. Σημαντικές συγκεντρώσεις νιοβίου και τανταλίου εμφανίζονται επίσης, με κύριο ορυκτό το πυρόχλωριο. Οι συηνίτες είναι μια άλλη μορφή αλκαλικού πετρώματος, με κυρίαρχο τον νεφελινικό συηνίτη, γενικά είναι εξαιρετικά πολύπλοκα κοιτάσματα.

Οι καρμπονατίτες είναι πυριγενή πετρώματα που περιέχουν περισσότερο από 50% ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης ή ανκερίτης). Οι περισσότεροι καρμπονατίτες σχετίζονται με εφελκυσμό, αν και υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί τύποι. Μερικοί μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις νιοβίου-τανταλίου, μαζί με διάφορα ορυκτά σπάνιων γαιών. Είναι από τις κυρίες πηγές εξαγωγής νιοβίου (Gunn et al. 2014).

25.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Περισσότερο από το ήμισυ αυτής της ποσότητας παρήχθη στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό και στη Ρουάντα. Όμως αυτές οι χώρες συνδέονται με θέματα νομοθεσίας για εξορύξεις ορυκτών κάτω από απάνθρωπες συνθήκες (conflict minerals). Σε περίπτωση νέων συγκρούσεων, ο κίνδυνος ενός εμπάργκο θα μπορούσε να προκαλέσει δραματική αύξηση των τιμών. Η ΕΕ προμηθεύεται ταντάλιο κυρίως από Αφρικανούς προμηθευτές. Η παραγωγή τανταλίου στην ΕΕ πραγματοποιείται από την Imerys, στη Γαλλία, η οποία παράγει περίπου 5 τόνους Ta_2O_5 ετησίως. Η παραγωγή τανταλίου στη Γαλλία εξάγεται ολόκληρη. Στην Ισπανία, το ορυχείο Penouta άνοιξε ξανά πρόσφατα. Το ορυχείο Penouta ήταν ένα από τα σημαντικότερα ορυχεία κασσίτερου στην Ισπανία που έκλεισε το 1985 χωρίς καμία διαδικασία αποκατάστασης. Αυτά τα υπολείμματα που υπάρχουν σε αυτό το ορυχείο περιείχαν συγκεντρώσεις μετάλλων, μεταξύ άλλων τανταλίου και νιοβίου. Η εξερεύνηση συνεχίζεται επίσης στο κοίτασμα Alberta II, που περιέχει μετάλλευμα πηγματιτών. Τα αποθέματα υπολογίζονται σε 12,3 τόνους με 0,0121% περιεκτικότητα (Ta_2O_5). Πιθανά κοιτάσματα τανταλίου εντοπίστηκαν επίσης στη νοτιοδυτική Φινλανδία, στο νησί Kemiö που ανακαλύφθηκε από το Γεωλογικό Ινστιτούτο της Φινλανδίας (GTK). Πιθανοί πόροι τανταλίου (και νιοβίου) αναφέρθηκαν ότι υπάρχουν στη Πορτογαλία, τη Νορβηγία, τη Σουηδία, τη Γροιλανδία και τη Γερμανία χωρίς περαιτέρω αξιολόγηση (Mineras4EU, 2019).

26. Τιτάνιο

26.1 Γενικά

Το τιτάνιο (Ti) είναι ένα γυαλιστερό-λευκό μέταλλο χαμηλής πυκνότητας ($4,51 \text{ g/cm}^3$) με υψηλή μηχανική αντοχή και υψηλό σημείο τήξης (1.668°C). Παρά το υψηλό σημείο τήξης του, το τιτάνιο δεν είναι κατάλληλο για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς η μηχανική του αντοχή πέφτει απότομα όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 426°C . Το τιτάνιο επηρεάζεται από το υδροφθορικό οξύ και τα θερμά οξέα, αλλά είναι ανθεκτικό στο αραιωμένο, ψυχρό υδροχλωρικό οξύ και το θειικό οξύ και στο νιτρικό οξύ έως και 100°C σε κάθε συγκέντρωση. Οι κύριες τελικές χρήσεις του τιτανίου είναι οι χρωστικές και

τα πολυμερή, ενώ έχει σημαντικές εφαρμογές ως μέταλλο στην αεροδιαστημική, την αυτοκινητοβιομηχανία, την κατασκευή ιατρικού εξοπλισμού, κραμάτων και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές.

26.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Το TiO_2 να είναι ένα από τα 10 πιο κοινά υλικά στον ανώτερο φλοιό, 0,64% TiO_2 (Rudnick et al. 2003). Οι οικονομικά σημαντικές πηγές για το μέταλλο και το διοξείδιο του τιτανίου είναι ο ιλμενίτης, ο τιτανίτης, ο ανατάσης, το λευκοξένιο, και το ρουτίλιο. Δεδομένου ότι η ιοντική ακτίνα του τιτανίου είναι παρόμοια με ορισμένα άλλα κοινά στοιχεία, το τιτάνιο υπάρχει στα περισσότερα ορυκτά, πετρώματα και εδάφη. Ωστόσο, υπάρχουν λίγα ορυκτά τιτανίου με περιεκτικότητα σε τιτάνιο μεγαλύτερη από 1%. Ο ιλμενίτης αντιπροσωπεύει περίπου το 89% της παγκόσμιας κατανάλωσης ορυκτών τιτανίου. Μια άλλη σχετική πηγή τιτανίου είναι η τιτανοφόρος σκωρία, η οποία μπορεί να περιέχει έως και 95% διοξείδιο του τιτανίου.

26.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Ο Καναδάς είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός μεταλλεύματος τιτανίου στον κόσμο, συνεισφέροντας περίπου το 19% της συνολικής παγκόσμιας προσφοράς. Άλλοι σημαντικοί προμηθευτές μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων τιτανίου είναι η Κίνα, η Αυστραλία, η Νότια Αφρική και η Μοζαμβίκη. Η ΕΕ βασίζεται για την προμήθεια τιτανίου από εισαγωγές της. Πόροι τιτανίου βρίσκονται στη Φινλανδία και τη Σουηδία και ανέρχονται σε 1.800 kt περιεκτικότητας σε TiO_2 . Υπάρχουν εκτιμήσεις για πόρους τιτανίου για την Πορτογαλία και τη Γαλλία (Minerals4EU). Τα αποθέματα ανέρχονται σε περίπου 200.000 kt μεταλλεύματος και βρίσκονται κυρίως στη Νορβηγία και τη Σλοβακία.

27. Βολφράμιο

27.1 Γενικά

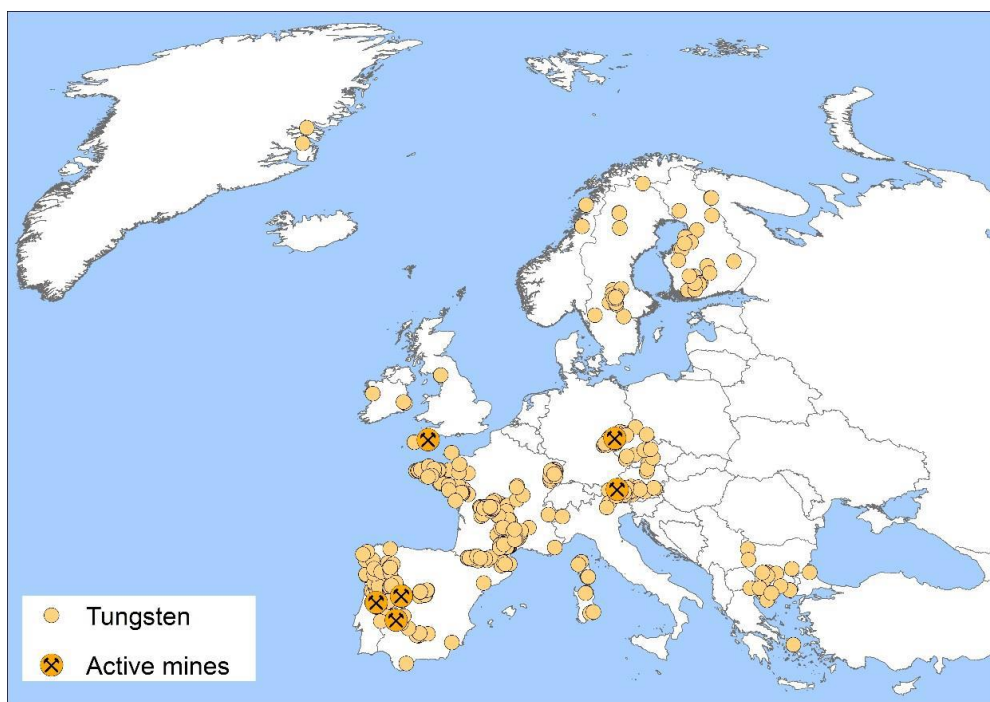
Το βολφράμιο (W), είναι ένα σκληρό, σπάνιο μέταλλο. Βρίσκεται φυσικά στη Γη σχεδόν αποκλειστικά σε χημικές ενώσεις. Στα σημαντικά μεταλλεύματά του περιλαμβάνονται ο βολφραμίτης και ο σεελίτης. Το ελεύθερο στοιχείο είναι αξιοσημείωτο για τη στιβαρότητά του και έχει το υψηλότερο σημείο τήξης από όλα τα στοιχεία. Η υψηλή πυκνότητά του είναι 19,3 g/cm³, συγκρίσιμη με το ουράνιο και τον χρυσό. Είναι βασικό συστατικό στις βιομηχανίες κατασκευής χάλυβα, παραγωγή καρβιδίων, κατασκευή συρμάτων και νημάτων που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές εφαρμογές και φωτισμό. Άλλες χρήσεις οι καταλύτες, χρωστικές, και οι ενεργειακές χρήσεις.

27.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Το βολφράμιο υπάρχει σε 45 διαφορετικά ορυκτά, από τα οποία μόνο δύο, ο βολφραμίτης και ο σεελίτης, έχουν οικονομική σημασία. Τα ορυκτά βολφραμίου εμφανίζονται συχνά ως μονοβολφραμικά άλατα, όπως ο σεελίτης (CaWO_4), ο στολζίτης (PbWO_4) και ο βολφραμίτης. Ο βολφραμίτης είναι ένα στερεό διάλυμα φερβερίτη (FeWO_4) και ουμπνερίτη (MnWO_4). Ο σεελίτης είναι το πιο άφθονο ορυκτό βολφραμίου και υπάρχει στα δύο τρίτα περίπου των γνωστών κοιτασμάτων βολφραμίου. Βρίσκονται κυρίως σε πυριγενή πετρώματα.

27.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

Τα έτη 2012-2016, η Κίνα ήταν ο κύριος παράγωγος με το 82% της παγκόσμιας παραγωγής. Η ευρωπαϊκή παραγωγή (Σχ. 15) μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων βολφραμίου πραγματοποιήθηκε στην Αυστρία, την Πορτογαλία και την Ισπανία, αντιπροσωπεύοντας το 3% της παγκόσμιας παραγωγής μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων βολφραμίου. Η Πορτογαλία παράγει συμπύκνωμα βολφραμίτη από το ορυχείο Panasqueira στην κεντρική Πορτογαλία. Σύμφωνα με ειδικούς του κλάδου, υπάρχουν περισσότερα κοιτάσματα γνωστά ή έτοιμα να αναπτυχθούν στην Ευρώπη, όπως το Barruecopardo (Ισπανία) το οποίο έχει ήδη χρηματοδοτήσει και έχει γίνει κάποια εργασία στο La Parilla (Ισπανία) (Blengini et al. 2020). Είναι γνωστό ότι υπάρχουν επίσης αποθέματα βολφραμίου στην στο Ηνωμένο Βασίλειο, την Πολωνία, τη Σλοβακία και την Τσεχία. Το 2018, οι Lauri et al. (2018) ανέφεραν εμφανίσεις με πιθανό οικονομικό ενδιαφέρον αλλά και κοιτάσματα βολφραμίου στα ακόλουθα κράτη μέλη της ΕΕ: Αυστρία, Φινλανδία, Γαλλία, Ελλάδα, Πορτογαλία, Σουηδία, Βουλγαρία, Τσεχία, Γερμανία, Ιρλανδία, Ιταλία.



Σχ. 15: Εμφανίσεις βολφραμίου στην ΕΕ σύμφωνα με τις βάσεις δεδομένων (FODD, ProMine, M4EU) (Lauri et al. 2018).

28. Βανάδιο

28.1 Γενικά

Το βανάδιο (V) είναι ένα ατσάλι-γκρι, γαλαζωπό, αστραφτερό και όλκιμο μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 23 και πυκνότητα 6,11 g/cm³. Το σημείο τήξεως του είναι 1.910 °C και το σημείο βρασμού του είναι 3.407 °C. Υπάρχει σε πολλά ορυκτά και λαμβάνεται βασικά ως υποπροϊόν από την παραγωγή χάλυβα. Το βανάδιο αντιστέκεται στη διάβρωση λόγω ενός προστατευτικού φιλμ οξειδίου στην επιφάνεια του. Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε κράματα χάλυβα και κραμάτων τιτανίου για τη βελτίωση της αντοχής και της αντοχής τους στη διάβρωση, καθώς και ως καταλύτης για χημικά. Άλλες σημαντικές χρήσεις τα κεραμικά και οι μπαταρίες οξειδοαναγωγής βαναδίου (Blengini et al. 2020).

28.2 Τύποι κοιτασμάτων/ Πηγές

Μεταξύ 65 ορυκτών που περιέχουν βανάδιο, τα πιο κοινά ορυκτά βαναδίου περιλαμβάνουν τον μαγνητίτη (Fe₃O₄), τον πατρονίτη (VS₄), τον βαναδινίτη [Pb₅(VO₄)₃Cl] και τον καρνοτίτη [K₂(UO₂)₂(VO₄)₂ · 3H₂O]. Το βανάδιο υπάρχει επίσης στα μεταλλεύματα φωσφορικών, βωξίτη και σιδήρου. Επιπλέον, υπάρχει σε κοιτάσματα ορυκτών καυσίμων όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας. Το κύριο ορυκτό ξενιστής των μεταλλευμάτων οξειδωτικού βαναδίου είναι ο μαγνητίτης που φέρει βανάδιο, που βρίσκεται συνήθως σε σώματα μεταλλεύματος γάββρου. Οι τυπικές περιεκτικότητες βαναδίου είναι 0,7-1,5%.

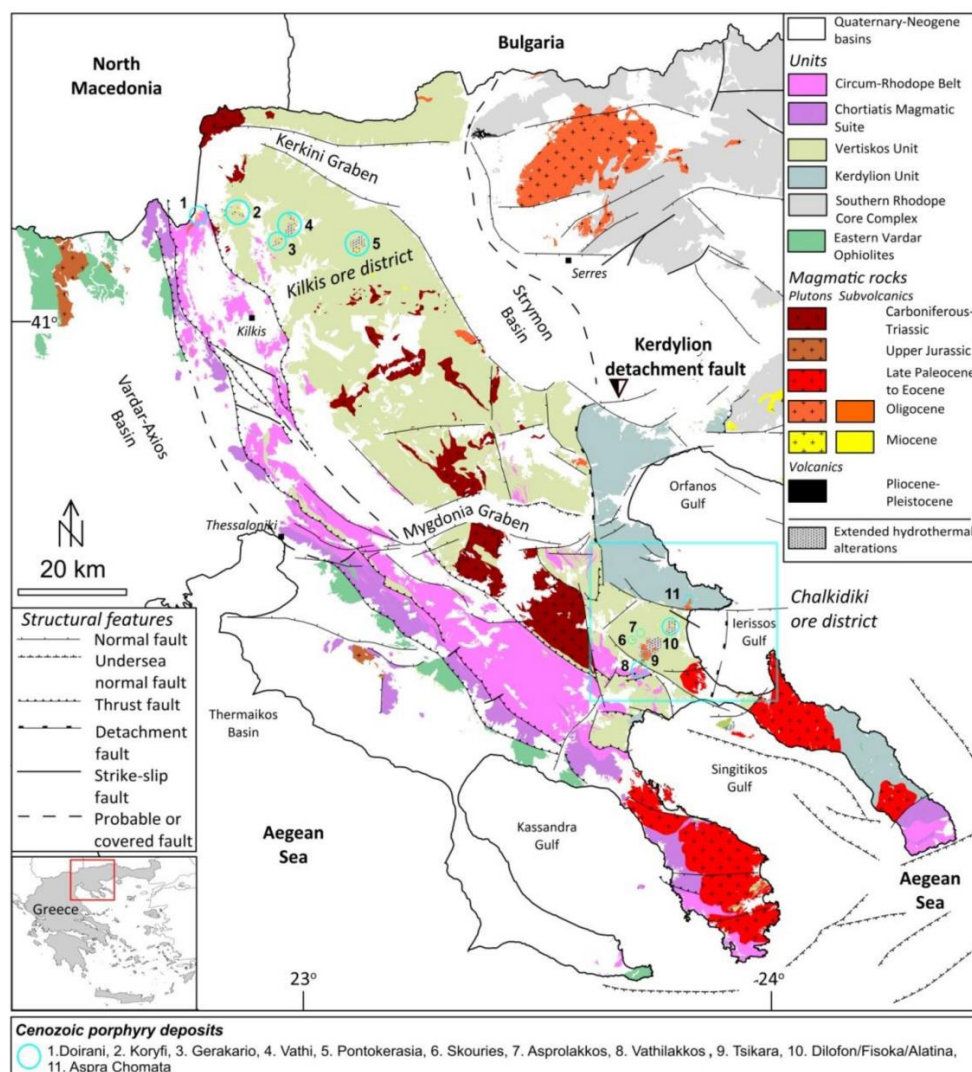
28.3 Παγκόσμια παραγωγή και διαθέσιμοι πόροι στην Ευρώπη

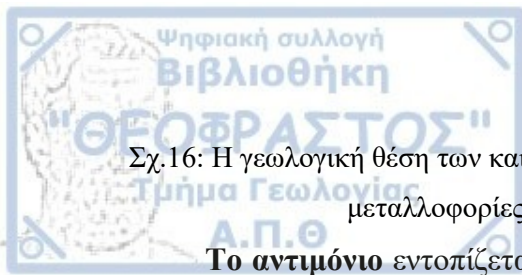
Η παγκόσμια εξόρυξη βαναδίου συγκεντρώνεται στην Κίνα, τη Ρωσία και τη Νότια Αφρική, αποτελώντας μαζί το 96% της παγκόσμιας παραγωγής. Ο κύριος παραγωγός στον κόσμο η Κίνα. Η ΕΕ δεν εξορύσσει και δεν εισάγει σημαντικές ποσότητες βαναδίου σε μεταλλεύματα. Στην ΕΕ, η Αυστρία (6.630 τόνοι) και η Γερμανία (110 τόνοι) παράγουν οξείδια του βαναδίου. Μικρά αποθέματα βαναδίου αναφέρονται στη Νορβηγία, τη Φινλανδία, τη Σουηδία και την Ουκρανία. Ενώ επίσης αναφέρονται πιθανοί πόροι βαναδίου στη Φινλανδία, τη Βουλγαρία, την Εσθονία, τη Γροιλανδία, τη Νορβηγία, την Πολωνία, και τη Σουηδία (Lauri et al. 2018).

29. Κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες στην Ελλάδα

Η Ελλάδα είναι μία χώρα με ιδιαίτερο ορυκτό πλούτο και μια από τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης με μεγάλο αριθμό κοιτασμάτων, τα οποία θα μπορούσαν να προμηθεύσουν την Ευρώπη με κρίσιμα μέταλλα. Περιέχει πολλά κρίσιμα μέταλλα εκ των

οποίον ο βωξίτης για τον οποίο είναι ο κορυφαίος παραγωγός στην ΕΕ από τα κοιτάσματα Παρνασσού-Γκιόνας στην κεντρική Ελλάδα. Τα κοιτάσματά βωξίτη αν και αλλόχθονα έχουν άμεση σχέση με τους οφιολίθους του Μεσοζωικού που είναι μια από τις βασικότερες πηγές κρίσιμων μετάλλων για την Ελλάδα καθώς σχετίζονται με μεταλλοφόρες μαγματικών κοιτασμάτων Cr +PGM, με τα βοξιτικά και λατρευτικά κοιτάσματά, καθώς και μερικά κοιτάσματά VMS όπως κοιτάσματά τύπου Κύπρου Κυροκο και μεταλλοφόρες Fe-Cu-Ni-Co που περιέχουν κρίσιμες ύλες. Άλλες σημαντικές πηγές αποτελούν τα κοιτάσματα επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου και ιδιαίτερα την μονάδας του Βερτίσκου(Σχ.16) καθώς και τα συστήματα μαγματικής διείσδυσης των ενοτήτων της Σερβομακεδονικής και της Ροδόπης στη Βορειοανατολική Ελλάδα που αποτελούν υποσχόμενους στόχους για μελλοντική εκμετάλλευση και εξερεύνηση σε Sb, Ga, In, REE και PGE. Τα κύρια κρίσιμα μέταλλα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην Ελλάδα είναι το αντιμόνιο, το κοβάλτιο, το ίνδιο, το γάλλιο, το γερμάνιο, οι σπάνιες γαίες και τα ορυκτά της πλατίνας (Melfos and Voudouris 2012, Stergiou et al. 2018, 2021, Μέλφος και Βουδούρης 2022).





Σχ.16: Η γεωλογική θέση των καινοζωικών μαγματικών πετρωμάτων και οι σχετικές πορφυριτικές μεταλλοφορίες της μονάδας Βερτίσκου (Stergiou et al. 2021).

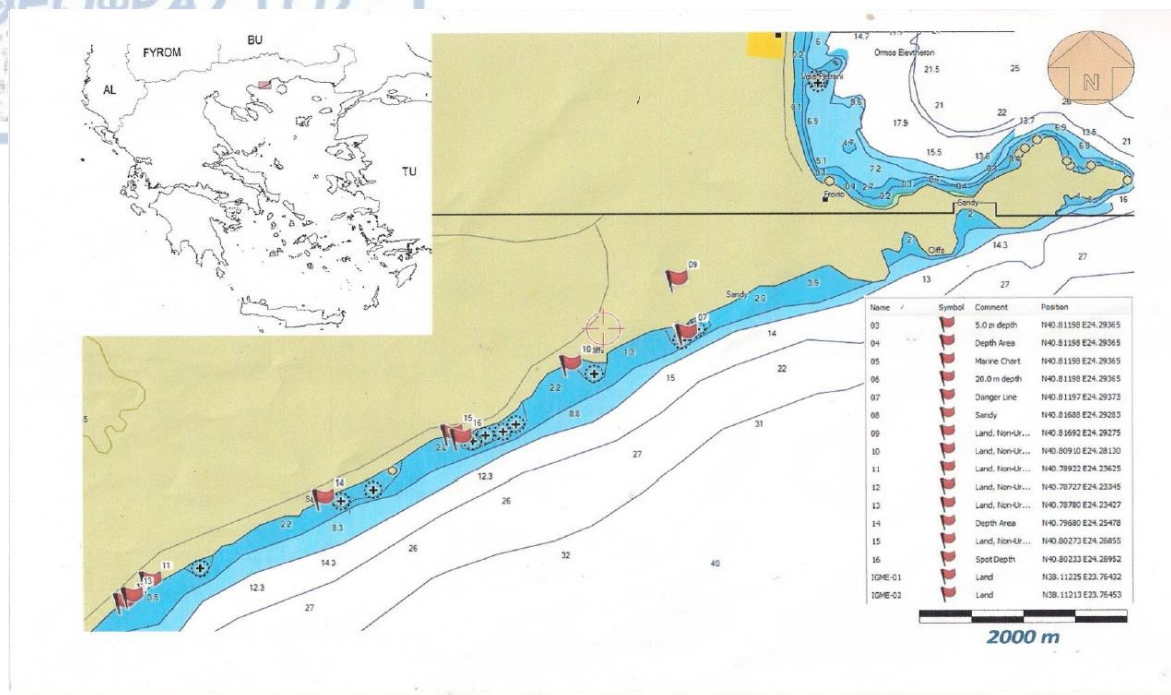
Το αντιμόνιο εντοπίζεται στο ορυκτό αντιμονίτη, στην Ελλάδα παρατηρείται κυρίως μέσα σε χαλαζιακές φλέβες. Υπάρχουν αρκετές εμφανίσεις με τις σημαντικότερες να αποτελούν το επιθερμικό σύστημα στο Καλλυντήρι της Ροδόπης, που περιλαμβάνει επίσης Pb, Zn, Cu, Au και Ag και το κοιτάσμα στα Ριζανά στο Κιλκίς που σχετίζεται με χαλαζιακές φλέβες που διεισδύουν στα γνεύσιους και αμφιβολίτες της Σερβομακεδονικής μάζας, κατά μήκος μίας ζώνης διάτμησης. Η μεταλλοφορία απλώνεται σε μια περιοχή μήκους 10 km και πλάτους 2-4 km και είναι πιθανή για μελλοντική εκμετάλλευση. Άλλες εμφανίσεις αντιμονίτη με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε Sb εντοπίζονται στο Φιλαδέλφειο της Θεσσαλονίκης, τη Χίο και το Γερακαριό στο Κιλκίς. Εκτός από τον αντιμονίτη, το αντιμόνιο βρίσκεται επίσης σε πολλά θειοάλατα, όπως ο τετραεδρίτης, ο φαματινίτης, ο χαλκοστιμπίτης, ο ζινκενίτης, ο βουρνονίτης και ο βουλανζερίτης, που είναι συνηθισμένα ορυκτά στα επιθερμικά και πορφυριτικά συστήματα της Μαρώνειας, της Παγώνης Ράχης, του Αγίου Φιλίππου, της Μαυροκορυφής, των Πεύκων, του Λόφου Περάματος, αλλά και στις φλεβικές μεταλλοφορίες στην Καψαλίνα Θάσου και στο Παγγαίο Όρος (Melfos and Voudouris 2012, Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Το κοβάλτιο μπορεί να βρεθεί στα λατεριτικά πετρώματα της Ελλάδας όπου μάλιστα η χημική σύσταση των λατεριτικών εμφανίσεων Fe-Ni δείχνει ότι το κοβάλτιο συγκεντρώνεται κυρίως στις ζώνες που είναι πλούσιες σε Fe, Ni και Mn, και φθάνει έως 0,1% στο Παλαιοχώρι Γρεβενών, έως 0,14% στο Βέρμιο, έως 0,16% στην Καστοριά και έως 0,22% στη Λοκρίδα. Το Co σε αυτά τα κοιτάσματα συγκεντρώνεται κυρίως στο ορυκτό ασβολάνης. Πριν μερικά χρόνια όσο ακόμα πραγματοποιούνταν εξορύξεις από την ΛΑΡΚΟ μαζί με το Ni δεν υπήρχε παραγωγή Co καθώς η πυρομεταλλουργική επεξεργασία του μεταλλεύματος, δεν επέτρεπε ανάκτηση κοβαλτίου το οποίο μπορεί να ανακτηθεί μόνο με υδρομεταλλουργική επεξεργασία. Εκτός από τους λατερίτες, κοβάλτιο υπάρχει και στις VMS μεταλλοφορίες που φιλοξενούνται στα οφιολιθικά συμπλέγματα της Ελλάδας, αλλά σε περιορισμένες ποσότητες. Αυτές οι μεταλλοφορίες είναι τα κοιτάσματα τύπου Κύπρου στην Πίνδο και στην Όθρυ που περιέχουν έως 0,23% Co (Herrington 2012, Melfos and Voudouris 2012, Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Σχετικά με το **γάλλιο, γερμάνιο και ίνδιο** στην Ελλάδα οι επιθερμικές πολυμεταλλικές φλέβες στη μάζα της Ροδόπης αποτελούν τα πιο ελπιδοφόρα κοιτάσματά για πιθανή μελλοντική εκμετάλλευση για Ga, Ge και In. Το κοιτάσμα στον Άγιο Φίλιππο της Κίρκης είναι μία πολυμεταλλική φλεβική μεταλλοφορία που περιέχει ασυνήθιστες

ορυκτολογικές παραγενέσεις από πολλά θειοάλατα του Pb, As, Cu, Bi και Sn. Ο σφαλερίτης και ο βουρτσίτης είναι τα κύρια ορυκτά του Zn και περιέχουν υψηλές περιεκτικότητες σε In 1,4%, σε Ga 0,4% και σε Ge 0,3%. Εντοπίζεται επίσης και μια επιθερμική φλεβική μεταλλοφορία στα Πεύκα του Νομού Έβρου που περιέχει έως 675 g/t In, έως 17 g/t Ga και έως 16 g/t Ge. Ένα ακόμα σημαντικό κοιτάσμα που παρατηρούνται Ga, Ge και In, είναι τα κοιτάσματα αντικατάστασης και επιθερμικού τύπου του Λαυρίου. Τα μέταλλα αυτά συνδέονται κυρίως με τα μεταλλοφόρα σώματα πλούσια σε Pb-Zn-Cu που περιέχουν Ga έως 326 g/t. Τα φωσφορικά μεταλλεύματα, αν και σε χαμηλές περιεκτικότητες σε Ga (0,01% - 0,1%), περιέχουν τα σημαντικότερα αποθέματα στο μέταλλο αυτό. Στην Ελλάδα τα κοιτάσματα φωσφορίτη έχουν γενικά πολύ μικρές ποσότητες σε Ga. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν αναφερθεί στην ιζηματογενή λεκάνη της Βεγόρας, που το Ga στα φωσφορικά πετρώματα φτάνει έως 16 g/t. Τέλος σημαντικές ποσότητες σε Ge Ga αλλά κυρίως σε Ge σύμφωνα με νέα δεδομένα αναφέρονται στο κοιτάσμα VMS στο Μολάοι (Melfos and Voudouris 2012, Μέλφος και Βουδούρης 2022, Rockfire 2022).

Τα κοιτάσματά **σπάνιων γαιών (REE)** μπορούν να βρεθούν σε πυριγενή πετρώματα, σε μαύρες άμμους καθώς και σε βωξίτες. Στη Βόρεια Ελλάδα, και κυρίως στην περιοχή από το Κιλκίς και τη Χαλκιδική έως τον Έβρο, εντοπίζεται μεγάλος αριθμός γρανιτικών και ηφαιστειακών πετρωμάτων, με ένα από τα σημαντικότερα τον γρανίτη της Σαμοθράκης. Άλλες πηγές από πυριγενή πετρώματα αποτελούν τα γρανιτικά σώματα Pb-Zn-Cu από το κοιτάσμα Πλάκας στο Λαύριο με 428 ppm La και 976. ppm Ce άλλα και το πορφυρικό σύστημα Cu-Au του Βαθύ στο Κιλκίς με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε La 500 ppm και Ce 715 ppm (Melfos Voudouris 2012, Μέλφος και Βουδούρης 2022). Τα πετρώματα αυτά περιέχουν ορυκτά όπως ο αλλανίτης, ο μοναζίτης, το ζirkόνιο και ο απατίτης που είναι πλούσια σε σπάνιες γαίες. Χημική ανάλυση των κρυστάλλων αλλανίτη έδειξε αυξημένη περιεκτικότητα σε δημήτριο και άλλα στοιχεία της ομάδας των στοιχείων σπανίων γαιών (La, Nd). Με τη διάβρωση τέτοιων πετρωμάτων τα ορυκτά αυτά απομακρύνονται και μεταφέρονται με τα ποτάμια στις προσχώσεις κατά μήκος των ακτών. Οπότε λόγω αυτών των διεργασιών έχουμε σημαντικές αποθέσεις σε REE στην ακτή της Βορειοανατολικής Ελλάδας μεταξύ της χερσονήσου της Χαλκιδικής και της Καβάλας (Σχ. 17), με μήκος 240 km με την μορφή μαύρων άμμων οι οποίες μπορεί σε κάποια σημεία να έχουν και βάθος έως 6 μέτρα. Οι γεωχημικές έρευνες αποκάλυψαν έως και 8000 ppm σε REE με το 93,5% να αποτελείται από ελαφρά REE κυρίως Ce, La, Nd και Pr, με τον αλλανίτη να είναι η κύρια ορυκτή φάση που φέρει REE (Eliopoulos et al. 2014).



Σχ. 17 : Περιοχή Νέας Περάμου και Στρυμονικού κόλπου με θέσεις δειγματοληψίας (Elioroulos et al. 2014).

Για μελλοντική εκμετάλλευση REE μπορούν επίσης να αξιοποιηθούν τα κοιτάσματα βωξίτη του Παρνασσού, που έχουν σημαντικές περιεκτικότητα σε REE, καθώς επίσης σύμφωνα με τους Deady et al. (2016) τα απόβλητα από την επεξεργασία του βωξίτη οι λεγόμενες κόκκινες λάσπες που παρουσιάζουν επίσης μεγάλο ενδιαφέρον.

Για τα **στοιχεία της ομάδας της πλατίνας** στην Ελλάδα δύο είναι οι σημαντικότεροι τύποι κοιτασμάτων τα πορφυριτικά κοιτάσματα και τα οφιολιθικά κοιτάσματα χρωμίτη. Αν και στα πορφυριτικά κοιτάσματα, η παρουσία των στοιχείων της ομάδας της πλατίνας είναι κάπως σπάνια το κοιτάσμα των Σκουριών στην Χαλκιδική είναι μια από τις λίγες εξαιρέσεις παγκόσμιος και είναι αρκετά πλούσιο σε Pd και Pt, τόσο στο μέταλλευμα όσο και στα συμπυκνώματα του. Η περιεκτικότητα σε Pd στο μέταλλευμα κυμαίνεται από 45 έως 490 ppb και έως 3300 ppb σε συμπυκνώματα χαλκοπυρίτη, αυτό υποδηλώνει ότι το Pd σχετίζεται κυρίως με χαλκοπυρίτη. Ο δεύτερος τύπος κοιτασμάτων που σχετίζεται με PGE στην Ελλάδα είναι οι οφιόλιθοι της Βέροιας, της Πίνδου και της Σκύρου. Όπου αν και στους περισσότερους οφιόλιθους στην Ελλάδα έχουμε χαμηλές συγκεντρώσεις σε PGM σε αυτά τα κοιτάσματα παρατηρούνται αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις PGE (Economou-Elioroulos & Elioroulos 2000, Melfos and Voudouris 2012, Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Άλλες κρίσιμες ύλες που παρουσιάζονται στην Ελλάδα είναι το βισμούθιο που συναντάται σε πολλές μεταλλοφορίες και κυρίως σε κοιτάσματα που προέρχονται από μαγματικές διεισδύσεις παρόλα αυτά δεν υπάρχουν πιο αναλυτικά δεδομένα προς το παρόν.

Το βολφράμιο οπού στην Ελλάδα συναντάτε περισσότερο σε μεταλλοφορίες που σχετίζονται με μαγματικές διεισδύσεις. Σύμφωνα με τους Vind et al. (2018) επίσης σκάνδιο παρουσιάζεται στους βωξίτες και ιδιαίτερα στον αιματίτη όμως ακόμα χρειάζεται περεταίρω ερευνά. Τέλος αξίζει να αναφερθούν ότι στην Ελλάδα υπάρχουν επίσης πόροι για γραφίτη, φωσφορικά πετρώματα, μαγνήσιο και πυρίτιο για κάποια από τα οποία υπάρχει και εξόρυξη όμως δεν είναι αν μπορούν να χαρακτηριστούν κρίσιμες ύλες σύμφωνα με την ευρωπαϊκή επιτροπή ύλες ανάλογα με την καθαρότητα τους η γιατί δεν υπάρχουν πληροφορίες λόγο του συστήματος αναφοράς των κοιτασμάτων.

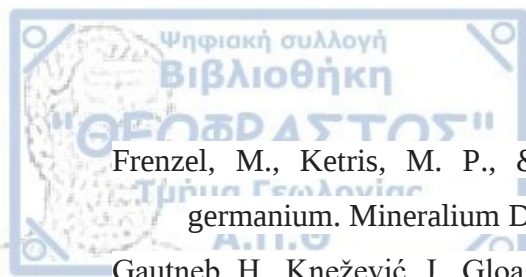
30. Συμπεράσματα

Οι κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες αποτελούν πολύ σημαντικό κομμάτι για την Ευρώπη καθώς η χρήση τους είναι εξαιρετικής σημασίας ειδικά σε εφαρμογές τεχνολογίας. Τα τελευταία χρονιά μέσα από τις λίστες τις ευρωπαϊκής επιτροπής έχουν μπει στόχοι για τις ύλες που οι χώρες μέλη πρέπει να αναζητήσουν έτσι ώστε η Ευρώπη να μπορέσει να αποκτήσει μια αυτονομία. Μεγάλα βήματα έχουν ήδη γίνει όπως το πρόγραμμα Horizon 2020 και πολλές ευρωπαϊκές χώρες έχουν μεγάλο ποσοστό στην παγκόσμια παραγωγή αλλά ακόμα υπάρχει δρόμος μέχρι να επιτευχθεί ο στόχος. Η Ελλάδα αποτελεί έναν σημαντικό παίκτη για την Ευρώπη ειδικά στην παραγωγή βωξίτη όμως έχει πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες και μια μεγάλη ποικιλία κρίσιμων υλών που θα μπορούσαν στο μέλλον να αξιοποιηθούν μένει να αναμένουμε μέχρι να έρθει αυτή η ευκαιρία.

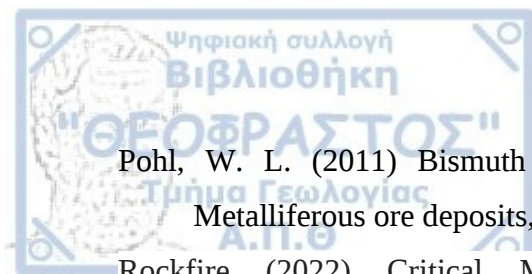
Βιβλιογραφία

- Αρβανιτίδης (2020) Κρίσιμες ΟΠΥ της Ευρώπης - Διάλεξη ΑΜΦΙΘ
- Μέλφος, Β., & Βουδούρης, Π. (2022). Κοιτάσματα της Ελλάδας. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. <http://dx.doi.org/10.57713/kallipos-32>
- Benzaazoua, M., Marion, P., Pinto, A., Migeon, H., & Wagner, F. E. (2003). Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): a multidisciplinary study. *Minerals Engineering*, 16(11), 1291-1302.
- Bhat, C. K. (2002). Estimation of gallium in a bauxite-ore deposit using an energy-dispersive X-ray fluorescence technique. *Radiation Physics and Chemistry*, 65(3), 193-197.
- Bio Intelligence Service (2015). Study on Data for a Raw Material System Analysis. Prepared for the European Commission, DG GROW.

- Blengini, G. A., El Latunussa, C., Eynard, U., de Matos, C. T., Wittmer, D. M. A. G., Georgitzikis, K.,... & Pennington, D. W. (2020). *Study on the EU's List of Critical Raw Materials (2020)*. Publications Office of the European Union.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L.,... & Melcher, F. (2009). Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16), 4761-4791.
- Deady, É. A., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B. J., & Wall, F. (2016). A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece. *Mineralogical Magazine*, 80(1), 43-61.
- Deady, E., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B., & Wall, F. (2014). Rare earth elements in karst-bauxites: A novel untapped European resource?.
- Depauw, G. (2009). Geology of the Rockliden volcanogenic massive sulphide deposit, north central Sweden.
- Dias, C. G., Dias, F. L., & Lima, A. M. (2019, August). Largest spodumene lithium deposit in western Europe. In *proceedings 15th biennial SGA meeting, Glasgow, Scotland* (pp. 1792-1795).
- Dill, H. G. (2010). The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, 100(1-4), 1-420.
- Dittrich, T., Seifert, T., & Gutzmer, J. (2011, September). Gallium-can future demand be met by geological and technological availability?. In *SGA 11 Conference, Society of Geology Applied to Mineral Deposits, Antofagasta, Chile* (pp. 26-29).
- Economou-Eliopoulos, M., & Eliopoulos, D. G. (2000). Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper systems of Greece and their genetic significance. *Ore Geology Reviews*, 16(1-2), 59-70.
- Eliopoulos, D., Economou, G., Tzifas, I., & Papatrechas, C. (2014, September). The potential of rare earth elements in Greece. In *Proceedings of the ERES2014: First European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece* (pp. 4-7).
- EU Commission. (2020)a. Study on the EU’s List of Critical Raw Materials—Final Report. *Publications Office: Luxembourg*.
- Frenzel, M., Bachmann, K., Carvalho, J. R., Relvas, J. M., Pacheco, N., & Gutzmer, J. (2019). The geometallurgical assessment of by-products—geochemical proxies for the complex mineralogical deportment of indium at Neves-Corvo, Portugal. *Mineralium Deposita*, 54(7), 959-982.



- Frenzel, M., Ketris, M. P., & Gutzmer, J. (2014). On the geological availability of germanium. *Mineralium Deposita*, 49(4), 471-486.
- Gautneb, H., Knežević, J., Gloaguen, E., Melleton, J., Gourcerol, B., & Törmänen, T. (2019, August). Occurrences of energy critical elements; lithium-cobalt and graphite in Europe, a preliminary overview. In *Proceedings of the 15th SGA Biennial Meeting, 27-30 August 2019, Glasgow* (pp. 1784-7).
- Gourcerol, B., Gloaguen, E., Melleton, J., Tuduri, J., & Galiege, X. (2019). Re-assessing the European lithium resource potential-A review of hard-rock resources and metallogeny. *Ore Geology Reviews*, 109, 494-519.
- Gunn, A. G., & Benham, A. J. (2009). Platinum.
- Gunn, G. (Ed.). (2014). *Critical metals handbook*. John Wiley & Sons.\
- Herrington, R. (2012, April). Potential for cobalt recovery from lateritic ores in Europe. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (p. 13888).
- Hokka, J., & Halkoaho, T. (2016). 3D modelling and mineral resource estimation of the Kiviniemi Scandium deposit, Eastern Finland. *Geological Survey of Finland, Report*, 65(2015), 16.
- Keim, M. F., Walter, B. F., Neumann, U., Kreissl, S., Bayerl, R., & Markl, G. (2019). Polyphase enrichment and redistribution processes in silver-rich mineral associations of the hydrothermal fluorite-barite-(Ag-Cu) Clara deposit, SW Germany. *Mineralium Deposita*, 54(2), 155-174.
- Kojonen, K., Laukkanen, J., & Gervilla, F. (2008). Applied mineralogy of the Kevitsa nickel-copper-PGE deposit, Sodankylä, Northern Finland. In *Ninth International Congress for Applied Mineralogy*, Brisbane (Vol. 605, No. 613, pp. 899-904).
- Laskou, M., & Economou-Eliopoulos, M. (2007). The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, 93(2), 67-77.
- Lauri, L. S., Eilu, P., Brown, T., Gunn, G., Kalvig, P., & Sievers, H. (2018). Identification and quantification of primary CRM resources in Europe. *SCRREEN Deliverable*, 3, 65.
- Melcher, F., & Buchholz, P. (2014). Germanium. *Critical metals handbook*, 177-203.
- Melfos, V., & Voudouris, P. C. (2012). Geological, mineralogical and geochemical aspects for critical and rare metals in Greece. *Minerals*, 2(4), 300-317.
- Minerals4EU (2019). European Minerals Yearbook. [online] Available at: http://minerals4eu.brgm-rec.fr/m4eu-yearbook/theme_selection.html



Pohl, W. L. (2011) Bismuth In Economic Geology, Principles and Practises, Part I Metalliferous ore deposits, Chapter 2.5.5. Wiley&Sons.

Rockfire (2022) Critical Metal, Germanium, discovered at Molaoi Available at:https://polaris.brighterir.com/public/rockfire_resources/news/rns_widget/story/xlgzq7r

Rudnick, R. L., Gao, S., Holland, H. D., & Turekian, K. K. (2003). Composition of the continental crust. *The crust*, 3, 1-64.\

Santaguida, F., Luolavirta, K., Lappalainen, M., Ylinen, J., Voipio, T., & Jones, S. (2015). The Kevitsa Ni-cu-PGE deposit in the Central Lapland greenstone belt in Finland. In *Mineral deposits of Finland* (pp. 195-210). Elsevier.

Schulte, R. F., & Foley, N. K. (2013). *Compilation of gallium resource data for bauxite deposits*. USGS.

Schulz, K. J., DeYoung, J. H., Seal, R. R., & Bradley, D. C. (Eds.). (2017). *Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply*. Geological Survey.

Shand, M. A. (2006). Chapter 2: Formation and occurrence of magnesite and brucite. *The Chemistry and Technology of Magnesia*. John Wiley & Sons, New York. <https://doi.org/10.1002/0471980579.ch2>.

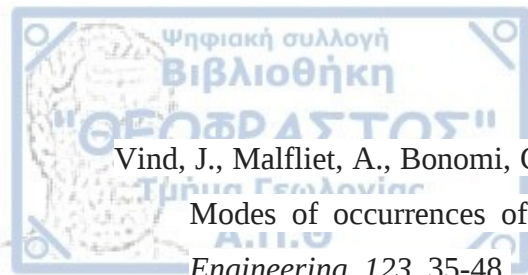
Shaw, R., & Goodenough, K. (2011). Niobium-tantalum: April 2011.

Stergiou, C. L., Melfos, V., & Voudouris, P. (2018, July). A review on the critical and rare metals distribution throughout the Vertiskos Unit, N. Greece. In Proceedings of the 1st International Electronic Conference on Mineral Science at Sciforum, Online (pp. 16-31).

Stergiou, C. L., Melfos, V., Voudouris, P., Papadopoulou, L., Spry, P. G., Peytcheva, I.,... & Giouri, K. (2021). Rare and Critical Metals in Pyrite, Chalcopyrite, Magnetite, and Titanite from the Vathi Porphyry Cu-Au±Mo Deposit, Northern Greece. *Minerals*, 11(6), 630.

Tercero Espinoza, Luis A., Henning Stotz, Otmar Deubzer, Rocío Barros García, Gloria Rodríguez Lepe, Katarzyna Bilewska, Malgorzata Osadnik et al. "Critical raw material substitution profiles. SCRREEN-D5. 1." (2018).

Vassiliadou, V. (2015) 'Bauxite-Alumina-Aluminium'. Available at: <https://www.oryktosploutos.net/wp-content/uploads/2014/07/Bauxite-alumina-aluminium-Presentation-.pdf>



Vind, J., Malfliet, A., Bonomi, C., Paiste, P., Sajó, I. E., Blanpain, B.,... & Panias, D. (2018). Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue. *Minerals Engineering*, 123, 35-48.

Vind, J., Malfliet, A., Bonomi, C., Paiste, P., Sajó, I. E., Blanpain, B.,... & Panias, D. (2018). Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue. *Minerals Engineering*, 123, 35-48.

Watari, T., Nansai, K., and Nakajima, K., 2020. Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements. *Resources, Conservation and Recycling*, 155, 104669.

Witt, W. K., Hagemann, S. G., Roberts, M., & Davies, A. (2020). Cobalt enrichment at the Juomasuo and Hangaslampi polymetallic deposits, Kuusamo Schist Belt, Finland: a role for an orogenic gold fluid?. *Mineralium Deposita*, 55(2), 381-388.