



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

Κρίσιμα -Στρατηγικά μέταλλα. Ζήτηση-Χρήσεις. Κυριότεροι τύποι
κοιτασμάτων και εμφανίσεων στην Ελλάδα και τον κόσμο

Διπλωματική εργασία

Κώστας Παναγιώτης

**Επιβλέπων: Σταύρος Τριανταφυλλίδης
Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ**

Αθήνα 2020

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα ολοκληρωνόταν με επιτυχία εάν δεν υπήρχε η στήριξη και η βοήθεια συγκεκριμένων ανθρώπων. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Σταύρο Τριανταφυλλίδη που μου εμπιστεύτηκε την εργασία, αλλά και για την στήριξη και την καθοδήγηση του καθόλη τη διάρκεια της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Δημήτρη και Θεοδώρα, καθώς και τον αδερφό μου Νίκο, που με υπομονή και κουράγιο πρόσφεραν την απαραίτητη ηθική συμπαράσταση για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Περιεχόμενα

Κατάλογος διαγραμμάτων	iii
Κατάλογος πινάκων.....	iv
Κατάλογος εικόνων.....	v
Περίληψη.....	1
Abstract.....	2
1. Ορισμός	3
2. Εισαγωγή.....	3
3. Ιστορική αναδρομή.....	4
4. Σημασία Κρίσιμων-Στρατηγικών μετάλλων.....	8
5. Κατάλογος Κρίσιμων-Στρατηγικών μετάλλων	10
5.1 Κατάλογος 2011	10
5.1.1 Αντιμόνιο	12
5.1.2 Βηρύλλιο.....	16
5.1.3 Κοβάλτιο.....	19
5.1.4 Φθορίτης (Αργυραδάμας)	23
5.1.5 Γάλλιο	25
5.1.6 Γερμάνιο.....	28
5.1.7 Γραφίτης.....	30
5.1.8 Ίνδιο.....	32
5.1.9 Νιόβιο	35
5.1.10 Μέταλλα ομάδας Λευκόχρυσου	37
5.1.11 Μαγνήσιο	40
5.1.12 Σπάνιες γαίες.....	43
5.1.13 Βολφράμιο	46
5.1.14 Ταντάλιο.....	49
5.2 Κατάλογος 2014	52
5.2.1 Βορικά άλατα	55
5.2.2 Οππάνθρακας	57
5.2.3 Χρώμιο (Χρωμίτης).....	59
5.2.4 Μαγνησίτης	62
5.2.5 Φωσφορίτης.....	63
5.2.6 Μεταλλικό πυρίτιο	66

5.3 Κατάλογος 2017	68
5.3.1 Βαρίτης	72
5.3.2 Βισμούθιο	74
5.3.3 Βανάδιο	76
5.3.4 Άφνιο.....	78
5.3.5 Ήλιο	80
5.3.6 Φυσικό καουτσούκ.....	82
5.3.7 Σκάνδιο.....	84
6. Κρίσιμα μέταλλα στον Ελλαδικό χώρο	87
6.1 Γενικά.....	87
6.2 Τρέχουσα δραστηριότητα στην Ελλάδα	87
7. Συμπεράσματα	94
8. Μελλοντική πορεία κρίσιμων-στρατηγικών μετάλλων	96
8.1 Βαρίτης	97
8.2 Κοβάλτιο	98
8.3 Γάλλιο	99
8.4 Ίνδιο	99
8.5 Μαγνήσιο.....	100
8.6 Νιόβιο.....	101
8.7 Μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου	101
8.8 Φωσφορίτης.....	102
8.9 Σπάνιες γαίες	102
8.10 Ταντάλιο	103
8.11 Βολφράμιο.....	103
9. Βιβλιογραφία	105

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Κρισιμότητα μετάλλων σε σχέση με το κίνδυνο προμήθειάς τους και με την επίπτωση διακοπής της προμήθειάς τους (Gunn G. , 2014)	7
Διάγραμμα 2: Αποτελέσματα αξιολόγησης κρίσιμων μετάλλων από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (EC). Με μαύρη κουκίδα απεικονίζονται τα μη-μέταλλα, με μπλέ τρίγωνο τα μέταλλα που μελετώνται στο βιβλίο του Gus Gunn και με κίτρινο τρίγωνο τα υπόλοιπα μέταλλα (Gunn G. , 2014).....	8
Διάγραμμα 3: Ετήσιες μέσες τιμές αντιμονίου μεταξύ 1900 και 2011 (Gunn G. , 2014)	15
Διάγραμμα 4: Μεταβολή της τιμής του κοβαλτίου από το 1992 έως το 2011 (Roberts & Gunn, 2014).....	22
Διάγραμμα 5: Μεταβολή της τιμής του κοβαλτίου από το 2011 έως το 2019 (Cobalt Price Forecasts, 2019).....	22
Διάγραμμα 6: Τιμή αγοράς φωσφορίτη την περίοδο 1990-2020 (IndexMundi, 2020)	66
Διάγραμμα 7: Χρήση της συνολικής παραγόμενης ποσότητας ηλίου το 2014 (USGS, 2015)	82

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Συγκέντρωση της παραγωγής πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας και ποσοστά ανακύκλωσης και υποκατάστασης για το 2011 (European-Commission, 2011)	10
Πίνακας 2: Τιμές στην αγορά των μετάλλων ομάδας λευκόχρυσου	40
Πίνακας 3: Συγκέντρωση της παραγωγής πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας και ποσοστά ανακύκλωσης και υποκατάστασης για το 2014 (European-Commission, 2014)	53
Πίνακας 4: Κατάλογος ΕΕ κρίσιμων πρώτων υλών για το 2017 (European-Commission, 2017).....	69
Πίνακας 5: Παραγωγή ορυκτών πρώτων υλών στην Ελλάδα για το 2008 και το 2009 (Charalampides et al, 2014).....	91
Πίνακας 6: Κρίσιμα και σπάνια μέταλλα στην Ελλάδα (Melfos & Voudouris, 2012) ...	93
Πίνακας 7: Παγκόσμια ζήτηση των αναδυσόμενων τεχνολογιών που αναλύθηκαν για τις πρώτες ύλες το 2006 και 2030 (European-Commission, 2010).....	97

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Περιοδικός πίνακας που απεικονίζει την ιστορική σειράς ανακαλύψεων των χημικών στοιχείων (Sykes et al, 2016)	6
Εικόνα 2: Αντιμόνιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	12
Εικόνα 3: Μπαταρίες μολύβδου-οξέων με προσθήκη αντιμονίου	14
Εικόνα 4: Βηρύλλιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	17
Εικόνα 5: Χρήση του βηρυλλίου στον τομέα της αεροδιαστημικής (αριστερά) και της ιατρικής (δεξιά) (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	19
Εικόνα 6: Κοβάλτιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	20
Εικόνα 7: Χρήση του κοβαλτίου στα φαρμακευτικά προϊόντα (αριστερά) και τις ανεμογεννήτριες (δεξιά) (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	21
Εικόνα 8: Φθορίτης (Αργυραδάμας) (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	23
Εικόνα 9: Γάλλιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	26
Εικόνα 10: Χρήση του γαλλίου σε αισθητήρες στους δορυφόρους.....	27
Εικόνα 11: Γερμάνιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	29
Εικόνα 12: Γραφίτης (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	31
Εικόνα 13: Ίνδιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	33
Εικόνα 14: Εφαρμογή ινδίου σε οθόνες υγρών κρυστάλλων (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	34
Εικόνα 15: Νιόβιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	36
Εικόνα 16: Η χρήση του νιόβιου σε αγωγούς (αριστερά) και γέφυρες (δεξιά).....	37
Εικόνα 17: Μέταλλα ομάδας Λευκόχρυσου (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	39
Εικόνα 18: Εφαρμογές PGM μετάλλων σε αεροσκάφη (αριστερά) και αυτοκίνητα (δεξιά).....	40
Εικόνα 19: Μαγνήσιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	41
Εικόνα 20: Εφαρμογές μαγνησίου στη βιομηχανία αλουμινίου για κατασκευή μεταλλικών κουτιών (αριστερά) και στα αυτοκίνητα (δεξιά)	42
Εικόνα 21: Σπάνιες γαίες (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	44
Εικόνα 22: Χρήση των σπάνιων γαιών σε ανεμογεννήτριες (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	45
Εικόνα 23: Βολφράμιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020).....	47
Εικόνα 24: Ταντάλιο (www.criticalrawmaterials.org , 17/2/2020)	50
Εικόνα 25: Χρήση του τανταλίου σε οδοντιατρική εργαλεία.....	51
Εικόνα 26: Βορικά άλατα (www.criticalrawmaterials.org , 1/3/2020)	55
Εικόνα 27: Οππάνθρακας (www.criticalrawmaterials.org , 1/3/2020).....	57
Εικόνα 28: Χρήση οππάνθρακα στον τομέα των μεταφορών (αριστερά) και στον κατασκευαστικό τομέα (δεξιά).	59
Εικόνα 29: Χρώμιο (www.criticalrawmaterials.org , 1/3/2020).....	60
Εικόνα 30: Μαγνησίτης (www.criticalrawmaterials.org , 1/3/2020)	62
Εικόνα 31: Φωσφορίτης (www.criticalrawmaterials.org , 1/3/2020).....	64
Εικόνα 32: Εφαρμογές του φωσφορίτη στη γεωργία	65
Εικόνα 33: Μεταλλικό πυρίτιο (www.criticalrawmaterials.org , 1/3/2020)	67
Εικόνα 34: Βαρίτης (www.criticalrawmaterials.org , 6/3/2020)	72

Εικόνα 35: Βισμούθινίτης Bi_2S_3	74
Εικόνα 36: Βανάδιο	76
Εικόνα 37: Άφνιο.....	79
Εικόνα 38: Φυσικό καουτσούκ	83
Εικόνα 39: Σκάνδιο.....	85
Εικόνα 40: Τμήματα του πολεμικού αεροσκάφους είναι από σκάνδιο (Ahmad, 2003)	86
Εικόνα 41: Χώρες που έχουν το μεγαλύτερο μερίδιο της παγκόσμιας προσφοράς κρίσιμων πρώτων υλών (European-Commission, 2017)	96

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μια εκτενής βιβλιογραφική έρευνα για τα μέταλλα ιδιαίτερης οικονομικής σημασίας και υψηλού ρίσκου όσον αφορά την προσφορά τους, επονομαζόμενα ως κρίσιμα-στρατηγικά μέταλλα. Αναλύονται η ζήτηση και οι χρήσεις των κρίσιμων μετάλλων της ΕΕ τα οποία χαρακτηρίστηκαν έτσι από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή μέσω δημοσίευσης ενός καταλόγου το 2011 και αναθεώρησής του το 2014 και το 2017. Η αξιολόγηση της κρισιμότητας των μετάλλων αυτών στηρίχθηκε σε δύο παράγοντες, την οικονομική σημασία και τον κίνδυνο εφοδιασμού τους. Το 2011, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή χαρακτήρισε ως κρίσιμα μέταλλα τα παρακάτω: αντιμόνιο, βηρύλλιο, κοβάλτιο, φθορίτης, γάλλιο, γερμάνιο, γραφίτης, ίνδιο, νιόβιο, μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου, μαγνήσιο, σπάνιες γαίες, βολφράμιο και ταντάλιο. Το 2014, προστέθηκαν 6 κρίσιμες πρώτες ύλες (βορικά άλατα, χρώμιο, οπτάνθρακας, μαγνησίτης, φωσφορίτης, μεταλλικό πυρίτιο) και αφαιρέθηκε το ταντάλιο λόγω χαμηλότερου κινδύνου όσον αφορά τη προσφορά. Επίσης οι σπάνιες γαίες διαχωρίστηκαν σε «βαριές» και «ελαφρές». Στην τελευταία αναθεώρηση, το 2017, προστέθηκαν οι παρακάτω 8 κρίσιμες πρώτες ύλες: βαρίτης, βισμούθιο, βανάδιο, άφνιο, ήλιο, φυσικό καουτσούκ, σκάνδιο και φώσφορος. Επίσης ξαναπροστέθηκε το ταντάλιο με αποτέλεσμα, μέχρι και σήμερα, να υπάρχουν 27 κρίσιμες πρώτες ύλες χαρακτηρισμένες με αυτόν τον τρόπο από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Η κρισιμότητα των μετάλλων θα επανεξετάζεται κάθε 3 χρόνια. Εκτός από τη ζήτηση και τις χρήσεις των κρίσιμων μετάλλων, αναφέρονται επίσης και οι κυριότεροι τύποι κοιτασμάτων και εμφανίσεων στον κόσμο και ειδικότερα στην Ελλάδα στην οποία μπορεί να μην υπάρχει ακόμα παραγωγή κάποιου από τα κρίσιμα μέταλλα, παρόλα αυτά εξηγείται γιατί υπάρχουν οι δυνατότητες παραγωγής στο μέλλον.

Abstract

In the present diploma thesis, an extensive literature study was performed, concerning metals of special economic importance and high risk in terms of their supply, called critical-strategic metals. The demand and uses of the EU's critical metals identified by the European Commission through the publication of a list in 2011 and its revision in 2014 and 2017 are analyzed. The evaluation of the criticality of these metals was based on two factors, their economic importance and the risk of their supply. In 2011, the European Commission classified the following as critical metals: antimony, beryllium, cobalt, fluorite, gallium, germanium, graphite, indium, niobium, platinum group metals, magnesium, rare-earth elements, tungsten and tantalum. In 2014, 6 critical raw materials (borates, chromium, coking coal, magnesite, phosphorite, silicon metal) were added and the tantalum was removed due to lower risk in terms of supply. Also, rare earths were divided into "heavy" and "light". In the latest revision in 2017, the following 8 critical raw materials were added: barytes, bismuth, vanadium, hafnium, helium, natural rubber, scandium and phosphorus. Tantalum was also re-introduced, resulting in 27 critical raw materials so far classified by the European Commission. The criticality of metals will be reviewed every 3 years. In addition to the demand and uses of critical metals, the main types of deposits and appearances in the world are also mentioned, especially in Greece where there may not yet be production of any of the critical metals, however it is explained why there are production possibilities in the future.

1. Ορισμός

Κρίσιμα μέταλλα ονομάζονται εκείνες οι ορυκτές πρώτες ύλες που έχουν μεγάλη σημασία για την τεχνολογική εξέλιξη καθώς επίσης είναι οικονομικά και στρατηγικά σημαντικές για την ευρωπαϊκή οικονομία αλλά έχουν υψηλό ρίσκο όσον αφορά την προσφορά τους (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Επιπλέον, χρησιμοποιούνται σε περιβαλλοντικές τεχνολογίες, ηλεκτρικά είδη ευρείας κατανάλωσης, υγεία, χαλυβουργία, άμυνα, εξερεύνηση διαστήματος και αεροπλοΐα. Τα υλικά αυτά δεν είναι μόνο κρίσιμα για βασικούς βιομηχανικούς τομείς και μελλοντικές εφαρμογές, αλλά και για τη βιώσιμη λειτουργία της ευρωπαϊκής οικονομίας. Παράλληλα, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα υλικά αυτά δεν ταξινομούνται ως κρίσιμα με την έννοια ότι θεωρούνται σπάνια αλλά επειδή:

- Έχουν σημαντική οικονομική σημασία για τους βασικούς τομείς της ευρωπαϊκής οικονομίας όπως οι περιβαλλοντικές τεχνολογίες, η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροδιαστημική βιομηχανία, η άμυνα η υγεία και η χαλυβουργία.
- Έχουν υψηλό ρίσκο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όσον αφορά την προσφορά τους λόγω της πολύ υψηλής εξάρτησης από εισαγωγές και υψηλού επιπέδου συγκέντρωσης καθορισμένων πρώτων υλών σε συγκεκριμένες χώρες.
- Υπάρχει έλλειψη (βιώσιμων) υποκατάστατων, λόγω των μοναδικών και αξιόπιστων ιδιοτήτων αυτών των υλικών για υπάρχουσες και μελλοντικές εφαρμογές (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

2. Εισαγωγή

Οι πρώτες ύλες είναι θεμελιώδεις για την οικονομία, την ανάπτυξη και την απασχόληση στην Ευρώπη και είναι απαραίτητες για τη διατήρηση και τη βελτίωση της ποιότητας ζωής μας. Λόγω των μοντέλων παραγωγής και κατανάλωσης προέκυψαν νέες προκλήσεις. Η κατανάλωση πρώτων υλών είναι πολύ υψηλή, πράγμα που εγείρει σημαντικά ζητήματα όπως η εξάντληση των πόρων, η αστάθεια των τιμών και των αγορών, ο κίνδυνος ρήξης της προσφοράς και άλλες περιβαλλοντικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Η Ευρωπαϊκή Ένωση όπως και πολλές άλλες περιοχές του κόσμου εφαρμόζουν ορισμένες στρατηγικές για να

ξεπεράσουν αυτό το πρόβλημα, καθώς αποτελεί το πιο πρόσφατο πακέτο της κυκλικής οικονομίας όπου προτίθεται να διατηρήσει υλικά όσο το δυνατόν περισσότερο στον οικονομικό κύκλο, αποφεύγοντας τη χρήση νέων πόρων. Επιπλέον, είναι επίσης ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση της ανάπτυξης των χωρών και της καινοτομίας και της τεχνολογικής προόδου. Ωστόσο, τα σημερινά πρότυπα παραγωγής και κατανάλωσης δεν είναι βιώσιμα. Ο ρυθμός εξόρυξης των πρώτων υλών δεν είναι συμβατός με τον ρυθμό ανανέωσης της Γης. Αυτή η μη ισορροπημένη κατάσταση θέτει σε κίνδυνο το μέλλον των επόμενων γενεών. Η εξάντληση των πόρων, η αστάθεια των τιμών και των αγορών, ο κίνδυνος ρήξης της προσφοράς και άλλες περιβαλλοντικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις είναι προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Η κυκλική οικονομία αναδύεται ως ένα νέο παράδειγμα, στρατηγική για την εφαρμογή της αειφόρου ανάπτυξης και έχει αποτελέσει στόχο πολλών μελετών.

Η ΕΕ (Ευρωπαϊκή Ένωση) δημοσίευσε το 2011 τον πρώτο κατάλογο των κρίσιμων πρώτων υλών και ο κατάλογος αυτός πρέπει να ενημερώνεται ανά τριετία και έκτοτε έχουν πραγματοποιηθεί δύο ενημερώσεις, το 2014 και το 2017. Η ΕΕ έχει επίσης προβεί σε μελέτη σχετικά με την αναθεώρηση του καταλόγου κρίσιμων πρώτων υλών, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τρίτης αξιολόγησης καθώς και οι τιμές για τους διάφορους παράγοντες που εξετάζονται στην αξιολόγηση. Η ΕΕ έχει επίσης μια ευρωπαϊκή σύμπραξη καινοτομίας για τις πρώτες ύλες. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην ΕΕ για την αξιολόγηση της κρισιμότητας στηρίχθηκε σε δύο παράγοντες, την οικονομική σημασία και τον κίνδυνο εφοδιασμού. Η κρισιμότητα καθορίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τα κατώτατα όρια για αυτούς τους δύο παράγοντες. Ωστόσο, είναι σημαντικό να υπάρχουν μεθοδολογίες για τον καθορισμό προτεραιοτήτων λαμβάνοντας υπόψη μια βιώσιμη προσέγγιση (Martins & Castro, 2019).

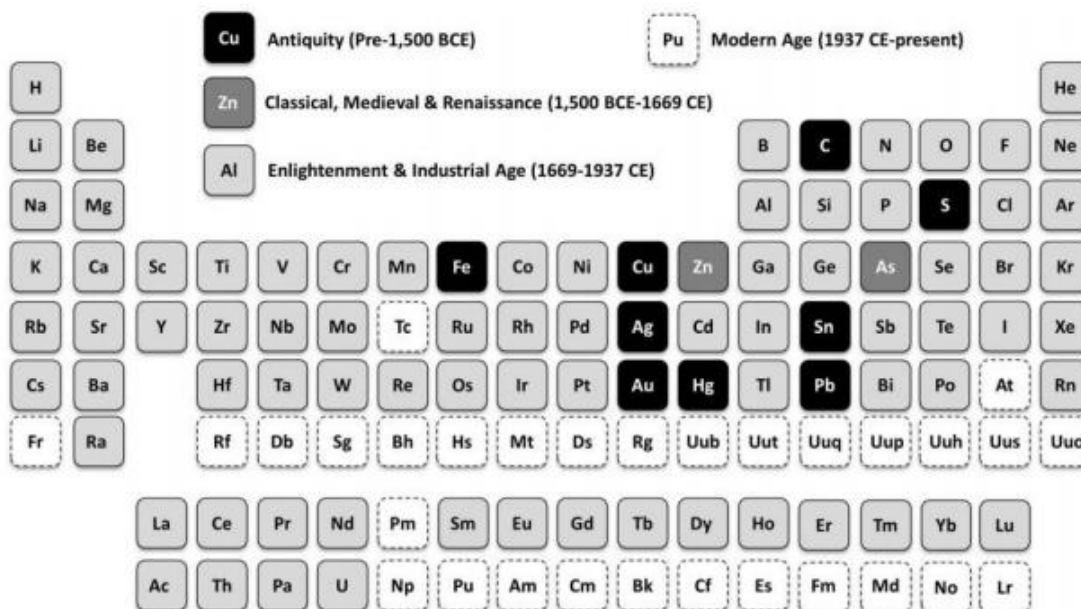
3. Ιστορική αναδρομή

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τα μέταλλα εδώ και περίπου 7000 χρόνια. Από το πρώτο κιάλας στάδιο του προϊστορικού πολιτισμού, μπορούμε να πούμε πως ο άνθρωπος άρχισε να γίνεται και μεταλλευτής. Ανακάλυψε τα πρώτα μέταλλα στη νεολιθική εποχή (χαλκός, χρυσός, κασσίτερος κα) και άρχισε να τα επεξεργάζεται. Στη συνέχεια, η ανακάλυψη της αναγωγής των οξειδίων και των ανθρακικών

μεταλλευμάτων του χαλκού συντέλεσε στη μετάβαση από την εποχή του λίθου στην εποχή των μετάλλων. Γνωστά έγιναν επίσης και άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο άργυρος, ο υδράργυρος και άλλα ορυκτά όπως το θείο, ο γραφίτης, τα πετροκάρβουνα (λιθάνθρακες) κλπ (www.orykta.gr, 5/2/2020).

Στην εικόνα 1, παρουσιάζεται ο περιοδικός πίνακας στον οποίο φαίνονται τα χημικά στοιχεία και πότε αυτά ανακαλύφθηκαν. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, τα προαναφερθέντα μέταλλα είχαν ανακαλυφθεί μέχρι το 1500 π.Χ. Κατά την Κλασική και Μεσαιωνική Εποχή αλλά και την εποχή της Αναγέννησης, ανακαλύφθηκαν μόνο δύο μέταλλα, ο ψευδάργυρος και το αρσενικό. Παρόλο που η βιομηχανική επανάσταση σημείωσε πολλές τεχνολογικές εξελίξεις, τα μέταλλα και ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην οικονομία ήταν σε μεγάλο βαθμό τα ίδια με εκείνα που ήταν διαθέσιμα από την αρχαιότητα, δηλαδή, λίγα βασικά και πολύτιμα μέταλλα, σίδηρος, άνθρακας και θείο (Hammond, 2015), όπως απεικονίζεται στην εικόνα 1. Έχει ήδη σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της Βιομηχανικής Επανάστασης οι ευρωπαϊκές αυτοκρατορίες επεκτάθηκαν γεωγραφικά πυροδοτώντας ένα κύμα εξερεύνησης ορυκτών και επακόλουθων ανακαλύψεων ορυκτών στο δρόμο τους. Ωστόσο, ταυτόχρονα, μια άλλη διαφορετική μορφή ταχείας εξερεύνησης και ανακάλυψης ήταν σε εξέλιξη, κυρίως στην Ευρώπη. Αυτός ο δεύτερος τύπος ανακάλυψης δεν μπορούσε, ωστόσο, να χαρτογραφηθεί σε χάρτη - δεν ήταν γεωγραφικής μορφής. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η ταχεία επιστημονική πρόοδος οδήγησε στην ανακάλυψη των περισσότερων από τα στοιχεία όπως απεικονίζεται στην εικόνα 1. Όλα τα μέταλλα που συναντά κανείς στη φύση ανακαλύφθηκαν μέχρι το 1925 με την ανακάλυψη του Ρήνιου. Η ανακάλυψη του τεχνητά παραγόμενου τεχνήτιου το 1937 σηματοδότησε την τελευταία περίοδο ανακάλυψης μετάλλων στη Σύγχρονη Εποχή κατά την οποία ανακαλύφθηκαν μόνο τεχνητά μέταλλα (Sykes et al, 2016).

Ο συνδυασμός ενός ευρύτερου φάσματος μετάλλων χρήσης στη βιομηχανία και η άνοδος της οικονομίας στην Ασία κατά τον 20^ο και 21^ο αιώνα έχει οδηγήσει σε αυξανόμενες ανησυχίες για τη διαθεσιμότητα και την ασφάλεια προμήθειας διάφορων ορυκτών και μετάλλων. Ο φόβος των κυβερνήσεων ότι μπορεί να μην μπορούν να έχουν πρόσβαση στις προμήθειες των μετάλλων που χρειάζονται για στρατιωτική χρήση αποτελεί ένα σημαντικό μέρος για την ανάπτυξη της ιδεολογίας των κρίσιμων μετάλλων (Sykes et al, 2016).



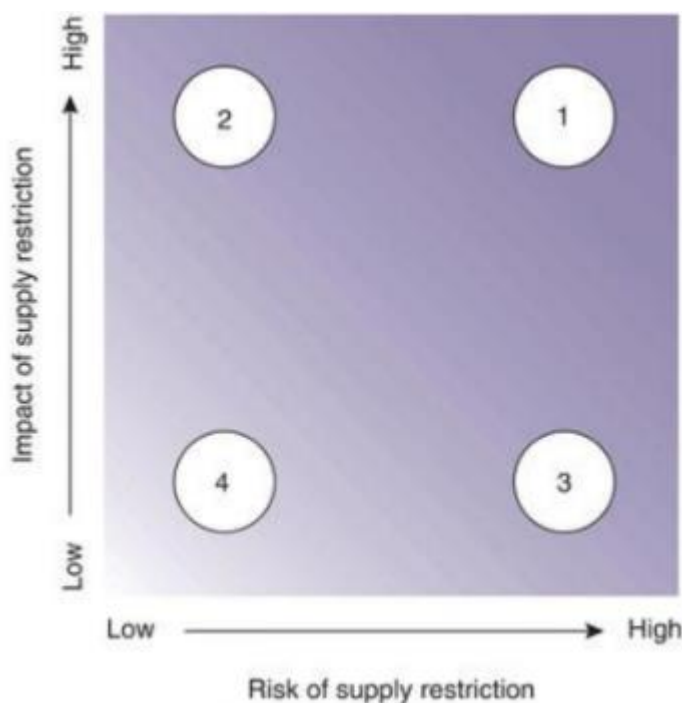
Εικόνα 1: Περιοδικός πίνακας που απεικονίζει την ιστορική σειράς ανακαλύψεων των χημικών στοιχείων (Sykes et al, 2016)

Στις αρχές του 21ου αιώνα, οι επιστήμονες αναδεικνύουν την ανακάλυψη νέων υλικών τα οποία είναι ιδιαίτερος κρίσιμα για το κτίσιμο της σύγχρονης υποδομής και για την παραγωγή των προϊόντων υψηλής τεχνολογίας, όπως ιατρικά αντικείμενα και σύγχρονα αεροσκάφη. Τα νέα υλικά αυτά ονομάζονται Στρατηγικά Μέταλλα ή Σούπερ μέταλλα. Παράγονται μέσα από υψηλού κόστους παραγωγικές διαδικασίες και καταναλώνονται σε στρατηγικές χρήσεις ή εφαρμογές (Γεωργιάδης, 1997).

Σημαντικές ομάδες επενδυτών από όλο τον κόσμο σιγα-σιγά εισχωρούν στην αγορά των μετάλλων αυτών λόγω σημαντικών μεταβολών στις επίσημα εκτιμούμενες τιμές τους. Αυτές οι μεταβολές είναι λογικές καθώς τα στρατηγικά μέταλλα χρησιμοποιούνται εντατικά από τις βιομηχανίες όλων των αναπτυσσόμενων χωρών και είναι αποτέλεσμα της μειωμένης προσφοράς τους εξαιτίας μιας σειράς κρίσιμων παραγόντων. Αυτοί οι επενδυτές εκτιμούν πως θα επιτευχθούν σταθερές και ανώτερες του πληθωρισμού αποδόσεις μακροχρόνια με σχετικά ικανοποιητικό κίνδυνο (Γεωργιάδης, 1997).

Η πρώτη προσπάθεια για να προσδιοριστεί η κρισιμότητα των μετάλλων και να προταθούν μετρήσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγησή της έγινε από την επιτροπή του Εθνικού Συμβουλίου Έρευνας των ΗΠΑ το 2008. Η επιτροπή υποστήριξε πως η κρισιμότητα εξαρτάται από δύο παραμέτρους, τον κίνδυνο προμήθειας των μετάλλων και την επίπτωση της διακοπής προμήθειάς τους.

Το διάγραμμα 1, απεικονίζει αυτό το σκεπτικό. Παρατηρεί κανείς από το διάγραμμα πως ένα στοιχείο που βρίσκεται στην περιοχή 1 είναι πιο κρίσιμο από στοιχεία που βρίσκονται στις άλλες περιοχές (2-4). Τα μέλη της επιτροπής δεν επέλεξαν συγκεκριμένα συστατικά ούτε περιέγραψαν τη μεθοδολογία λεπτομερώς αλλά έκαναν πρόχειρες προσεγγίσεις κρίσιμότητας για 11 μέταλλα και γκρουπ μετάλλων. Το ρόδιο έδειξε τη μεγαλύτερη κρίσιμότητα, ενώ ο χαλκός έδειξε τη μικρότερη (Gunn G. , 2014).

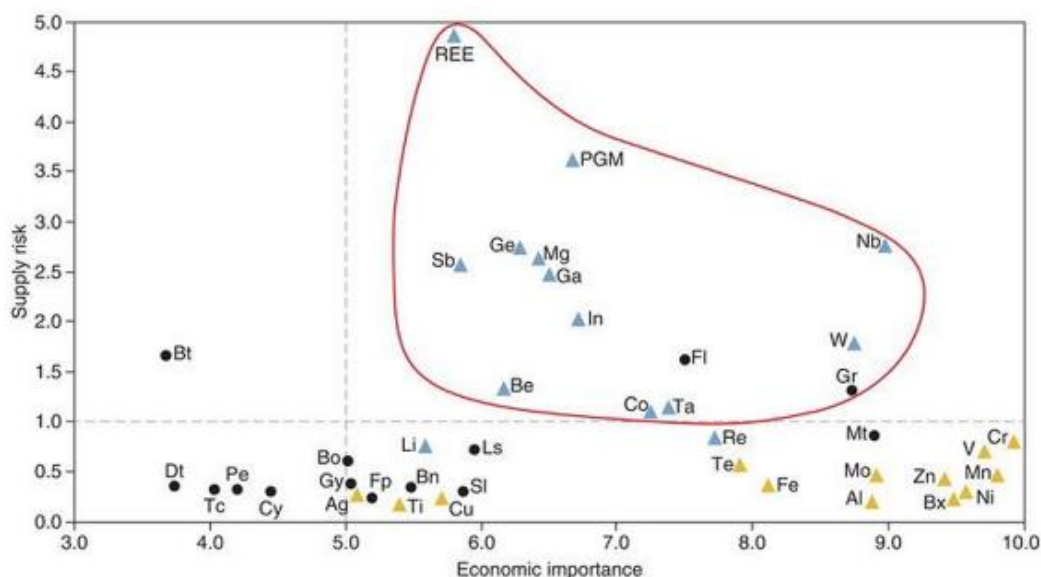


Διάγραμμα 1: Κρίσιμότητα μετάλλων σε σχέση με το κίνδυνο προμήθειάς τους και με την επίπτωση διακοπής της προμήθειάς τους (Gunn G. , 2014)

Μία δεύτερη αξιολόγηση ξεκίνησε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (EC) το 2009, η οποία διατήρησε τη λογική των 2 παραμέτρων. Η πρώτη παράμετρος ήταν ο κίνδυνος προμήθειας των μετάλλων και η δεύτερη ήταν η οικονομική επίπτωση της διακοπής της προμήθειάς τους στη βιομηχανία της Ευρώπης. Εκείνη η ομάδα μελέτης αξιολόγησε 41 μέταλλα και ορυκτά. Το αποτέλεσμα φαίνονται στο επόμενο διάγραμμα. Προσδιορίστηκαν 10 μέταλλα ως κρίσιμα (περικλύονται στο χωρίο με κόκκινο περίγραμμα), όπως επίσης και δύο ομάδες μετάλλων, οι σπάνιες γαίες και τα μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου (European-Commission, 2010).

Ο Gus Gunn στο βιβλίο του (Gunn G. , 2014) αναφέρει πως υπήρχαν και άλλες προσπάθειες για να προσδιοριστούν κρίσιμα μέταλλα. Όμως, οι διαφορές στη μεθοδολογία, και τα κριτήρια επιλογής μετάλλων καθιστούσαν την επιλογή τους για

ιδιαίτερη προσοχή με παραγκωνισμό άλλων μετάλλων μη πειστική στο παρών, αφού κιάλας οι διακρίσεις μεταξύ κρίσιμων και μη-κρίσιμων μετάλλων είναι πολύ σύνθετη διαδικασία για να επιλυθεί τόσο εύκολα. Είναι φανερό ότι, παρόλο που οι κυβερνήσεις ενδιαφέρονται πολύ για το θέμα αυτό, τα αποτελέσματα δεν είναι βοηθητικά για όλους, ο σκοπός των οποίων είναι να διαφυλαχτούν οι μελλοντικές προμήθειες των ορυκτών.



Διάγραμμα 2: Αποτελέσματα αξιολόγησης κρίσιμων μετάλλων από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (EC). Με μαύρη κουκίδα απεικονίζονται τα μη-μέταλλα, με μπλέ τρίγωνο τα μέταλλα που μελετώνται στο βιβλίο του Gus Gunn και με κίτρινο τρίγωνο τα υπόλοιπα μέταλλα (Gunn G. , 2014).

4. Σημασία Κρίσιμων-Στρατηγικών μετάλλων

Εκτός από τον υψηλό κίνδυνο που συνδέεται με την προμήθειά τους, οι κρίσιμες ορυκτές ύλες είναι πολύ σημαντικές επειδή είναι «κρίσιμες» για τους μεγάλους τομείς της Ευρωπαϊκής Ένωσης και για ένα ευρύ φάσμα εμπορικών και κυβερνητικών εφαρμογών όπως: πράσινη τεχνολογία, τηλεπικοινωνίες, εξερεύνηση του διαστήματος, αεροπορία, ιατρικές συσκευές, μικροηλεκτρικά, άμυνα και άλλα προϊόντα και υπηρεσίες υψηλής τεχνολογίας (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Εκ του αποτελέσματος η βιομηχανία της ΕΕ, το περιβάλλον, η ποιότητα και ο σύγχρονος τρόπος ζωής εξαρτώνται από την πρόσβαση και την χρήση αυτών των κρίσιμων πρώτων υλών και αυτό διαπιστώνεται στους ακόλουθους τομείς (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020):

- 1) Άμυνα
- 2) Αυτοκινητοβιομηχανία
- 3) Κράματα μετάλλων
- 4) Ιατρικές συσκευές
- 5) Βιομηχανία ηλεκτρονικών
- 6) Πράσινη τεχνολογία

Άλλωστε, όπως αναφέρει και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή σε μία μελέτη της, τα κρίσιμα μέταλλα έχουν σημασία για τρεις σημαντικούς τομείς (European-Commission, 2017). Πρώτον, συνδέονται με τη βιομηχανία. Τα κρίσιμα μέταλλα σχετίζονται με όλες τις βιομηχανίες σε όλα τα στάδια της αλυσίδας εφοδιασμού. Στην Ευρώπη, οι βιομηχανίες διύλισης και μεταποίησης είναι πιο σημαντικές από τις βιομηχανίες εξόρυξης. Η αλυσίδα αξίας των μετάλλων δεν καλύπτεται πλήρως και ομοιογενώς από την Ευρωπαϊκή Βιομηχανία με αποτέλεσμα να υπάρχει μία ανισοροπία μεταξύ της εξόρυξης/συγκομιδής και της κατασκευής/χρήσης. Η ανάγκη για πρωτογενή υλικά, όπως μεταλλεύματα και συμπυκνώματα όπως και επίσης για επεξεργασμένα υλικά είναι τεράστια για τον πλούτο, ακόμα και για την επιβίωση, των Ευρωπαϊκών Βιομηχανιών και των συναφών θέσεων εργασίας και οικονομιών τους. Περίπου 30 εκατ θέσεις εργασίας σχετίζονται άμεσα με την πρόσβαση σε πρώτες ύλες.

Ο δεύτερος τομέας για τον οποίο έχουν σημασία τα κρίσιμα μέταλλα είναι η μοντέρνα τεχνολογία. Η τεχνολογική εξέλιξη και η ποιότητα ζωής εξαρτώνται από την πρόσβαση σε έναν μεγάλο αριθμό πρωτογενών στοιχείων. Για παράδειγμα, ένα κινητό smartphone μπορεί να περιέχει 50 διαφορετικά είδη μετάλλων όλα τα οποία συνεισφέρουν στο μικρό τους μέγεθος, το μικρό τους βάρος και την λειτουργικότητά τους.

Ο τρίτος τομέας για τον οποίο έχουν σημασία τα κρίσιμα μέταλλα, όπως θεωρεί η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, είναι το περιβάλλον. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, υπάρχει χρήση των κρίσιμων μετάλλων στην πράσινη τεχνολογία. Τα μέταλλα αυτά είναι αναντικατάστατα σε ηλιακούς συλλέκτες, ανεμογεννήτριες, ηλεκτρικά οχήματα και ενεργειακά αποδοτικούς φωτισμούς (Hein et al, 2013).

5. Κατάλογος Κρίσιμων-Στρατηγικών μετάλλων

Σε αυτή την ενότητα, θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα κρίσιμα μέταλλα δηλαδή πρώτες ύλες με περιορισμένη προσφορά αν και μεγάλης οικονομικής σημασίας, όπως χαρακτηρίστηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή.

5.1 Κατάλογος 2011

Στην ανακοίνωση για τις κρίσιμες πρώτες ύλες η Ευρωπαϊκή επιτροπή δημοσίευσε επίσημα έναν κατάλογο 14 πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας για την οικονομία. Δήλωσε επίσης ότι θα παρακολουθεί συνεχώς την κατάσταση για να προσδιορίζει τις δράσεις προτεραιότητας και επίσης θέλει να εξετάζει λεπτομερώς και να επικαιροποιεί τον κατάλογο τουλάχιστον κάθε 3 χρόνια. Οπότε ο επόμενος αναθεωρημένος κατάλογος δημοσιεύεται το 2014 και ο αμέσως επόμενος το 2017 κλπ. Τέλος, όσον αφορά την προσφορά, υπάρχει μεγάλος κίνδυνος όπου οφείλεται στο γεγονός ότι μεγάλο ποσοστό παραγωγής προέρχεται από μόνο λίγες χώρες όπως Κίνα, Βραζιλία, Ρωσία κλπ και λόγω χαμηλού ποσοστού ανακύκλωσης και αντικατάστασης από άλλα στοιχεία-μέταλλα. Οι 14 αυτές πρώτες ύλες κρίσιμης σημασίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα με κάποιες επιπρόσθετες πληροφορίες, όσον αφορά τους παραγωγούς, τις κύριες πηγές εισαγωγών στην ΕΕ, την αποκαταστασιμότητα, το ποσοστό ανακύκλωσης και εξάρτησης από εισαγωγές.

Πίνακας 1: Συγκέντρωση της παραγωγής πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας και ποσοστά ανακύκλωσης και υποκατάστασης για το 2011 (European-Commission, 2011)

Πρώτες ύλες	Κύριοι Παραγωγοί (2008,2009)	Κύριες πηγές εισαγωγών στην ΕΕ (2006,2007)	Ποσοστό εξάρτησης από εισαγωγές	Υποκαταστασιμότητα	Ποσοστό ανακύκλωσης
Αντιμόνιο	Κίνα 91% Βολιβία 2% Ρωσία 2% Νότιος Αφρική 2%	Βολιβία 77% Κίνα 15% Περού 6%	100%	0,64	11%
Βηρύλλιο	ΗΠΑ 85% Κίνα 14% Μοζαμβίκη 1%	ΗΠΑ (*) Καναδάς (*) Κίνα (*) Βραζιλία (*)	100%		
Κοβάλτιο	Λ.Δ. Κονγκό 41% Καναδάς 11% Ζάμπια 9%	Λ.Δ. Κονγκό 71% Ρωσία 19% Τανζανία 5%	100%	0,9	16%

Πρώτες ύλες	Κύριοι Παραγωγοί (2008,2009)	Κύριες πηγές εισαγωγών στην ΕΕ (2006,2007)	Ποσοστό εξάρτησης από εισαγωγές	Υποκαταστασιμότητα	Ποσοστό ανακύκλωσης
Αργυραδάμας	Κίνα 59% Μεξικό 18% Μογγολία 6%	Κίνα 27% Νότιος Αφρική 25% Μεξικό 24%	69%	0,9	0%
Γάλλιο	Δ/Υ Στοιχεία	ΗΠΑ, Ρωσία (*)	(*)	0,74	0%
Γερμάνιο	Κίνα 72% Ρωσία 4% ΗΠΑ 3%	Κίνα 72% ΗΠΑ 19% Χονγκ Κονγκ 7%	100%	0,8	0%
Γραφίτης	Κίνα 72% Ινδία 13% Βραζιλία 7%	Κίνα 75% Βραζιλία 8% Μαδαγασκάρη 3% Καναδάς 3%	95%	0,5	0% Δ/Υ Στοιχεία
Ίνδιο	Κίνα 58% Ιαπωνία 11% Κορέα 9% Καναδάς 9%	Κίνα 81% Χονγκ Κονγκ 4% ΗΠΑ 4% Σιγκαπούρη 4%	100%	0,9	0,3%
Μαγνήσιο	Κίνα 56% Τουρκία 12% Ρωσία 7%	Κίνα 82% Ισραήλ 9% Νορβηγία 3% Ρωσία 3%	100%	0,82	14%
Νιόβιο	Βραζιλία 92% Καναδάς 7%	Βραζιλία 84% Καναδάς 16%	100%	0,7	11%
Μέταλλα ομάδας Λευκόχρυσου	Νότιος Αφρική 79% Ρωσία 11% Ζιμπάμπουε 3%	Νότιος Αφρική 60% Ρωσία 32% Νορβηγία 4%	100%	0,75	35%
Σπάνιες γαίες	Κίνα 97% Ινδία 2% Βραζιλία 1%	Κίνα 90% Ρωσία 9% Καζακστάν 1%	100%	0,87	1%
Ταντάλιο	Αυστραλία 48% Βραζιλία 16% Ρουάντα 9% Λ.Δ. Κονγκό 9%	Κίνα 46% Ιαπωνία 40% Καζακστάν 14%	100%	0,4	4%
Βολφράμιο	Κίνα 78% Ρωσία 5% Καναδάς 4%	Ρωσία 76% Βολιβία 7% Ρουάντα 13%	73%	0,77	37%

(*) Υπόκειται σε έντονες διακυμάνσεις

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι από τα 14 κρίσιμα μέταλλα μόνο ο Αργυραδάμας, ο Γραφίτης, το Βολφράμιο και ίσως το Γάλλιο δεν εξαρτώνται πλήρως από εισαγωγές γεγονός που επιβεβαιώνει την πλήρη εξάρτηση από χώρες

εκτός ΕΕ, που είναι κιόλας ελάχιστες, για την παραγωγή των μετάλλων αυτών. Στις επόμενες υποενότητες, θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα 14 κρίσιμα μέταλλα και θα αναλυθούν η παραγωγή τους, οι χρήσεις, οι εφαρμογές και το κόστος τους.

5.1.1 Αντιμόνιο

5.1.1.1 Γενικά στοιχεία

Το αντιμόνιο (Sb), με ατομικό αριθμό 51 είναι ένα μεταλλοειδές που ανήκει στην τέταρτη σειρά της ομάδας 15Α στον περιοδικό πίνακα μεταξύ αρσενικού και βισμούθιου. Έχει τέσσερις καταστάσεις οξειδωσης: (-3), (0), (+3), (+5) και δύο σταθερά ισότοπα ατομικών βαρών 121 (57%) και 123 (43%). Το αντιμόνιο στην στοιχειακή του μορφή είναι ένα ασημένιο λευκό, εύθραυστο, εύτηκτο, κρυσταλλικό στερεό που παρουσιάζει κακές ιδιότητες ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας και μπορεί να εξαχνωθεί με θέρμανση. Επίσης προσβάλλεται από οξειδωτικά οξέα και αλογόνα (CRC, 1989). Το μεταλλικό αντιμόνιο είναι αδιάλυτο και αδρανές σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά μπορεί να καεί όταν θερμαίνεται σχηματίζοντας λευκούς καπνούς Sb_2O_3 . Επιπλέον, οι ενώσεις του αντιμονίου είναι διαλυτές σε πολύ ισχυρά όξινα και βασικά διαλύματα. Σε ουδέτερες συνθήκες, το κυρίαρχο είδος είναι το $Sb(OH)_6$ για πεντασθενείς μορφές και το $Sb(OH)_3$ για τρισθενή μορφή. Το αντιμόνιο δεν είναι άμεσα μετατρέψιμο μεταξύ των δύο κατιονικών μορφών του υπό ουδέτερες συνθήκες. Επιπλέον, το αντιμόνιο βρίσκεται γεωχημικά στο ορυκτό στιβνίτη, Sb_2S_3 . Η ουσία έχει χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα ως καλλυντικό για να σκουραίνει τα φρύδια (Orisakwe, 2012).



Εικόνα 2: Αντιμόνιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

Το αντιμόνιο και οι ενώσεις του είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της Γης. Παρόλα αυτά, είναι γνωστό ότι το Sb είναι ένα δυνητικά τοξικό ιχνοστοιχείο το οποίο μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στον άνθρωπο και στο περιβάλλον και δεν έχει γνωστές φυσιολογικές λειτουργίες. Όπως και άλλα ιχνοστοιχεία, το Sb ταξιδεύει μέσω της ατμόσφαιρας ως μέρος των παγκόσμιων βιογεωχημικών διεργασιών της (Smichowski & Gomez, 2015).

5.1.1.2 Παραγωγή

Η Κίνα αντιπροσωπεύει το 87% της παγκόσμιας παραγωγής του μετάλλου αυτού την τελευταία δεκαετία. Αποτελεί τον μεγαλύτερο παραγωγός μεταλλικού αντιμονίου με το 78% να εξορύσσεται σε αυτή τη χώρα ακολουθούμενο από 4% στη Ρωσία, 4% στο Τατζικιστάν και 11% στο Βιετνάμ. Μικρή κυρίως ποσότητα αντιμονίου εξάγεται σε χώρες όπως η Βολιβία, Κιργιζιστάν και η Νότια Αφρική. Οι ποσότητες αντιμονίου εξορύσσονται ως υποπροϊόν του ραφινάρισματος χρυσού και βασικών μετάλλων στην Αυστραλία, το Περου, το Μεξικό, τον Καναδά και τις ΗΠΑ. Επί του παρόντος δεν υπάρχει πρωτογενής εξόρυξη συμπυκνωμάτων αντιμονίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Ωστόσο στην Ευρώπη 6 χώρες είναι γνωστό ότι διαθέτουν πόρους αντιμονίου, όπως η Γαλλία, Γερμανία, Σουηδία, Φιλανδία, Σλοβενία και η Ελλάδα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Όσον αφορά την χώρα μας κοιτάσματα αντιμονίου υπάρχουν στον Λαχανά όπου το κοίτασμα Sb είναι υδροθερμικής προέλευσης και το μέταλλευμα απαντά μέσα σε χαλαζιακές φλέβες που διασχίζουν σχιστόλιθους και γνεύσιους. Τέλος, υπάρχουν και τα κοιτάσματα Χίου όπου είναι και αυτά υδροθερμικής προέλευσης (φλέβες με χαλαζία και αντιμονίτη) (Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, 2005).

Όσον αφορά τη διαδικασία παραγωγής, το μεγαλύτερο ποσοστό εξορύσσεται ως σουλφίδιο. Το μικρότερο ποσοστό αυτών των ορυκτών που περιέχουν 5-25% αντιμόνιο εξαερώνεται σε τριοξειδίο του αντιμονίου, 25-40% των ορυκτών λιώνονται σε υψικάμινο και το 45-60% υποβάλλονται σε επεξεργασία με υγροποίηση ή καθίζηση σιδήρου. Οι προαναφερθέντες τρόποι αποτελούν την πυρομεταλλουργική μέθοδο ανάκτησης του αντιμονίου. Υπάρχουν επίσης και οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν για απλά υλικά αντιμονίου έως και σύνθετα ορυκτά που περιέχουν οποιοδήποτε αριθμό μετάλλων. Αυτές οι μέθοδοι αποτελούνται από έκπλυση 2 σταδίων ακολουθούμενη από ηλεκτροαπόθεση (Anderson, 2019).

5.1.1.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Οι ενώσεις του αντιμονίου είναι γνωστές από την αρχαιότητα που κονιοποιούνταν για χρήση ως φάρμακα και καλλυντικά. Η κύρια χρήση αντιμονίου είναι ως πρόσθετο τριοξειδίου στην βιομηχανία χημικών και πλαστικών ως επιβραδυντικό καύσης, η χρήση του οποίου καθοδηγείται από πρότυπα υγείας και ασφάλειας. Το Sb_2O_3 χρησιμοποιείται επίσης ως μέσο πληρώσεως για διάφορα προϊόντα από καουτσούκ, κεραμικά και ίνες και ως χρωστική ουσία σε χρώματα λαδιού. Ακόμη, το αντιμόνιο χρησιμοποιείται στην ηλεκτρονική βιομηχανία και στην κατασκευή ημιαγωγών όπως ανιχνευτές υπερύθρων και δίοδους (Anderson, 2019).

Το αντιμόνιο σχηματίζει ένα πολύ χρήσιμο κράμα με τον μόλυβδο, ο οποίος αυξάνει την σκληρότητά του και την μηχανική δύναμή του. Για τις περισσότερες εφαρμογές που περιέχουν μόλυβδο, χρησιμοποιούνται διάφορες ποσότητες αντιμονίου ως μέταλλο κράματος. Στις μπαταρίες μολύβδου-οξέων, αυτή η προσθήκη βελτιώνει τα χαρακτηριστικά φόρτισης και μειώνει την παραγωγή ανεπιθύμητου υδρογόνου κατά την φόρτιση. Επίσης, βρίσκεται σε κράμα και με άλλα μέταλλα με τις σημαντικότερες χρήσεις να είναι το μέταλλο τύπου (σε πιεστήρια εκτύπωσης), τα πυρομαχικά και το καλώδιο επένδυσης (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).



Εικόνα 3: Μπαταρίες μολύβδου-οξέων με προσθήκη αντιμονίου

Επιπλέον, τρεις άλλες εφαρμογές αποτελούν σχεδόν όλη την υπόλοιπη κατανάλωση αντιμονίου. Μια από αυτές τις εφαρμογές είναι ως σταθεροποιητής και καταλύτης για την παραγωγή τετραφθαλικού πολυαιθυλενίου (Anderson, 2019). Μια άλλη εφαρμογή είναι η χρήση του ως συντελεστή καθαρισμού και αφαίρεσης

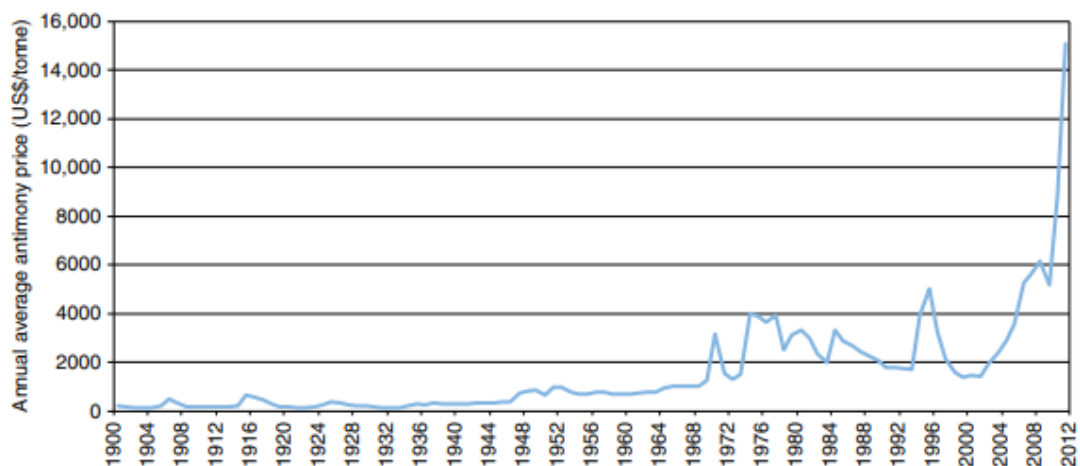
μικροσκοπικών φυσαλίδων από το γυαλί, κυρίως για τηλεοπτικές οθόνες. Η τρίτη κυριότερη εφαρμογή είναι η χρήση του ως βαφή (Emsley, 2011).

Η αντιγλυκόλη αιθυλενίου χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την πολυσυμπύκνωση πολυεστέρα. Το οξικό αντιμόνιο βελτιώνει τον χρόνο πολυσυμπύκνωσης ειδικά σε συνεχείς διαδικασίες και μειώνει σε σημαντικό βαθμό το επίπεδο ακαθαρσιών σε PET ρητίνη (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Ωστόσο, υπάρχουν μερικές βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές για το αντιμόνιο. Οργανικές ενώσεις αντιμονίου, όπως αντιπρωτοζωικά φάρμακα, χρησιμοποιούνται στη θεραπεία ορισμένων παρασιτικών ασθενειών (Anderson, 2019).

5.1.1.4 Κόστος

Υπήρξε σημαντική αστάθεια όσον αφορά την τιμή του αντιμονίου τα τελευταία 40 χρόνια. Στο διάγραμμα 3, απεικονίζεται η μεταβολή της τιμής του μετάλλου αυτού με το πέρασμα του χρόνου, από το 1900 έως το 2011. Γίνεται αντιληπτό ότι, η τιμή κινούταν σε χαμηλά επίπεδα μέχρι το 1970, όπου αυξήθηκε λόγω αύξησης παραγωγής των πλαστικών. Από το 2004 και μετά υπάρχει μία σταδιακή αύξηση της τιμής μέχρι το 2011, με εξαίρεση το 2009 που σημειώθηκε μείωση λόγω της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης (Gunn G. , 2014). Η κορυφή των τιμών του 2011 συνέβη ως απάντηση στο κλείσιμο των ορυχείων της Κίνας και στην εισαγωγή Κινέζικων ποσοστών εξαγωγής (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).



Διάγραμμα 3: Ετήσιες μέσες τιμές αντιμονίου μεταξύ 1900 και 2011 (Gunn G. , 2014)

Τα τελευταία 5 χρόνια οι τιμές μειώνονται από την κορυφή του 2011 στους 7000 \$/τόνο το 2015. Οι τιμές του αντιμονίου έχουν γενικά μειωθεί από το 2011 λόγω της μείωσης παγκόσμιας κατανάλωσης. Αυτό οφείλεται στην αντικατάσταση του αντιμονίου από άλλα μέταλλα-στοιχεία όπου η οικονομική απόδοση θα οδηγούσε στην επιλογή του υλικού, μετά την διακοπή του εφοδιασμού του και την σχετική αύξηση των τιμών (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.2 Βηρύλλιο

5.1.2.1 Γενικά στοιχεία

Το βηρύλλιο (Be) είναι το τέταρτο χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα. Είναι ένα μεταλλικό στοιχείο που εμφανίζεται κυρίως σε βράχους, χώμα και σε μορφή ηφαιστειακής σκόνης. Είναι πολύ ελαφρύ και άκαμπτο, με πυκνότητα 30% χαμηλότερη από το αλουμίνιο και ακαμψία 3 φορές μεγαλύτερη από αυτήν του τιτανίου. Η χρόνια έκθεση στο βηρύλλιο οδηγεί σε μια χρόνια κοκκιωματώδη ασθένεια όπου ονομάζεται σαρκοείδωση, η οποία δεν διακρίνεται από την ιδιοπαθή πνευμονική νόσο. Οι εργαζόμενοι παρουσιάζουν μια ύπουλη εμφάνιση βήχα και δύσπνοια. Εκτός από τα συμπτώματα, η διάγνωση γίνεται με κατάλληλες ακτινογραφίες αλλά και μέσω της εργαστηριακής επίδειξης ανοσολογικής απάντησης στο αίμα ή βρογχοκυψελιδική πλύση (πλύση από πνεύμονα) (Gulati & Cullen, 2008).

Το βηρύλλιο σχηματίζει ενώσεις με ομοιοπολικούς δεσμούς. Ακόμη και το πιο ηλεκτροαρνητικό στοιχείο το φθόριο, σχηματίζει δεσμούς με βηρύλλιο ουσιαστικού ομοιοπολικού χαρακτήρα (ως BeF_2). Οι σημαντικότερες εμπορικές πηγές βηρύλλιου προέρχονται από την εξόρυξη φυσικών ορυκτών αποθέσεων βηρυλλίου ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) και μπεντρατίτη ($\text{Be}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2$). Τέλος, η ακουαμαρίνα και το σμαράγδι είναι πολύτιμες μορφές του βηρυλλίου ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) (Ellen & Costa, 2010).

Απορροφάται κυρίως από τον σκελετό και απελευθερώνεται μέσω των ούρων. Η κύρια έκθεση στο βηρύλλιο στους ανθρώπους είναι μέσω της βιομηχανίας επεξεργασίας του όπου η εισπνοή σκόνης μπορεί να προκαλέσει ασθένεια των πνευμόνων και η χρόνια έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε κοκκιώματα και μερικούς τύπους καρκίνου (Edmunds, 2011).

Παρά την εξαιρετικά τοξική φύση του βηρυλλίου, αυτό το μέταλλο παρουσιάζει σαφή πλεονεκτήματα, όπως το δεύτερο ελαφρύτερο μέταλλο. Για αυτόν και άλλους

λόγους, πολλές τεχνικές συσκευές βασίζονται σε παράγωγα βηρυλλίου (Montero-Campillo et al, 2019).



Εικόνα 4: Βηρύλλιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.2.2 Παραγωγή

Το βηρύλλιο εξορύσσεται από το ορυκτό βήρυλλο, το οποίο είτε συντήκεται χρησιμοποιώντας έναν παράγοντα εκχύλισης είτε λιώνει σε ένα διαλυτό μείγμα. Η πρώτη διαδικασία περιλαμβάνει ανάμειξη της βήρυλλου με σκόνη φθοριδίου πυριτικών αλάτων νατρίου ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$) και σόδα στους 770°C για να σχηματιστεί το υδροξείδιο του βηρυλλίου. Η εξόρυξη του βηρυλλίου με τη μέθοδο τήξης περιλαμβάνει την άλεση της βηρύλλου σε σκόνη στους 1650°C . Το τήγμα ψύχεται γρήγορα με νερό και μετά ξαναθερμαίνεται στους 300°C με θειικό οξύ. Με τη προσθήκη αμμωνίας απομονώνεται το υδροξείδιο βηρυλλίου (Gruyter, 1994).

Το υδροξείδιο του βηρυλλίου και στις δύο μεθόδους μετατρέπεται σε φθοριούχο ή χλωριούχο βηρύλλιο. Το φθοριούχο βηρύλλιο θερμαίνεται στους 900°C με τύπους μαγνησίου από όπου ξεχωρίζεται το βηρύλλιο και στη συνέχεια με περαιτέρω θέρμανση στους 1300°C δημιουργείται το συμπαγές μέταλλο. Το βηρύλλιο εξάγεται από το χλωριούχο βηρύλλιο με ηλεκτρόλυσή του (Gruyter, 1994).

Οι παγκόσμιοι παραγωγοί του μετάλλου αυτού, βρίσκονται στις ΗΠΑ, το Καζακστάν, την Ιαπωνία και την Κίνα και πουθενά στην Ευρώπη. Το μεγαλύτερο μέρος της επεξεργασίας του βηρυλλίου και του $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ είναι στις ΗΠΑ (90%) με το υπόλοιπο να βρίσκεται στην Κίνα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Η παραγωγή του Be στη Ρωσία σταμάτησε το 1997, και σχεδιάζεται να συνεχιστεί κάπου στο 2020 (Kezina, 2015).

5.1.2.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το βηρύλλιο είναι ένα κρίσιμο υλικό που βρίσκεται στη φύση, το οποίο χρησιμοποιείται σε διάφορους ιδιαίτερα καινοτόμους κλάδους της βιομηχανίας. Πρώτον, στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, χρησιμοποιείται σε αερόσακους αυτοκινήτων και ηλεκτρονικά συστήματα πέδησης. Επίσης, στον τομέα της αεροδιαστημικής, χρησιμοποιείται κυρίως για κατασκευή ασπίδων θερμότητας που προστατεύουν τους αστροναύτες και τα τηλεσκόπια που βρίσκονται σε τροχιά (Πρωτοπαπαδάκης, 2015).

Το μέταλλο του βηρυλλίου είναι εξαιρετικά διαφανές στις ακτίνες Χ, καθιστώντας το απαραίτητο για τα ιατρικά συστήματα X-Ray και αξονικού τομογράφου (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Ακόμη, χρησιμοποιείται για την κατασκευή του εξοπλισμού τηλεπικοινωνιακών υποδομών όπως οι υπολογιστές και τα κινητά τηλέφωνα, βοηθώντας έτσι τους ανθρώπους ανά τον κόσμο να έρχονται σε επαφή. Χρησιμοποιείται επίσης σε δορυφόρους για την πρόγνωση του καιρού, σε συστήματα ανίχνευσης χημικών και σε συστήματα πυρόσβεσης και διάσωσης, σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης (Πρωτοπαπαδάκης, 2015).

Ακόμη, το βηρύλλιο χρησιμοποιείται ως σκληρυντής σε ορισμένα κράματα όπως το κράμα χαλκού-βηρυλλίου. Αυτό το κράμα με λιγότερο από 2% βηρύλλιο είναι τόσο ισχυρό όσο ο χάλυβας, ένας πολύ καλός αγωγός ηλεκτρισμού και θερμότητας, μη μαγνητικός και μη σπινθηρωμένος. Αντέχει την παραμόρφωση με την πάροδο του χρόνου σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι χρησιμοποιείται για την κατασκευή εξαιρετικά αξιόπιστων αγωγίμων ελατηρίων, όπως είναι οι ακροδέκτες σύνδεσης. Το βηρύλλιο είναι επίσης απαραίτητο για την παραγωγή κραμάτων μαγνησίου και αλουμινίου (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.1.4 Κόστος

Η τιμή του Βηρυλλίου εξαρτάται από τη μορφή στην οποία βρίσκεται (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Πιο συγκεκριμένα, η τιμή του διαμορφώνεται:

- Από 300€/kg έως 1500€/kg, ως πλήρως επεξεργασμένο αεροδιαστημικό συστατικό καθαρού βηρυλλίου

- Από 200€/kg έως 500€/kg, ως κράμα αλουμινίου με 39% βηρύλλιο για αεροδιαστημικές εφαρμογές
- Από 20€/kg έως 50€/kg, ως κράμα χαλκού με 2% βηρύλλιο
- Από 12€/kg έως 20€/kg, ως κράμα χαλκού με 0.3% βηρύλλιο σε ταινιακή μορφή

Η ετήσια κατανάλωση βηρυλλίου αναμένεται να αυξηθεί από περίπου 300 που ήταν το 2014 σε 425 MT / έτος έως το 2020 και σε > 450 MT / έτος έως το 2030, οδηγούμενη από εφαρμογές όπως ο Διεθνής Θερμοπυρηνικός Πειραματικός Αντιδραστήρας (ITER) που βρίσκεται στο Cadarache της Γαλλίας και προσφέρει την ευκαιρία να παρέχει βιώσιμη ενέργεια (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).



Εικόνα 5: Χρήση του βηρυλλίου στον τομέα της αεροδιαστημικής (αριστερά) και της ιατρικής (δεξιά) (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.3 Κοβάλτιο

5.1.3.1 Γενικά στοιχεία

Το κοβάλτιο (Co) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 27 και ανήκει στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Είναι σιδηρομαγνητικό υλικό και δεν το συναντά κανείς ελεύθερο στη φύση αλλά υπό την μορφή ουρκτών. Στις πέτρες μπορεί να βρεθεί ποσότητα κοβαλτίου μέσης συγκέντρωσης 110 ppm, ενώ στο νερό της θάλασσας η συγκέντρωση αυτή είναι απειροελάχιστη (10 ppt) (Roberts & Gunn, 2014).

Τα τελευταία χρόνια, η ζήτηση για κοβάλτιο αυξάνεται δραματικά λόγω του κρίσιμου ρόλου του στις τεχνολογίες καθαρής ενέργειας παγκοσμίως. Η Κίνα είναι ένας κορυφαίος καταναλωτής και παραγωγός κοβαλτίου και εν τω μεταξύ είναι μια σπάνια χώρα με πόρους κοβαλτίου. Η αυξανόμενη ζήτηση του κοβαλτίου στην Κίνα μπορεί να επιβάλει σημαντική πίεση στις υπόλοιπες χώρες όσον αφορά τον εφοδιασμό και την ανάπτυξη των πόρων του. Βάσει ανάλυσης σεναρίων, η σωρευτική ζήτηση κοβαλτίου των υπόλοιπων χωρών, αναμένεται να υπερβεί το αποθεματικό βάσης της Κίνας κατά περίπου το 2022 (Chen, Zhang, & Xu, 2019).



Εικόνα 6: Κοβάλτιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.3.2 Παραγωγή

Η παραγωγή του κοβαλτίου από τις πρωτογενείς πηγές του συχνά συνδέεται με εκείνη του χαλκού και του νικελίου. Περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής κοβαλτίου είναι είτε από έκπλυση νικελιούχων λατεριτών είτε από τήξη των ορυκτών σουλφιδίου νικελίου, ενώ το μεγαλύτερο μέρος από τις υπόλοιπες πρωτογενείς πηγές παράγεται από ορυκτά θειούχου χαλκού ή οξειδίου (Roberts & Gunn, 2014).

Η εκτιμώμενη παγκόσμια παραγωγή του κοβαλτίου είναι περίπου 100.000 μετρικοί τόνοι με αποθέματα κοβαλτίου στην Κεντρική Αφρική (50%), Αυστραλία και Ασία (24%), Αμερική (10%), Ρωσία (3%). Η κύρια πηγή του εξευγενισμένου κοβαλτίου είναι σαν υποπροϊόν νικελίου (~50%) και χαλκού (~44%), τα οποία βρίσκονται σε αφθονία, ενώ μια μειονότητα (6%) προέρχεται από πρωτογενή ορυχεία Κοβαλτίου (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.3.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το κοβάλτιο έχει μεταλλουργικές και χημικές εφαρμογές. Όσον αφορά τις πρώτες, η εξαιρετική αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και η αντοχή στη διάβρωση του κοβάλτιου το καθιστούν βασικό στοιχείο κράματος για τους κινητήρες αεριωθούμενων και των ηλεκτροκίνητων στροβίλων (βελτιώνοντας την καύσιμη ικανότητα και μειώνοντας την κατανάλωση καυσίμου), ειδικό χάλυβα υψηλής αντοχής για ιατρικά / επιστημονικά όργανα και κράματα σκληρής επίστρωσης σε λειαντικές εφαρμογές όπως π.χ μπουλντόζες. Άλλες χρήσεις είναι τα ορθοπεδικά εμφυτεύματα ισχίου και γόνατος, κοσμήματα για λεπτομερή χύτευση, ως συνδετικός παράγοντας για εργαλεία κοπής και διάτρησης από σκληρό μέταλλο (βολφράμιο και διαμάντι) ή σε μόνιμους μαγνήτες για συστήματα πέδησης ABS σε αυτοκίνητα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

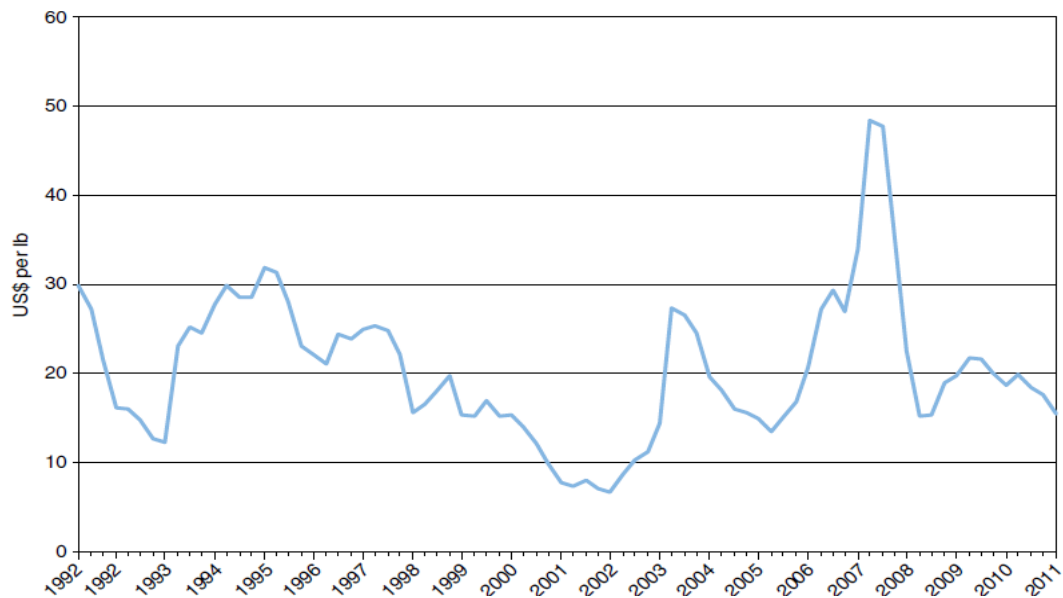
Οι χημικές εφαρμογές περιλαμβάνουν επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για ηλεκτρικά/υβριδικά αυτοκίνητα και σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Επίσης χρησιμοποιείται ως καταλύτης για τη μείωση της κατανάλωσης της ενέργειας και την αύξηση της παραγωγικότητας των βιομηχανικών διεργασιών και για την παραγωγή καυσίμων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και συνθετικών ινών όπως για παράδειγμα οι κυψέλες καυσίμων για την μεταφορά και την παραγωγή ενέργειας, οι ειδικοί αντιδραστήρες που αυξάνουν την απόδοση και την εκλεκτικότητα. Ακόμη, χρησιμοποιείται ως βασικό θρεπτικό συστατικό στις ζωοτροφές και στις βιοτεχνολογικές διεργασίες για τη διάγνωση των ασθενειών και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Άλλες χρήσεις είναι οι χρωστικές ουσίες (το γνωστό «μπλε του κοβαλτίου»), οι ημιαγωγοί και άλλα ηλεκτρονικά εξαρτήματα, οι εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας όπως οι ηλιακοί συλλέκτες, οι κυψέλες καυσίμου και οι ανεμογεννήτριες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).



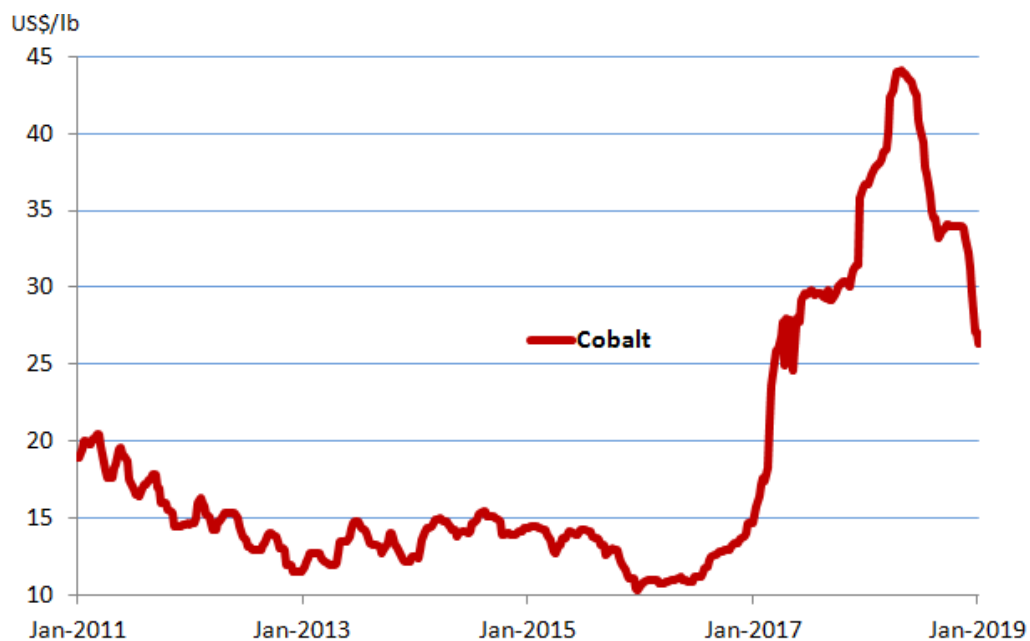
Εικόνα 7: Χρήση του κοβαλτίου στα φαρμακευτικά προϊόντα (αριστερά) και τις ανεμογεννήτριες (δεξιά) (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.3.4 Κόστος

Η τιμή του κοβαλτίου συνδέεται με την προσφορά, τη ζήτηση και το κυρίαρχο πολιτικό περιβάλλον του βασικού παραγωγού, δηλαδή της Λαϊκής Δημοκρατίας του Κονγκό (Roberts & Gunn, 2014). Στα επόμενα δύο διαγράμματα παρατηρείται η μεταβολή της τιμής του μετάλλου αυτού από το 1990 μέχρι το 2019.



Διάγραμμα 4: Μεταβολή της τιμής του κοβαλτίου από το 1992 έως το 2011 (Roberts & Gunn, 2014)



Διάγραμμα 5: Μεταβολή της τιμής του κοβαλτίου από το 2011 έως το 2019 (Cobalt Price Forecasts, 2019)

5.1.4 Φθορίτης (Αργυραδάμας)

5.1.4.1 Γενικά στοιχεία

Ο αργυραδάμας είναι η εμπορική ονομασία του φυσικώς απαντώμενου ορυκτού φθορίτη, που αποτελείται από ασβέστιο και φθόριο (CaF_2). Είναι η κυρίαρχη εμπορική πηγή για το χημικό στοιχείο φθόριο, το οποίο είναι ένα μη μεταλλικό στοιχείο και το ελαφρύτερο από τα αλογόνα και επομένως σε μεγάλο βαθμό αναντικατάστατο στη χρήση του (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και σχηματίζει εξαεδρικούς ή οκταεδρικούς κρυστάλλους. Αν και το χρώμα δεν αποτελεί αξιόπιστη ιδιότητα για την ταυτοποίησή του, η χαρακτηριστική μοβ, πράσινη και κίτρινη ημιδιαφανής έως διαφανής εμφάνισή του είναι μία άμεση οπτική ένδειξη για το ορυκτό (King, 2019).



Εικόνα 8: Φθορίτης (Αργυραδάμας) (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.4.2 Παραγωγή

Η εξόρυξη του φθορίτη γίνεται με υπόγειες μεθόδους αλλά και μεθόδους ανοικτών εκσκαφών. Η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιείται σε περιοχές όπου τα κοιτάσματα εκτείνονται στην επιφάνεια ή συμβαίνουν σε ρηχά βάθη έως 100 μέτρα. Τα ορυκτά του φθορίτη συνήθως θρυμματίζονται, πλένονται και κοσκινίζονται πριν την περαιτέρω επεξεργασία τους που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή εμπορικών προϊόντων. Τα εργοστάσια που πραγματοποιούν αυτή τη διεργασία χρησιμοποιούν έναν συνδυασμό βαρύτητας και επίπλευσης αφρού (Bide et al, 2011).

Η παγκόσμια παραγωγή αργυραδάμαντα εκτιμάται στα 5.7Mt - 6.0Mt ετησίως. Περισσότερο από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής λαμβάνει χώρα στην Κίνα. Οι άλλες κύριες χώρες παραγωγής του φθορίτη είναι το Μεξικό η Μογγολία και η Νότιος Αφρική. Οι κύριες χώρες/επικράτειες που καταναλώνουν τον φθορίτη είναι η Κίνα, η Βόρειος Αμερική, η Ευρώπη, το Μεξικό και η Ρωσία (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.4.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Ο αργυραδάμαντας εμφανίζεται σε δύο κύριες εμπορικές μορφές την μεταλλουργική (60-96% CaF_2) και την όξινη (+97% CaF_2). Η πρώτη μορφή αντιπροσωπεύει περίπου το 35-40% της συνολικής παραγωγής αργυραδάμαντα με τις κυριότερες εφαρμογές να είναι (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020):

- Παραγωγή χάλυβα: Χρησιμοποιείται για τη μείωση της θερμοκρασίας τήξης και την αύξηση της χημικής αντιδραστικότητας για την απορρόφηση και την απομάκρυνση του θείου, του φωσφόρου, του άνθρακα και άλλων ακαθαρσιών στη σκωρία.
- Τσιμέντο: Χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση της διαδικασίας της πύρωσης και επιτρέπει στον κλίβανο να λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η όξινη μορφή του φθορίτη αντιπροσωπεύει περίπου το 60-65% της συνολικής παραγωγής αργυραδάμαντα, με τις κυριότερες εφαρμογές να είναι (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020):

- Παραγωγή αλουμινίου: Χρησιμοποιείται για την παραγωγή φθοριούχου αργιλίου (AlF_3), η οποία δρα ως ροή για τη μείωση της θερμοκρασίας του λουτρού στην παραγωγή αλουμινίου.
- Παραγωγή υδροφθορικού οξέος (HF): Πρόκειται για την κύρια πηγή όλων των φθοροχημικών (ο μεγαλύτερος καταναλωτής αργυραδάμαντα), καθώς ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών περιλαμβάνει φθοριοάνθρακες (π.χ. ψυκτικά αέρια, προωθητικά, κλπ), ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, μπαταρίες λιθίου, φαρμακευτικά, πολυμερή και αγροχημικά προϊόντα και πετροχημικούς καταλύτες.

5.1.4.4 Κόστος

Από την παγκόσμια οικονομική κρίση το 2009, σημειώθηκε συρρίκνωση της ζήτησης του μετάλλου, λόγω του συνδυασμού της περιβαλλοντικής νομοθεσίας και της ζήτησης. Οι τιμές των φθοριούχων αλάτων ακολούθησαν μια τέτοια τάση. Το φθοριούχο άλας κατηγορίας οξέος είχε ιστορικά την υψηλότερη τιμή, ωστόσο το χάσμα τιμών μεταξύ αυτού και του μεταλλουργικού βαθμού αργυραδάμαντα έχει μειωθεί πρόσφατα. Το 2017 οι τιμές άρχισαν να ανακάμπτουν στην Κίνα με την τιμή εξαγωγής που δημοσιεύεται σήμερα να είναι 400-420 δολάρια ανά τόνο. Η ισοδύναμη τιμή που παραδόθηκε στην Ευρώπη, η οποία δημοσιεύθηκε ως 300-340 δολάρια τόνο, άρχισε να ανακάμπτει μετά την ανάκαμψη της τιμής για την Κίνα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.5 Γάλλιο

5.1.5.1 Γενικά στοιχεία

Το γάλλιο (Ga) είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο με σιλπνή μεταλλική λάμψη. Έχει ατομικό αριθμό 31 και ανήκει στην ομάδα 13 του Περιοδικού Πίνακα. Το γάλλιο δεν συναντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά βρίσκεται σε ορυκτά. Η ύπαρξη του Γαλλίου είχε προβλεφθεί από τον Dimitri Mandeleev το 1871 ως μέρος της εξέλιξης του Περιοδικού Πίνακα, αλλά στην πραγματικότητα ανακαλύφθηκε από τον Paul Emile Lecoq de Boisbaudran το 1875 (Butcher & Brown, 2014).

Το Γάλλιο (Ga) είναι ένα τρισθενές μέταλλο που υπάρχει ως έντονα υδρολυμένο ιόν και σε πολύ μικρή έκταση (<2%) στο θαλασσινό νερό. Το διαλυμένο γάλλιο κυμαίνεται από 2 έως $60 \cdot 10^{-12}$ moles, με τις χαμηλότερες τιμές στα επιφανειακά ύδατα του Βόρειου-Ειρηνικού Ωκεανού και τις υψηλότερες τιμές στα επιφανειακά νερά του Βόρειου Ατλαντικού. Οι κατακόρυφες κατανομές διαλυμένου γαλλίου είναι πολύπλοκες. Τέλος, ο χρόνος παραμονής του διαλυμένου γαλλίου στον βαθύ ωκεανό, που εκτιμάται με τη χρήση μοντέλων κατακόρυφης διάχυσης, κυμαίνεται από 100 έως 750 έτη (Orians & Merrin, 2011).

5.1.5.2 Παραγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, το γάλλιο δεν συναντάται ελεύθερο στη φύση. Ανακτάται όμως σαν υπο-προϊόν από βωξίτη και σφαλερίτη. Η Κίνα, η Γερμανία και το Καζακστάν έχουν την μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής γαλλίου και είναι κιόλας οι μεγαλύτεροι παραγωγοί. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής γίνεται στην Κίνα (περίπου 60%). Ο μοναδικός χώρος παραγωγής στη Γερμανία ανήκει σε εταιρείες που εδρεύουν στον Καναδά. Άλλες χώρες με μικρότερη παραγωγή αυτού του μετάλλου είναι η Ουκρανία, η Ν. Κορέα, η Ρωσία, η Ουγγαρία και η Ιαπωνία. Το 2010 εκτιμήθηκε πως η συνολική ποσότητα παραγωγής ήταν περίπου 209 τόννοι (Butcher & Brown, 2014).



Εικόνα 9: Γάλλιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.5.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το Γάλλιο δεν είναι δημοφιλές μέταλλο γνωστό στο κοινό. Πράγματι, το γάλλιο χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία ημιαγωγών και στον ιατρικό τομέα. Στη βιομηχανία, το γάλλιο λαμβάνεται ως ένα σημαντικό στοιχείο ημιαγωγών λόγω των ανώτερων ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων του σε σύγκριση με τους ημιαγωγούς με βάση το πυρίτιο. Στον ιατρικό τομέα, το ραδιενεργό γάλλιο (^{67}Ga) χρησιμοποιείται στην πυρηνική ιατρική για την ανίχνευση και τον εντοπισμό κακοήθων όγκων (Yu & Liao, 2011).

Το γάλλιο χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή αρσενικούχου γαλλίου που είναι η κύρια χημική ένωση γαλλίου στα ηλεκτρονικά. Το αρσενικούχο γάλλιο

(GaAs) κατέχει μεγάλη κοινωνική αλλά και οικονομική σημασία αφού χρησιμοποιείται για chipsets ραδιοενισχυτών, σε κινητές και δορυφορικές επικοινωνίες, για διόδους λέιζερ σε συστήματα οπτικών ινών, για τις οθόνες LED. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται σε αισθητήρες σε συστήματα αεροηλεκτρονικής, διαστήματος και άμυνας. Το αρσενικούχο γάλλιο χρησιμοποιείται συχνά ως υλικό υποστρώματος για την ανάπτυξη άλλων ημιαγωγών III-V, όπως: αρσενικό, γάλλιο, ίνδιο, αργίλιο και άλλα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Το υγρό γάλλιο χρησιμοποιείται στις πορσελάνες και στις γυάλινες επιφάνειες σχηματίζοντας μια φωτεινή, αντανακλαστική επιφάνεια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή καθρεπτών. Το Γάλλιο σχηματίζει εύκολα κράματα με τα περισσότερα μέταλλα και χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό κραμάτων που έχουν χαμηλό σημείο τήξης (Butcher & Brown, 2014).



Εικόνα 10: Χρήση του γαλλίου σε αισθητήρες στους δορυφόρους

5.1.5.4 Κόστος

Ιστορικά, οι τιμές του Γαλλίου ήταν σταθερές για μεγάλες περιόδους. Αυτή η σταθερότητα διακόπηκε στις αρχές του 2000 όπου η τιμή αυξήθηκε στα 2000\$/kg σαν αποτέλεσμα της προφανούς έλλειψης εφοδιασμού. Αυτό όμως κράτησε πολύ λίγο και η τιμή έπεσε και κινούνταν από 300\$/kg έως 400\$/kg από το 2001 έως το 2006. Από το 2007, όμως, σημειώθηκαν ασυνήθιστες μεταβολές στο κόστος μέχρι το 2011 που η τιμή έφτασε σχεδόν τα 1000\$/kg (Butcher & Brown, 2014).

Μετά από την άνοδο των τιμών το 2011, υπήρξε μια χαοτική και προοδευτική δεκαπλάσια μείωση για τις τιμές του γαλλίου (150-200\$/kg) μέχρι τις αρχές του 2017, λόγω τεράστιας υπερπροσφοράς από την Κίνα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.6 Γερμάνιο

5.1.6.1 Γενικά στοιχεία

Το γερμάνιο (Ge) είναι ένα εύθραυστο, αργυροειδές ημι-μέταλλο με ατομικό αριθμό 32. Όπως συμβαίνει με πολλά δευτερεύοντα μέταλλα, το γερμάνιο δεν εμφανίζεται στη στοιχειακή του κατάσταση στη φύση, αλλά βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο σε μια ποικιλία ορυκτών και μεταλλευμάτων. Έχουν εντοπιστεί μόνο μερικά ορυκτά του γερμανίου, με κυριότερο το γερμανίτη. Τα ορυκτά του γερμανίου είναι πολύ σπάνια και τέτοια ορυκτά όπως πχ ο γερμανίτης και ο αργυροδίτης, βρίσκονται ιδιαίτερα σε μικρές ποσότητες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Εντοπίστηκε για πρώτη φορά το 1886 από τον Γερμανό Χημικό Clemens Winkler σαν συστατικό του ορυκτού αργυροδίτη (Ag_8GeS_6). Είναι ένα ουσιαστικά μη τοξικό στοιχείο εκτός από κάποιες ενώσεις του. Όταν διαλυθεί στο πόσιμο νερό, το γερμάνιο μπορεί να προκαλέσει χρόνιες ασθένειες (Melcher & Buchholz, 2014).

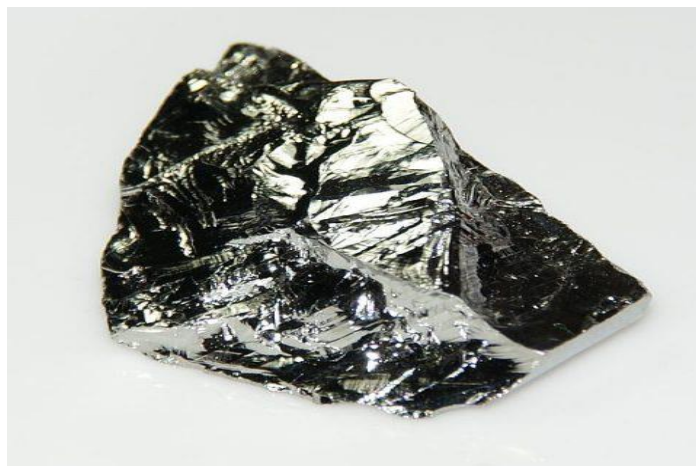
5.1.6.2 Παραγωγή

Σήμερα, το γερμάνιο εξάγεται ως παραπροϊόν της παραγωγής ψευδαργύρου και από την ιπτάμενη τέφρα. Εκτιμάται ότι το 75% της παγκόσμιας παραγωγής γερμανίου προέρχεται από μεταλλεύματα ψευδαργύρου και από το 25% από γαιάνθρακες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος που περιέχει γερμάνιο υποβάλλεται σε απόσταξη υπό μη οξειδωτικές συνθήκες. Το υπόλειμμα, το οποίο περιέχει το γερμάνιο, εκπλένεται με χλωριούχο νερό για να μετατρέψει το γερμάνιο σε τετραχλωριούχο γερμάνιο. Το τετραχλωρίδιο υδρολύεται σε οξείδιο του γερμανίου, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να αναχθεί σε μεταλλικό γερμάνιο. Το ακάθαρμο πολυκρυσταλλικό γερμάνιο στη συνέχεια υποβάλλεται σε καθαρισμό, όπου μια διαδοχή τετηγμένων ζωνών αναγκάζονται να μετακινηθούν κατά μήκος της ράβδου, μεταφέροντας μαζί τις ακαθαρσίες και έτσι συσσωρεύονται στο ένα άκρο. Η αντίσταση της καθαρισμένης ράβδου μπορεί να ελεγχθεί με την πρόσμιξή της με οποιαδήποτε από διάφορες ακαθαρσίες όπως το ίνδιο ή το αντιμόνιο (D'Alroy, 2001).

Ο μεγαλύτερος παγκόσμιος παραγωγός γερμανίου είναι η Κίνα, καθώς είναι υπεύθυνη για το 60% περίπου της συνολικής παραγωγής. Εκτιμάται ότι το 60%

αυτού προέρχεται από μεταλλεύματα ψευδαργύρου και από την ιπτάμενη τέφρα 40%. Η υπόλοιπη παραγωγή γερμάνιου προέρχεται από τον Καναδά, τη Φινλανδία, τη Ρωσία και τις Ηνωμένες Πολιτείες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Η ετήσια παραγωγή εκτιμήθηκε στους 128 τόνους για το 2012 (Melcher & Buchholz, 2014).



Εικόνα 11: Γερμάνιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.6.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το γερμάνιο, βρίσκει εφαρμογή στη μικροηλεκτρονική και την οπτικοηλεκτρονική. Αν και το γερμάνιο αποτέλεσε τη βάση της πρώτης βιομηχανίας συσκευών ημιαγωγών, έχει ουσιαστικά αντικατασταθεί από πυρίτιο σε όλες τις κοινές συσκευές, αλλά εξακολουθεί να βρίσκει κάποιες εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως ανιχνευτές ακτινοβολίας, υψηλής απόδοσης ηλιακές κυψέλες, λόγω των πλεονεκτικών ιδιοτήτων της υψηλής κινητικότητας του φορέα, του μεγάλου συντελεστή απορρόφησης και του ισχυρού κβαντικού περιορισμού (Zhang & Ni, 2016).

Το γερμάνιο παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων και οπών και κατά συνέπεια χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές, οπτικοηλεκτρονικές συσκευές και ανιχνευτές ακτινοβολίας. Τα υλικά με βάση το γερμάνιο είναι επίσης εξαιρετικά χρήσιμα σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, ηλιακούς συλλέκτες, καταλύτες σε αντιδράσεις πολυμερισμού και σε άλλους τομείς (V.Manukyan et al, 2019).

Τόσο το γερμάνιο όσο και το οξείδιο του γερμανίου είναι διαφανή στην υπέρυθη ακτινοβολία και έτσι χρησιμοποιούνται σε υπέρυθρα φασματοσκόπια. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται για την κατασκευή φακών και παραθύρων για

ακτινοβολία IR. Αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως σε στρατιωτικές εφαρμογές όπως συσκευές νυχτερινής όρασης (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.6.4 Κόστος

Η τιμή του γερμάνιου είχε πολλές διακυμάνσεις κατά το πέρασμα του χρόνου. Η πρώτη μεγάλη αύξηση πραγματοποιήθηκε στο 1995 όπου η τιμή διπλασιάστηκε λόγω αυξημένης ζήτησης οπτικών ινών στον τομέα της πληροφορικής. Έφτασε μέχρι τα 1400\$/kg τέλη του 1996 και ακολούθησε μια μεγάλη μείωση μέχρι το 2003 για να ξαναπαρουσιάσει αυξομειωτική τάση μέχρι σήμερα (Melcher & Buchholz, 2014). Σήμερα η τιμή του εκτιμάται στα 1240\$/kg (Garside, 2020).

5.1.7 Γραφίτης

5.1.7.1 Γενικά στοιχεία

Ο γραφίτης (C) είναι μία από τις πιο καθαρές και πιο κρυσταλλικές μορφές άνθρακα και μπορεί να εξορύσσεται ή να παράγεται συνθετικά. Συναντάται σε δύο κρυσταλλικές δομές, την εξαγωνική και την ρομβοεδρική και λόγω αυτών των δομών εμφανίζει τον υψηλό βαθμό ανισοτροπίας που καθορίζει τις ιδιότητές του. Ο γραφίτης παρουσιάζει υψηλή αντοχή και είναι πολύ αδρανής, παρόλο που η αντιδραστικότητά του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και για αυτόν τον λόγο αντιδρά με οξυγόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300-400°C. Στις πιο πολλές περιπτώσεις είναι ένα πολυκρυσταλλικό υλικό που έχει δημιουργηθεί από κρυσταλλικά αδρανή των οποίων η μορφολογία, το μέγεθος και ο προσανατολισμός μπορεί να ποικίλουν από τον έναν γραφίτη στον άλλον (Suárez-Ruiz & Crelling, 2008).

5.1.7.2 Παραγωγή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο γραφίτης μπορεί είτε να εξορύσσεται είτε να παράγεται συνθετικά. Οι σκόνες φυσικού γραφίτη εξορύσσονται και εμφανίζονται σε 3 διαφορετικές μορφές: Σε μορφή φλέβας, σε άμορφη σκόνη (στην πραγματικότητα μικροκρυσταλλική) και σε σκόνη σε νιφάδες. Οι σκόνες συνθετικού γραφίτη είναι

κατασκευασμένα από πρωτογενή άνθρακα (όπως φυσικούς άνθρακες ή πετρελαϊκό κοκ) μέσω της ηλεκτροχημικής διαδικασίας σε υψηλές θερμοκρασίες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Οι σκόνες φυσικού γραφίτη παράγονται κυρίως στην Κίνα, η οποία κατέχει το 70% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής, ακολουθούμενη από τη Λατινική Αμερική με 20%. Η παραγωγή κόνεων φυσικού γραφίτη στην Ευρώπη είναι μικρότερη από 1% (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Η συνολική παραγωγή γραφίτη για το 2019 εκτιμάται στο 1020000 μετρικοί τόνοι (Garside, 2020).



Εικόνα 12: Γραφίτης (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.7.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Συνθετικές και φυσικές σκόνες γραφίτη ανταγωνίζονται σε τελικές εφαρμογές όπως μπαταρίες, βούρτσες άνθρακα, τακάκια φρένων, λιπαντικά, φύλλα, πυρίμαχα και επανασκληρυντικά για χάλυβα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Χρησιμοποιείται επίσης στα μολύβια, στις κυψέλες καυσίμου, στον καθαρισμό του νερού, στις οπτικές ίνες και στη σπιντρονική (Jara et al, 2019).

5.1.7.4 Κόστος

Οι δύο πιο σημαντικές παράμετροι της τιμολόγησης φυσικού γραφίτη είναι η περιεκτικότητα σε άνθρακα και το μέγεθος πλέγματος δηλαδή το πεδίο θεμελιωδών δυνάμεων (θεμελιώδης αλληλεπίδραση ή θεμελιώδεις δυνάμεις όπως είναι η ηλεκτρομαγνητική ή η βαρυτική), που εξαρτώνται από τις φυσικές μορφές γραφίτη. Οι

τιμές πώλησης γραφίτη ποικίλουν πολύ ανάλογα με το επίπεδο καθαρότητας, το μέγεθος σωματιδίων και τις πρόσθετες ιδιότητες των προϊόντων.

Οι τιμές του γραφίτη παρέμειναν σχετικά σταθερές για πολλά χρόνια μέχρι το 2005, μετά ανέβηκαν σταδιακά έως το 2008, πριν μειωθούν το 2009 μετά από την παγκόσμια οικονομική κρίση. Λόγω των τεράστιων χαλυβουργικών αναγκών της Κίνας, οι τιμές του γραφίτη αυξήθηκαν το 2011-2012, αλλά έκτοτε επέστρεψαν στα επίπεδα του 2008 λόγω της πλεονάζουσας παραγωγής και της μειωμένης ζήτησης από τη βιομηχανία χάλυβα. Οι τιμές άμορφου ή μικροκρυσταλλικού γραφίτη είναι πολύ χαμηλότερες. Σήμερα η τιμή γραφίτη κυμαίνεται από 500 ευρώ/τόνο έως 15000 ευρώ/τόνο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.8 Ίνδιο

5.1.8.1 Γενικά στοιχεία

Το ίνδιο (In) ανακαλύφθηκε από δύο Γερμανούς χημικούς, τον Ferdinand Reich και τον Hieronymus Theodor Richter οι οποίοι εξέταζαν ορυκτά ψευδαργύρου σε ορυχεία στο Φράιμπεργκ στη Σαξονία. Το ονόμασαν έτσι λόγω του ινδικού μπλε χρώματος που φαίνεται στο φάσμα του (Schwarz-Schampera, 2014). Είναι ένα πολύ μαλακό και εύπλαστο ασημένιο μέταλλο. Επίσης είναι πολύ άφθονο στα μέταλλα-ξενιστές όπως ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος και ο χαλκός (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Το Ίνδιο (In) είναι ένα τρισθενές μέταλλο που υπάρχει ως $\text{In}(\text{OH})_3$ σε θαλασσινό νερό, με μικρή συμβολή από $\text{In}(\text{OH})_4$ (6%). Το διαλυμένο ίνδιο κυμαίνεται από 0,05 έως 4,7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, με τις χαμηλότερες τιμές στο Βόρειο Ειρηνικό και τις υψηλότερες τιμές στη Μεσόγειο. Τα κατακόρυφα προφίλ διαλυμένου ινδίου στον Ειρηνικό παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις (0,06-0,10 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) οι οποίες είναι σχετικά αμετάβλητες με το βάθος. Στον Ατλαντικό οι συγκεντρώσεις αυξάνονται σταδιακά με βάθος από 0,6 έως 1,7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, ενώ στη Μεσόγειο η συγκέντρωση είναι περίπου 4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ και σχετικά αμετάβλητη με το βάθος. Οι συγκεντρώσεις διαλυμένου ινδίου στο Βόρειο Ατλαντικό είναι 10-20 φορές υψηλότερες από εκείνες του Βορειο-Ειρηνικού. Ο χρόνος παραμονής του διαλυμένου ινδίου στον ωκεανό αναφέρεται ότι είναι παρόμοιος με αυτόν του αλουμινίου, λόγω της ομοιότητας των

διακλαδώσεων μεταξύ τους και της χημικής τους συσσώρευσης (Orians & Merrin, 2011).



Εικόνα 13: Ίνδιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.8.2 Παραγωγή

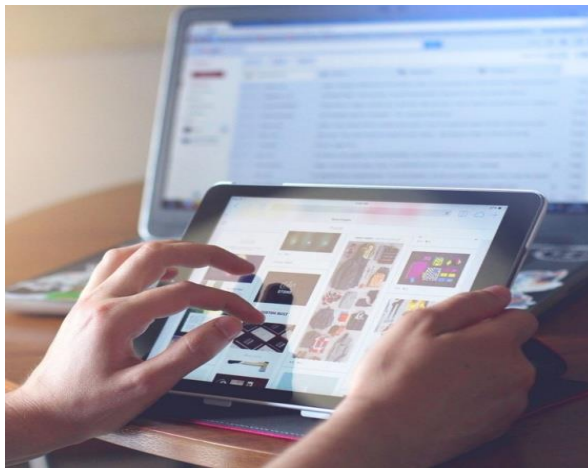
Περίπου το 95% του ινδίου που παράγεται στον κόσμο προέρχεται από την επεξεργασία μεταλλευμάτων ψευδαργύρου. Πιο συγκεκριμένα, εξάγεται από τα υπολείμματα της τήξης των ορυκτών ψευδαργύρου και από την ανακύκλωση σκονών και αερίων που παράγονται κατά αυτή την τήξη. Το άλλο 5% προέρχεται από τα υπολείμματα της επεξεργασίας χαλκού και κασσιτέρου (Schwarz-Schampera, 2014).

Περισσότερο από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής ινδίου παράγεται στην Κίνα (57%), ακολουθούμενη από τη Γαλλία, τη Νότια Κορέα, την Ιαπωνία, τον Καναδά, και τη Νότια Αμερική, όπου η εξόρυξη και η παραγωγή πρωτογενούς ινδίου λαμβάνει χώρα κατά τη παραγωγή μετάλλων-ξενιστών στα διυλιστήρια. Τα τελευταία 3 χρόνια, η Κίνα έχει παράξει περίπου 1.000 MT ετησίως πρωτογενούς ινδίου και έχει αποθηκεύσει πάνω από 3.000 τόνους, χωρίς να επηρεάσει αρνητικά τις παγκόσμιες τιμές ή την προμήθεια συμπεριλαμβανομένης και της Ευρώπης (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Η ΕΕ είναι ουσιαστικά αυτάρκης όσον αφορά αυτό το μέταλλο. Το 2013, περισσότερο πρωτογενές ίνδιο παρήχθη στην Ευρώπη από ό,τι καταναλώθηκε. Το κόστος χρήσης ινδίου είναι χαμηλό και λόγω της προβλεπόμενης έλλειψης, σημαίνει ότι είναι άμεσα διαθέσιμο για τις μελλοντικές εφαρμογές. Η ετήσια αύξηση της ζήτησης πρωτογενούς ινδίου παγκοσμίως είναι σταθερή και σε ορισμένες αγορές προσεγγίζει το μηδέν (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.8.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το Ίνδιο χρησιμοποιείται σε ορισμένες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας λόγω των ευνοϊκών χαρακτηριστικών του, όπως η διαφάνεια, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θερμική ανάκλαση (Lahtela et al, 2019). Χρησιμοποιείται ευρέως ευρέως για την παρασκευή ηλεκτροδίων οξειδίου του κασσιτέρου ινδίου (ITO) για οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD), οθόνες πλάσματος και ηλιακούς συλλέκτες (Dang et al, 2020). Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν κράματα και συγκολλητικά, ηλιακούς συλλέκτες λεπτού υμενίου, υλικά θερμικής διασύνδεσης, δίοδοι εκπομπής φωτός (LED) και διόδους λέιζερ (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).



Εικόνα 14: Εφαρμογή ινδίου σε οθόνες υγρών κρυστάλλων (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.8.4 Κόστος

Η τιμή του Ινδίου ήταν μόνο 65 δολάρια ΗΠΑ ανά κιλό το 2002 και ανέβηκε στο υψηλό ρεκόρ των 1.000 δολ. ΗΠΑ το 2005, που υποστηρίχθηκε από την αύξηση της ζήτησης ITO από τους κατασκευαστές τηλεοράσεων. Λόγω της έναρξης της περιόδου διακυμάνσεων, η τιμή άρχισε να μειώνεται το 2006. Συνεπώς, οι τιμές υποστηρίχθηκαν από το Fanya Metals Exchange, που ιδρύθηκε το 2011 στην Κίνα, μέχρι που κατέρρευσε το 2015. Οι τιμές του Ινδίου έχουν μειωθεί έκτοτε στα τρέχοντα επίπεδα των περίπου 200 δολαρίων ΗΠΑ ανά κιλό (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.9 Νιόβιο

5.1.9.1 Γενικά στοιχεία

Το νιόβιο (Nb) επιβεβαιώθηκε ως ξεχωριστό στοιχείο το 1801 από τον Charles Hatchett. Την επόμενη χρονιά ανακαλύφθηκε το ταντάλιο (Ta) αλλά ήταν δύσκολο να το ξεχωρίσουν από το νιόβιο. Το 1844 και το 1866 οι Heinrich Rose και Jean Charles Galissard de Marignac αντίστοιχα, ήταν ικανοί να πουν με βεβαιότητα πως επρόκειτο για δυο διαφορετικά χημικά στοιχεία. Το νιόβιο, επίσης γνωστό ως Κολόμβιο (Cb) στις ΗΠΑ, είναι ένα απαλό, αργυροειδές μεταβατικό μέταλλο. Έχει χημικές ιδιότητες πολύ παρόμοιες με το ταντάλιο, όπως η υψηλή θερμοκρασία τήξεως. Είναι αδιάλυτο στα περισσότερα γεωθερμικά ρευστά και διαλυτό σε τήγματα πυριτικών αλάτων και ιδιαίτερα σε αλκαλικά τήγματα (Linnen et al, 2014).

Οι ενώσεις νιοβίου με αργίλιο όπως τα Nb_3Al και $NbAl_3$ έχουν βρεθεί ότι διαθέτουν δυνατότητες ως δομικά υλικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την οριακή θερμοκρασία (περίπου $1100^{\circ}C$) όπου έχουν τα συμβατικά υπερκραμάτα με βάση το νικέλιο. Για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, η ανθεκτικότητα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και η αντίσταση στην οξειδωση πρέπει να είναι ισορροπημένες σε αποδεκτές τιμές χωρίς να θυσιάζεται η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία. Η αντοχή στη θραύση βελτιώθηκε σημαντικά με την ενσωμάτωση μιας ελαφριάς φάσης, ειδικά σε κράματα με βάση το Nb_3Al ενώ η αντοχή στην οξειδωση αυξήθηκε με κράμα, κυρίως σε κράματα με βάση το $NbAl_3$. Θα χρειαστούν περαιτέρω βελτιώσεις αυτών των ιδιοτήτων προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ενώσεις αργιλίου-νιοβίου στην βιομηχανία (Hanada, 2001).

5.1.9.2 Παραγωγή

Το νιόβιο είναι το 35ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης σε συγκέντρωση περίπου 8 ppm. Δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση παρά μόνο σε ορυκτά τα κυριότερα των οποίων είναι το πυρόχλωρο και ο κολουμπίτης. Οπότε εφαρμόζονται τεχνικές εξόρυξης για να εξαχθεί μέσα από αυτά τα ορυκτά. Οι δύο μεγαλύτερες μονάδες παραγωγής νιοβίου είναι στη Βραζιλία με την τρίτη μεγαλύτερη παραγωγική μονάδα να βρίσκεται στον Καναδά (Linnen et al, 2014). Εκτιμάται πως η παγκόσμια παραγωγή νιοβίου είναι 74100 μετρικοί τόνοι το 2019. Η Βραζιλία ήταν υπεύθυνη για

την παραγωγή 65000 μετρικών τόνων, ο Καναδάς για 7500 και οι υπόλοιπες χώρες μόνο για παραγωγή 1500 μετρικών τόνων (Garside, 2020).



Εικόνα 15: Νιόβιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.9.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Πάνω από το 90% του Nb χρησιμοποιείται σε χάλυβες. Η κύρια χρήση του είναι στα χυτήρια, όπου πολύ μικρές προσθήκες (200-1000 g/t) αυξάνουν σημαντικά τόσο την αντοχή του χάλυβα όσο και τη σκληρότητά του ταυτόχρονα. Αυτοί οι χάλυβες υψηλής αντοχής χρησιμοποιούνται κυρίως σε κατασκευές, αγωγούς και εφαρμογές αυτοκινήτων (Εικ.16). Το Nb έχει υψηλό σημείο τήξης και χαμηλή πυκνότητα σε σχέση με άλλα πυρίμαχα μέταλλα, γεγονός που το καθιστά σημαντική προσθήκη σε «υπερκράματα» για χρήση σε εφαρμογές σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα όταν το βάρος είναι ένας σημαντικός παράγοντας όπως οι κινητήρες αεροσκαφών και οι πυραυλοκινητήρες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Οι υπεραγώγιμες ιδιότητες του καθιστούν επίσης σημαντικό στοιχείο στην παραγωγή εξαρτημάτων για υπεραγώγιμους μαγνήτες, που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα όπως σαρωτές μαγνητικής τομογραφίας και επιταχυντές σωματιδίων. Επιπρόσθετα, άλλες εφαρμογές είναι στη συγκόλληση, την πυρηνική βιομηχανία, τα ηλεκτρονικά, τα οπτικά, τα νομίσματα και τα κοσμήματα λόγω χαμηλής τοξικότητας και ιριδισμού που παράγεται από την ανοδίωση (Κριαρά, 2017).

5.1.9.4 Κόστος

Συχνά απαντάται ως πυροχλωρο - $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ και το μεγαλύτερο μέρος του νιοβίου που έχει εξαχθεί πωλείται ως φερρονιόβιο, ένα κράμα νιοβίου και σιδήρου. Οι τιμές συναλλαγών είναι συνήθως εμπιστευτικές μεταξύ αγοραστών και προμηθευτών, δεδομένου ότι το νιόβιο δεν είναι εμπόρευμα που διαπραγματεύεται σε χρηματιστήριο. Ιστορικά, οι τιμές του νιοβίου διατηρήθηκαν σταθερές. Το 2007, η μέση τιμή αυξήθηκε λόγω της αυξανόμενης ζήτησης από τις αναδυόμενες χώρες.



Εικόνα 16: Η χρήση του νιοβίου σε αγωγούς (αριστερά) και γέφυρες (δεξιά)

5.1.10 Μέταλλα ομάδας Λευκόχρυσου

5.1.10.1 Γενικά στοιχεία

Όλα τα μέταλλα της ομάδας λευκοχρύσου (PGM) (ρουθίνιο, ρόδιο, παλλάδιο, όσμιο, ιρίδιο και λευκόχρυσος) απαντώνται φυσικά στο έδαφος της Γης σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Μπορούν να βρεθούν με την καθαρή τους μορφή, διασκορπισμένα σε ποτάμια ή δεσμευμένα ως αρσενίδια ή σουλφίδια σε μεταλλεύματα που περιέχουν κυρίως Ni, Cu και Fe. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα μετάπτωσης, τα μέταλλα της ομάδας λευκοχρύσου συχνά βρίσκονται στην στοιχειακή τους μορφή σε φυσικές πηγές με διάσπαρτο χαρακτήρα. Τα PGM χρησιμοποιούνται σήμερα σε πολλές σύγχρονες τεχνολογίες και προϊόντα. Η κατανάλωσή τους αυξάνεται σταθερά (από 90 kt το 2010 σε 106 kt το 2015). Τα κοιτάσματά τους βρίσκονται κυρίως στη Νότια Αφρική. Είναι "κρίσιμα" μέταλλα επειδή η ζήτηση για αυτά μπορεί να επηρεαστεί από την αξιοπιστία της προσφοράς, λόγω

κοινωνικοοικονομικών λόγων, αλλά όχι από την εξάντληση των φυσικών πόρων. Το τρέχον θέμα είναι η ανακύκλωση πολύτιμων στοιχείων από χρησιμοποιημένους καταλύτες (Komendona, 2020).

Ωστόσο, η ανθρωπογενής εισοδος αυτών των μετάλλων και των ενώσεών τους στο περιβάλλον είναι ανησυχητική. Τα PGMs, ιδιαίτερα η πλατίνα, το παλλάδιο και το ρόδιο, έχουν καταστεί σημαντική πηγή ανθρωπογενούς εισόδου βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, λόγω της ευρείας χρήσης τους στην αυτοκινητοβιομηχανία. Αυτά τα στοιχεία είναι τα κύρια συστατικά των καταλυτικών μετατροπών αυτοκινήτων και έχουν μια πολύ σημαντική και αναντικατάστατη λειτουργία. Συμμετέχουν στην εξάλειψη των τοξικών ενώσεων που παράγονται από τη διαδικασία καύσης. Ωστόσο, αυτά τα στοιχεία απελευθερώνονται όταν ο κινητήρας του αυτοκινήτου λειτουργεί και γίνονται μέρος των εκπομπών του αυτοκινήτου. Συγκεκριμένα, τα καυσαέρια περιλαμβάνουν ένα μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου, υδρογονανθράκων, καθώς και μερικά ατελή προϊόντα καύσης, όπως αλδεΐδες, κετόνες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες ή καρβοξυλικά οξέα. Οι PGMs μειώνουν την περιεκτικότητα αυτών των ρύπων σε επίπεδα συγκέντρωσης που πληρούν τα απαιτούμενα πρότυπα εκπομπών. Δεδομένου ότι τα πρότυπα αυτά καθίστανται όλο και πιο αυστηρά, η χρήση των PGMs είναι επί του παρόντος απαραίτητη. Έχουν γίνει και άλλες προσπάθειες για τη μείωση του σχηματισμού τοξικών αναθυμιάσεων με τροποποίηση του κινητήρα, αλλά τα καταλυτικά συστήματα έχουν αποδειχθεί τα πιο αποτελεσματικά (Komendona, 2020).

5.1.10.2 Παραγωγή

Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει την εξόρυξη των μετάλλων αυτών από ορυκτά και μετά αύξηση της συγκέντρωσης τους με διάφορες φυσικές και χημικές διαδικασίες. Το συμπύκνωμα, μπορεί να μεταφερθεί πιο μακριά για τήξη και καθαρισμό για την παραγωγή καθαρών μετάλλων. Το τι φυσικοχημικές διαδικασίες θα χρησιμοποιηθούν εξαρτάται από το αν τα μεταλλεύματα είναι φτωχά ή πλούσια σε θειούχα ορυκτά (Gunn G. , 2014). Κύρια ορυκτά του Λευκόχρυσου είναι ο Μπρακίτης (Pt,Pd,Ni)S, Κουπερίτης (PtS), Γεβερσίτης (PtSb₂), Μαρενσκυίτης (Pd,Pt) (Te,Bi)₂, Σπερρύλιθος (PtAs₂), Μονχεϊίτης (Pt, Pd (TeBi₂)), Νιγκλίτης (Pt,Sn) και ο Μιχενερίτης (Pd, Bi, Te) (Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, 2005).

Περίπου το 70% της παγκόσμιας προμήθειας PGM προέρχεται από τη Νότιο Αφρική ενώ περίπου το 20% προέρχεται από τη Ρωσία. Το υπόλοιπο προέρχεται από ένα μικρό αριθμό ορυχείων στη Βόρεια Αμερική και από την ανακύκλωση (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Τέλος, άλλες περιοχές στον κόσμο που έχουν εντοπιστεί τα μέταλλα της συγκεκριμένης ομάδας, είναι στη Ζιμπάμπουε, στην Αυστραλία, Πολωνία, Σερβία, Φιλανδία, Κολομβία, Ιαπωνία και Ελλάδα (Νεραντζής, 2006). Η ετήσια παραγωγή των PGM μετάλλων εκτιμάται στους 400 τόνους περίπου (www.ipa-news.de, 19/2/2020).



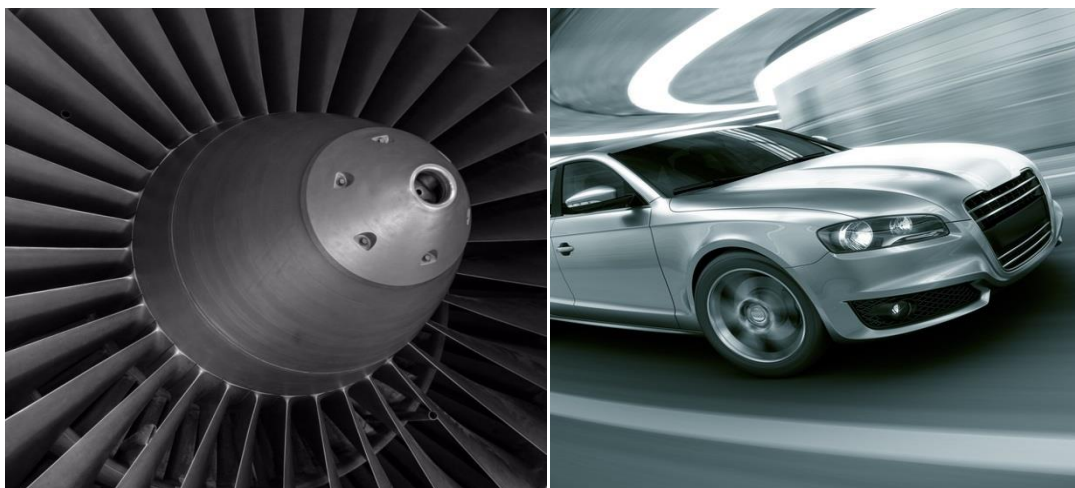
Εικόνα 17: Μέταλλα ομάδας Λευκόχρυσου (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.10.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Τα μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου έχουν τις παρακάτω εφαρμογές (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020):

- Καταλύτες: διύλιση πετρελαίου, πετροχημική επεξεργασία, έλεγχος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (κινητό για οχήματα βενζίνης & πετρελαίου και σταθμευμένη μείωση)
- Ηλεκτρονικά: σκληροί δίσκοι ηλεκτρονικών υπολογιστών, κυψέλες καυσίμου, θερμοστοιχεία, κεραμικοί πυκνωτές πολλαπλών στρώσεων, οθόνες πλάσματος, επιθέματα αφής σε όλες τις συσκευές χειρός (I-pads, I-phones και παρόμοια προϊόντα)
- Γυαλί: για τηλεοράσεις επίπεδης οθόνης, γυάλινες φιάλες, επιμεταλλωτές για ανακλαστικές επιχρίσεις στα παράθυρα
- Κατασκευή αυτοκινήτων. αερόσακοι, μπουζί, αισθητήρες οξυγόνου (Εικ. 18)
- Μηχανές αεροσκάφους; πτερύγια τουρμπίνας (Εικ 18)
- Οδοντιατρικά κράματα
- Παραγωγή θειικού οξέος

- Ιατρικά: φάρμακα που καταπολεμούν τον καρκίνο, βουλωμένες αρτηρίες, βηματοδότες κ.α.



Εικόνα 18: Εφαρμογές PGM μετάλλων σε αεροσκάφη (αριστερά) και αυτοκίνητα (δεξιά)

5.1.10.4 Κόστος

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές της αγοράς των έξι μετάλλων της ομάδας λευκόχρυσου (Πρωτονοτάριος, 2019). Υπενθυμίζεται πως 1 ουγγιά = 28,35 gr.

Πίνακας 2: Τιμές στην αγορά των μετάλλων ομάδας λευκόχρυσου

Μέταλλο	Ρόδιο	Πλατίνα	Ιρίδιο	Παλλάδιο	Όσμιο	Ρουθίνιο
Τιμή (\$/ουγγιά)	1100	830	1400	1250	400	270

5.1.11 Μαγνήσιο

5.1.11.1 Γενικά στοιχεία

Το μαγνήσιο (Εικ.19) με σύμβολο Mg και ατομικό αριθμό 12, είναι το όγδοο πιο άφθονο μέταλλο και καταλαμβάνει το 2,1% της επιφάνειας της γης. Δεν απαντάται στη στοιχειακή του μορφή στη φύση, αλλά βρίσκεται σε διάφορες μορφές σε ορυκτά (δολομίτη, μαγνησίτη, καρναλλίτη) καθώς και σε θαλασσινό νερό και άλμη. Το μαγνήσιο είναι το ελαφρύτερο δομικό μέταλλο: Αποτελεί το ένα τέταρτο του

βάρους του χάλυβα ή τα δύο τρίτα το βάρος του αλουμινίου. Μπορεί να ελαθεί, να σφυρηλατηθεί και γενικά να υποστεί επεξεργασία όπως οποιοδήποτε άλλο μέταλλο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Αυτό το μέταλλο σχηματίζει ισχυρές ιοντικές ενώσεις με θειικά και φωσφορικά ανιόντα και ανιόντα αλαγονιδίων. Επίσης σχηματίζει ασθενείς αλλά ομοιοπολικές ενώσεις οξειδίου και νιτρίδιου του μαγνησίου. Ανεξάρτητα από την πηγή της πρώτης ύλης, απαιτείται ενέργεια για την μετατροπή από ορυκτό σε μέταλλο. Η φύση και το κόστος της πηγής ενέργειας χρήζει ιδιαίτερης προσοχής στην επιλογή της διαδικασίας παραγωγής μαγνησίου (Neelameggham & Brown, 2014).

5.1.11.2 Παραγωγή

Το μαγνήσιο εξορρύσσεται είτε από ορυκτά είτε από άλμη και θαλασσινό νερό. Στις αρχές τους 20^{ου} αιώνα, χρησιμοποιούνταν τρεις μέθοδοι για την παραγωγή μαγνησίου: ηλεκτρόλυση των χλωριδίων μαγνησίου, ηλεκτρόλυση του οξειδίου σε διάλυμα τηγμένων φθοριδίων και η θερμική κατεργασία κατά την οποία γίνεται άμεση αναγωγή του οξειδίου με άνθρακα σε κλίβανο τόξου σε ατμόσφαιρα υδρογόνου ακολουθούμενη από επαναπόσταξη σε αδρανή ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια ανακαλύφθηκε η διαδικασία Pidgeon, μία τεχνολογία πυριτιδοθερμικής αναγωγής οξειδίων που εφαρμόζεται στην Κίνα (Neelameggham & Brown, 2014).

Διαχρονικά η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός μαγνησίου και ευθύνεται για το 85% περίπου της παραγωγής. Η παγκόσμια παραγωγή μαγνησίου ήταν 1100 kt το 2017 με την Κίνα να παράγει 930 από αυτούς ενώ η Ρωσία τους 60 kt. Άλλες χώρες παραγωγής του μετάλλου αυτού είναι οι ΗΠΑ, το Καζακστάν, το Ισραήλ, η Βραζιλία, η Τουρκία κ.α (Bray, 2019).



Εικόνα 19: Μαγνήσιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.11.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το μαγνήσιο έχει εφαρμογές όταν χρησιμοποιείται και σαν ελεύθερο μέταλλο αλλά και σε κράματα. Έχει κατασκευαστικές και χημικές εφαρμογές. Η μεγαλύτερη χρήση του μαγνησίου διαχρονικά είναι ως πρόσθετο για να δώσει ακαμψία σε κράματα αλουμινίου. Πέρα από τη βιομηχανία αλουμινίου, χρησιμοποιείται στις μεταφορές (αυτοκίνητα, αεροσκάφη τρένα), στα ηλεκτρονικά είδη (φορητός υπολογιστής, κινητό τηλέφωνο, τάμπλετ) και στο στρατό (στρατιωτικές πανοπλίες) (Neelameggham & Brown, 2014). Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση θείου από σίδηρο και χάλυβα, στην παραγωγή τιτανίου και ζirkονίου και στα ιατρικά εμφυτεύματα. Τέλος, μπορεί να προτιμάται σε οχήματα που θέλουμε να έχουν μικρό βάρος, στην αποθήκευση υδρογόνου και στην εξελιγμένη τεχνολογία μπαταριών (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Οι εφαρμογές του στην παραγωγή κουτιών από αλουμίνιο και στα αυτοκίνητα απεικονίζονται στην Εικόνα 20.



Εικόνα 20: Εφαρμογές μαγνησίου στη βιομηχανία αλουμινίου για κατασκευή μεταλλικών κουτιών (αριστερά) και στα αυτοκίνητα (δεξιά)

5.1.11.4 Κόστος

Για παραπάνω από δέκα χρόνια από το 1960, η τιμή του μαγνησίου ήταν χαμηλή (κάτω από 0,5\$/lb). Στη συνέχεια όμως η πετρελαϊκή κρίση οδήγησε στην αύξηση της τιμής (έφτασε το 1,5\$/lb) έως το 1990. Στη συνέχεια η τιμή έμεινε σταθερή μέχρι το 1994 λόγω της εισόδου στην αγορά της Βόρειας Αμερικής και της Ρωσίας. Το 1995 υπήρξε ακαριαία κλιμάκωση της τιμής ακολουθούμενη από μείωση μέχρι το 2006 για να αυξηθεί αργότερα μέχρι το 2008 (Neelameggham & Brown, 2014). Σε σύγκριση με τις περισσότερες άλλες πρώτες ύλες με βάση τα ορυκτά, στοιχειακά κράματα Mg παρουσιάζουν σταθερή τιμή από το τελευταίο τρίμηνο του

2008. Οι τιμές του μαγνησίου είναι στο εύρος 2 έως 3 δολάρια/kg (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.12 Σπάνιες γαίες

5.1.12.1 Γενικά στοιχεία

Οι Σπάνιες γαίες (Εικ. 21) είναι μια ομάδα χημικών στοιχείων που παρουσιάζουν μια σειρά από ειδικές (μερικές μοναδικές) ιδιότητες που χρησιμοποιούνται σε πολλές σύγχρονες και "πράσινες" τεχνολογίες. Η ομάδα των ελαφρών σπάνιων γαιών αποτελεί τα διάφορα στρατηγικά στοιχεία που δεν έχουν αξιοποιηθεί σε σημαντικό βαθμό, τα οποία όμως τώρα προσελκύουν ενδιαφέρον λόγω πιθανών νέων πηγών και πιθανής χρήσης τους σε νέες τεχνολογίες (Kowalkowski et al, 2019).

Τα στοιχεία σπανίων γαιών αποτελούν μια ομάδα 17 χημικών στοιχείων στον περιοδικό πίνακα, συμπεριλαμβανομένων του σκανδίου, του υτρίου και των 15 λανθανιδών (λανθάνιο, δημήτριο, πρασυνοδύμιο, νεοδύμιο, προμήθιο, σαμάριο, ευρώπιο, γαδολίνιο, τέρβιο, δυσπρόσιο, όλμιο, έρβιο, θούλιο και λουτίσιο). Τα στοιχεία αυτά είναι μέταλλα με σχεδόν ταυτόσημες χημικές ιδιότητες και αποτελούν περίπου το 17% όλων των φυσικά απαντώμενων στοιχείων. Ιστορικά, τα συνολικά οξειδία σπανίων γαιών (TREOs) περιλαμβάνουν 14 φυσικώς απαντώμενα στοιχεία σπάνιων γαιών (REEs) και το ύτριο στην μεταλλευτική βιομηχανία για να αντιπροσωπεύσουν τη συνολική συγκέντρωση στοιχείων σπανίων γαιών στα δείγματα αν και η εμφάνιση ορυκτών μπορεί να μην είναι σε μορφές οξειδίων (Huang et al, 2020).

Οι σπάνιες γαίες έχουν υποδιαιρεθεί σε δύο ομάδες, δηλαδή ελαφριές σπάνιες γαίες (LREEs) και βαριές σπάνιες γαίες (HREEs), ανάλογα με το ατομικό βάρος τους. Ο καθορισμός ελαφρών και βαριών σπάνιων γαιών βασίζεται στη διάταξη ηλεκτρονίων κάθε στοιχείου σπάνιων γαιών. Οι πρώτες περιλαμβάνουν τις σπάνιες γαίες με ατομικό αριθμό 57 έως 64 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) ενώ οι δεύτερες περιλαμβάνουν τις σπάνιες γαίες με ατομικό αριθμό 65 έως 71 συν τον αριθμό 39 (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y). Το Σκάνδιο (Sc αριθμός 21) αποτελεί μια ομάδα από μόνο του, καθώς οι ιδιότητές του δεν μπορούν να ταξινομηθούν είτε ως ελαφρές είτε ως βαριές σπάνιες γαίες. Αυτές οι διαφορές στην ηλεκτρονική

διαμόρφωση είναι κρίσιμες για τις μεμονωμένες ιδιότητες που εμφανίζουν οι σπάνιες γαίες και το πώς αλληλεπιδρούν με άλλα στοιχεία και ενώσεις (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).



Εικόνα 21: Σπάνιες γαίες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.12.2 Παραγωγή

Αφού οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των 17 αυτών στοιχείων είναι παρόμοιες και πολλά στοιχεία ακαθαρσίας που σχετίζονται με τις σπάνιες γαίες εξάγονται μαζί με αυτά, η διαδικασία εξόρυξης είναι πολύπλοκη. Κοινώς, υπάρχουν τρεις μέθοδοι εξαγωγής: η μέθοδος κλασματικών βημάτων, η μέθοδος ανταλλαγής ιόντων και η μέθοδος εκχύλισης με διαλύτη (www.metalpedia.asianmetal.com, 2/4/2020).

Η παραγωγή των σπάνιων γαιών αυξάνεται απο το 1950 αλλά οι παραγωγοί έχουν αλλάξει με το πέρασμα του χρόνου. Το 2019 η συνολική παραγωγή εκτιμήθηκε στους 213000 μετρικούς τόνους με την Κίνα να παράγει το 62% αυτής. Άλλοι παραγωγοί σήμερα είναι οι ΗΠΑ, η Βιρμανία, η Αυστραλία, η Ινδία, η Ρωσία, η Μαγαδασκάρη, η Ταϊλάνδη, η Βραζιλία, το Βιετνάμ και το Μπουρούντι (Garside, 2020).

5.1.12.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή των σπάνιων γαιών μπορεί να χρονολογηθεί στα τέλη του 19ου αιώνα. Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλούς τομείς, από τα οικιακά προϊόντα έως τα υλικά που

χρησιμοποιούνται στις υψηλές τεχνολογίες, λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων στις μαγνητικές, φωτεινές και χημικές εφαρμογές. Οι καταλύτες, η κεραμική και το γυαλί, η μεταλλουργική χρήση και η κατασκευή κραμάτων και η στίλβωση είναι οι σημαντικότερες βιομηχανίες που καταναλώνουν χιλιάδες τόνους στοιχείων σπάνιων γαιών (Huang et al, 2020).

Οι τεχνολογίες σπάνιων γαιών επιτρέπουν ένα εξαιρετικά ευρύ φάσμα τεχνολογιών ευρείας εφαρμογής και ως εκ τούτου διανέμονται ευρέως μέσω των περισσότερων καταναλωτικών και βιομηχανικών προϊόντων στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αεροδιαστημικής, των ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης και της ηλεκτρολογίας. Ο πιο σημαντικός τομέας ανά αξία είναι αυτός των μόνιμων μαγνητών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε εφαρμογές όπως κινητήρες, συνδέσεις και αισθητήρες. Οι μαγνήτες σπάνιων γαιών είναι καθοριστικοί για την αποτελεσματική λειτουργία μεγάλων ανεμογεννητριών και υβριδικών αυτοκινήτων (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Χρησιμοποιούνται επίσης σε τεχνολογίες καθαρής ενέργειας και προϊόντα υψηλής τεχνολογίας, συσκευές λέιζερ, συσκευές υγειονομικής περίθαλψης, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και πολλά άλλα (Huang et al, 2020).



Εικόνα 22: Χρήση των σπάνιων γαιών σε ανεμογεννήτριες (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.12.4 Κόστος

Οι τιμές για τις σπάνιες γαίες ποικίλουν αξιοσημείωτα. Οι κύριοι παράγοντες ελέγχου της τιμής είναι η φύση και η καθαρότητα του προϊόντος, η αφθονία του συγκεκριμένου στοιχείου και η ζήτησή του για τις σημερινές εφαρμογές. Τα φθηνότερα προϊόντα είναι μία μίξη των σπάνιων γαιών όπως για παράδειγμα το

κράμα λανθανίου-δημητρίου (La 35%, Ce 65%) ή μια μίξη σπάνιων γαιών με ανθρακικά. Οι φθηνότερες καθαρές σπάνιες γαίες είναι τα πιο άφθονα στοιχεία, το λανθάνιο και το δημήτριο τα οποία χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές. Παρόλο που το Nd είναι άφθονο, είναι πιο ακριβό λόγω της ζήτησης των μαγνητών Nd₂Fe₁₄B. Τα πιο ακριβά στοιχεία είναι τα Eu, Dy και Tb επειδή είναι περιορισμένα στα ορυκτά και έχουν μεγάλη ζήτηση (Wall, 2014).

5.1.13 Βολφράμιο

5.1.13.1 Γενικά στοιχεία

Το βολφράμιο (W) είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 74. Είναι ένα λαμπερό, αργυροειδές μέταλλο. Έχει το υψηλότερο σημείο τήξης μεταξύ όλων των μετάλλων και δημιουργεί κράμα με άλλα μέταλλα για την ενίσχυσή τους (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Παρά την ευρεία χρήση του, το βολφράμιο έχει προσελκύσει περιορισμένο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της σχετικά μικρότερης τοξικότητάς του σε σχέση με άλλα μέταλλα. Από το 2000, το βολφράμιο έχει αντικαταστήσει το μόλυβδο (Pb). Ωστόσο, η παραγωγή του βολφραμίου στις ΗΠΑ σταμάτησε το 2005 λόγω της πιθανής τοξικότητας και των περιβαλλοντικών κινδύνων (Park & Han, 2019). Το μέταλλο αυτό είναι ένα φυσικό στοιχείο στο περιβάλλον. Είναι παρόν σε πετρώματα και ορυκτά σε συνδυασμό με άλλες χημικές ουσίες, αλλά δεν υπάρχει ως καθαρό μέταλλο. Οι ορυκτές ενώσεις βολφραμίτης ((Fe, Mn) WO₄, 76,5%) και σεελίτης (CaWO₄, 80,5%) έχουν τη μεγαλύτερη βιομηχανική σημασία (Voet et al, 2011).

Παράλληλα, το βολφράμιο προσέλκυσε επιστημονική προσοχή όταν αναφέρθηκαν περιπτώσεις καρκίνου στη δυτική Νεβάδα. Οι ασυνήθιστα υψηλές συχνότητες οξείας λευχαιμίας παιδικής ηλικίας ανιχνεύθηκαν στο Fallon της Νεβάδας από το 1997 έως το 2003. Διεξήχθησαν πολλαπλές περιβαλλοντικές μελέτες για την εκτίμηση περιβαλλοντικών αιτιών που ευθύνονται για το σύμπλεγμα λευχαιμίας. Το βολφράμιο θεωρήθηκε ως ένας από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που συμβάλλουν στη λευχαιμία λόγω των υψηλών επιπέδων βολφραμίου στα δείγματα ούρων και πόσιμο νερού. Ως εκ τούτου, το βολφράμιο κατατάχθηκε ως αναδυόμενο ρύπο. Ωστόσο, τα περιβαλλοντικά και τοξικολογικά αποτελέσματα του βολφραμίου δεν γίνονται αντιληπτά ακόμη (Park & Han, 2019).

Τα εδάφη μπορούν να μολυνθούν από βολφράμιο λόγω ανθρωπογενών παραγόντων όπως βιομηχανικές, γεωργικές, στρατιωτικές και μεταλλευτικές δραστηριότητες. Η συμπεριφορά βολφραμίου στο έδαφος διαφέρει από αυτή των άλλων μετάλλων λόγω της πολύπλοκης γεωχημείας του. Το βολφράμιο επίσης μειώνει την ανάπτυξη των φυτών, μειώνει τη ρίζα και βλάπτει την βιομάζα, προκαλεί παραμόρφωση των κυτταρικών συστατικών και διαταράσσει τον κυτταρικό κύκλο και την γονιδιακή έκφραση με αποτέλεσμα τον κυτταρικό θάνατο. Τέλος, οι συγκεντρώσεις βολφραμίου σε φυτά κυμαίνονται από <math><0,001</math> έως 100 mg / kg (Park & Han, 2019).

Δεδομένου ότι το βολφράμιο αποτελεί φυσικό στοιχείο, η έκθεση του ανθρώπου γίνεται με εισπνοή και κατάποση τροφίμων ή πόσιμου νερού που περιέχουν βολφράμιο. Γενικά, η έκθεση στο βολφράμιο από αυτές τις οδούς αναμένεται να είναι πολύ χαμηλή. Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει κανονικά λιγότερο από 10 ng βολφραμίου ανά κυβικό μέτρο, ενώ ο αστικός αέρας γενικά περιέχει περισσότερο βολφράμιο από τον αέρα της εξοχής. Τα επίπεδα αναφοράς για το βολφράμιο στα τρόφιμα και στο πόσιμο νερό δεν είναι αξιόπιστα ενώ οι τιμές τους είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης του πλέον αναλυτικού εξοπλισμού. Ωστόσο, η επαγγελματική έκθεση σε επίπεδα υψηλότερα από το υπόβαθρο του βολφραμίου μπορεί να συμβεί εάν τα άτομα χρησιμοποιούν μεταλλικό βολφράμιο ή εμπλέκονται στην επεξεργασία αυτών των μετάλλων. Η έκθεση σε καρβίδια βολφραμίου εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της κατεργασίας εργαλείων καρβιδίου βολφραμίου στη διαδικασία κατασκευής. Η έκθεση αυτή βασικά πραγματοποιείται μέσω αναπνευστικών και δερματικών οδών. Τελειώνοντας, το βολφράμιο μπορεί να εισέλθει στο αίμα μέσω κατάποσης, εισπνοής ή έγχυσης καθώς εισέρχεται ταχέως στα ούρα, ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό ενσωματώνεται στα νεφρά, το ήπαρ, τη σπλήνα και τον σκελετό (Voet et al, 2011).



Εικόνα 23: Βολφράμιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.13.2 Παραγωγή

Οι τεχνικές εξόρυξης του βολφραμίου είναι παρόμοιες με πολλά άλλα μέταλλα. Το περισσότερο βολφράμιο εξορύσσεται από υπόγεια ορυχεία. Μόνο λίγα ορυχεία βολφραμίου χρησιμοποιούν μεθόδους ανοικτής εκσκαφής αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις αυτά τα ορυχεία αργότερα μετατρέπονται σε υπόγεια για να αποκτήσουν πρόσβαση σε ορυκτά που βρίσκονται πιο βαθιά στο έδαφος (Brown & Pitfield, 2014).

Η Κίνα είναι ο σημαντικότερος παραγωγός πρωτογενούς βολφραμίου. Οι άλλες κύριες χώρες παραγωγής είναι η Αυστρία, η Βολιβία, ο Καναδάς, το Περού, η Πορτογαλία, η Ρωσία, η Ταϊλάνδη και αρκετές χώρες στην Αφρική. Ορισμένα ορυχεία που έκλεισαν τις τελευταίες δεκαετίες στην Αυστραλία, τη Νότια Κορέα και τις ΗΠΑ εξετάζουν το ενδεχόμενο να ανοίξουν ξανά (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Η παγκόσμια παραγωγή εκτιμάται στους 81640 μετρικούς τόνους για το 2019, με την Κίνα να παράγει τους 70000 από αυτούς (περίπου το 86% της συνολικής παραγωγής) (Garside, 2020).

5.1.13.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το βολφράμιο και τα κράματά του χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, όπως ηλεκτρόδια συγκόλλησης τόξου και θερμαντικά στοιχεία σε φούρνους υψηλής θερμοκρασίας. Χρησιμοποιείται στην ηλεκτρονική τεχνολογία, την επίστρωση, την αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροδιαστημική βιομηχανία, την ιατρική τεχνολογία, τη βιομηχανία εργαλείων και την ενέργεια (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Χρησιμοποιείται επίσης σε συρματοπλέγματα, λαμπτήρες, διεισδυτές κινητικής ενέργειας, σφονδύλους και προστατευτικές ασπίδες (Park & Han, 2019).

Το καρβίδιο του βολφραμίου είναι εξαιρετικά σκληρό και είναι πολύ σημαντικό για τις βιομηχανίες μεταλλουργίας, εξόρυξης και πετρελαίου. Δημιουργείται με ανάμιξη σκόνης βολφραμίου και σκόνης άνθρακα και θέρμανση στους 2200 °C. Κάνει εξαιρετικά εργαλεία κοπής και διάτρησης συμπεριλαμβανομένου ενός νέου ανώδυνου οδοντικού τρυπανιού που γυρίζει σε εξαιρετικά υψηλές ταχύτητες.

5.1.13.4 Κόστος

Η απάντηση στην ερώτηση για το κόστος του βολφραμίου είναι δύσκολο να δωθεί λόγω του ότι πολλοί παράγοντες μπορεί να συνεισφέρουν στην διαμόρφωση της τιμής του. Ένας από αυτούς τους παράγοντες είναι η μορφή στην οποία πουλάται το βολφράμιο. Άλλη τιμή θα έχει η σκόνη βολφραμίου και άλλη το σύρμα βολφραμίου. Ωστόσο, η μέση τιμή για το 2019 ήταν 270\$/mtu όπου mtu είναι η μέγιστη μονάδα μετάδοσης (1mtu = 10kg WO₃) (Garside, 2020).

5.1.14 Ταντάλιο

5.1.14.1 Γενικά στοιχεία

Το ταντάλιο (Ta) ανακαλύφθηκε από τον σουηδό ερευνητή Άνδρες Έκεμπεργκ το 1802. Αρχικά είχε αναφερθεί συγκεκριμένα το 1801, ότι το ταντάλιο ήταν το ίδιο στοιχείο με το νιόβιο και η άποψη αυτή επικράτησε μέχρι το 1844, αφού ο Ρόβε και ο Μαρινιάκ απέδειξαν την διαφορετικότητά τους. Παράλληλα, το 1903 για πρώτη φορά ο Φον Μπόλτον παρασκεύασε καθαρό ταντάλιο. Το όνομά του προέρχεται από τον μυθικό Τάνταλο πατέρα της Νιόβης καθώς επίσης τα 2 στοιχεία απαντούνται μαζί στην φύση (Linnen, Trueman, & Burt, 2014).

Το ταντάλιο είναι ένα πολύ ανθεκτικό από χημική άποψη μέταλλο. Είναι ένα ασημί-γκρι μέταλλο μετάπτωσης (Εικ. 24) με μεγάλη πυκνότητα (16,6gr/m³) και με το τέταρτο υψηλότερο σημείο τήξης (3020⁰C) (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Σε χαμηλές θερμοκρασίες (<150 °C) το ταντάλιο είναι σχεδόν απρόσβλητο σε χημικά. Μόνο υδροφθορικό οξύ, όξινα διαλύματα που περιέχουν ιόντα φθορίου και ελεύθερο τριοξείδιο του θείου έχουν σημαντικό αποτέλεσμα σε αυτό. Ως εκ τούτου, το ταντάλιο είναι απολύτως απρόσβλητο στα σωματικά υγρά και είναι επίσης ένα μη ερεθιστικό μέταλλο (Kontinnen, et al., 2008).

Το μέταλλο αυτό είναι ένα σχετικά σπάνιο στοιχείο και οι εμπορικές ποσότητες βρίσκονται στην Αυστραλία, τη Βραζιλία, τον Καναδά και την Αφρική. Το ταντάλιο υπάρχει επίσης σε μεταλλεύματα που φέρουν κασσίτερο. Η επεξεργασία κασσίτερου είναι στην πραγματικότητα η κύρια πηγή εμπορικού τανταλίου, καθώς η επεξεργασία άλλων πηγών είναι πολύ πιο δαπανηρή. Το ταντάλιο εμφανίζεται συχνά

στη φύση σε συνδυασμό με το νιόβιο και ένας από τους κύριους προβληματισμούς στην επεξεργασία του είναι ο διαχωρισμός αυτών των δύο στοιχείων (Briant, 2001).



Εικόνα 24: Ταντάλιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020)

5.1.14.2 Παραγωγή

Το ταντάλιο δεν συναντάται ελεύθερο στη φύση αλλά με τη μορφή σύνθετων οξειδίων και σε ορυκτά όπως ο Τανταλίτης και ο Κολουμπίτης με αντίστοιχους χημικούς τύπους $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$ και $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$. Εξαιτίας της σύνθετης μορφής των μεταλλευμάτων, παράγεται ως επί το πλείστον σαν παραπροϊόν και συχνά συνδέεται με το νιόβιο, τον κασσίτερο ή το λίθιο (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Οι δύο μεγαλύτεροι παραγωγοί τανταλίου είναι η Ρουάντα και Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό. Το 2019 η παραγωγή ήταν 1839 μετρικοί τόνοι με τις δύο παραπάνω χώρες να παράγουν το 60% αυτής. Ακολουθούν η Βραζιλία, η Αιθιοπία, η Νιγηρία και η Κίνα (Garside, 2020). Σήμερα δεν υπάρχει πρωτογενής παραγωγή τανταλίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Κατά την περίοδο 2010-2014 το 81% των εισαγωγών των ορυκτών τανταλίου στην Ευρώπη ήρθε από τη Νιγηρία (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

5.1.13.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Σε όλον τον κόσμο, το ταντάλιο χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή πυκνωτών για ηλεκτρονικές συσκευές και αντιστάσεις υψηλής ισχύος. Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή κραμάτων για αύξηση της αντοχής, της

ολκιμότητας και της αντοχής στη διάβρωση. Στην ΕΕ, τα υπερκράματα αποτελούν σημαντική χρήση τανταλίου λόγω του αεροδιαστημικού τομέα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).

Επιπρόσθετα, έχει εφαρμογές σε ηλεκτρικές συσκευές όπως tablet, υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα και σε αυτοκίνητα, όπως για παράδειγμα στην ενεργοποίηση των αερόσακων (Linnen, Trueman, & Burt, 2014). Στη χημική βιομηχανία, χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για την παραγωγή άλλων προϊόντων που προορίζονται για τη βιομηχανία ηλεκτρονικών. Τέλος, το ταντάλιο χρησιμοποιείται επίσης σε οδοντιατρικά και χειρουργικά εργαλεία (Εικ. 25) και εμφυτεύματα και είναι χρήσιμο καθώς δεν προκαλεί διέγερση του ανοσοποιητικού συστήματος στο σώμα (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020).



Εικόνα 25: Χρήση του τανταλίου σε οδοντιατρική εργαλεία

5.1.14.4 Κόστος

Το ταντάλιο δεν αγοράζεται και πωλείται σε καθαρή μορφή αλλά ως μετάλλευμα τανταλίτη από το οποίο μπορεί να εξαχθεί το μέταλλο. Έτσι, οι τιμές καθορίζονται μετά από διαπραγματεύσεις. Το εκτιμώμενο σημείο εκκίνησης για αυτές τις διαπραγματεύσεις τιμών είναι 123,61\$/kg. Η τιμή του τανταλίου αυξήθηκε από περίπου 75 \$/kg το 2010 σε περισσότερα από 270 \$/kg το 2011 και 2012. Έκτοτε, η τιμή μειώθηκε ξανά. Ωστόσο, αναμένεται ότι η τιμή θα αυξηθεί ξανά αργά λόγω της αναμενόμενης ανάπτυξης ορισμένων κρίσιμων τομέων όπως η ηλεκτρονική, η αεροδιαστημική και η βιομηχανία ηλεκτρικής ενέργειας (www.criticalrawmaterials.org, 17/2/2020). Το 2019, στις ΗΠΑ, η τιμή ήταν 162\$ ανά κιλό Ta₂O₅ (Garside, 2020).

5.2 Κατάλογος 2014

Το 2014, η ΕΕ παρουσιάζει έναν νέο κατάλογο κρίσιμων πρώτων υλών για την Ευρώπη και παραθέτει τις επικείμενες δραστηριότητες που σχετίζονται με την πρωτοβουλία και την ευρωπαϊκή σύμπραξη καινοτομίας για τις πρώτες ύλες. Σκοπός αυτού του καταλόγου είναι η συμβολή του στην εφαρμογή της βιομηχανικής πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης, και η διασφάλιση της ενίσχυσης της βιομηχανικής δραστηριότητας μέσω των δράσεων σε άλλους τομείς πολιτικής. Η ΕΕ με αυτόν τον κατάλογο αποσκοπεί στο να δημιουργηθούν κίνητρα για την ευρωπαϊκή παραγωγή κρίσιμων πρώτων υλών και στο να ανατίθενται με ευκολία νέες δραστηριότητες εξόρυξης. Αναμένεται επίσης να συμβάλλει στη διευκόλυνση της ιεράρχησης των αναγκών και των δράσεων. Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι δεν πρέπει να παραμελούνται οι μη κρίσιμες πρώτες ύλες διότι έχουν και αυτές τη σημασία τους για την ευρωπαϊκή οικονομία (European-Commission, 2014).

Κατά τη δημιουργία του νέου καταλόγου έγινε επανεξέταση του καταλόγου του 2011 με σκοπό να διευρυνθεί το πεδίο των κρίσιμων πρώτων υλών, να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα δεδομένα για τα μέταλλα αυτά με ταυτόχρονη βελτίωση της ανάλυσης και να διατηρηθεί η σύγκριση σε σχέση με τη μελέτη του 2010. Αποτέλεσμα του πρώτου στόχου ήταν η προσθήκη έξι νέων πρώτων υλών (βορικά άλατα, χρώμιο, οπτάνθρακας, μαγνησίτης, φωσφορίτης, μεταλλικό πυρίτιο) και η αφαίρεση του τανταλίου λόγω χαμηλότερου κινδύνου όσον αφορά τη προσφορά. Ο δεύτερος στόχος οδήγησε στη παροχή περισσότερων λεπτομερειών για τις σπάνιες γαίες και διαχωρισμός τους σε «βαριές» και «ελαφρές». Τέλος, όσον αφορά τον τρίτο στόχο, για να καταστεί δυνατή η συγκρισιμότητα με την έκθεση του 2010, η μεθοδολογία δεν άλλαξε ριζικά (European-Commission, 2014).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο κατάλογος των κρίσιμων μετάλλων της ΕΕ για το 2014. Από τα στοιχεία αυτά συμπεραίνει κανείς ότι η Κίνα είναι η χώρα με τη μεγαλύτερη επιρροή όσον αφορά την παγκόσμια προμήθεια των 20 κρίσιμων πρώτων υλών. Υπάρχουν χώρες που είναι υπεύθυνες σχεδόν αποκλειστικά για την προμήθεια συγκεκριμένων κρίσιμων μετάλλων. Η προμήθεια άλλων πρώτων υλών, π.χ. μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου και βορικών αλάτων, είναι πιο ποικιλόμορφη. Τα χαμηλά ποσοστά ανακύκλωσης και η περιορισμένη δυνατότητα υποκατάστασης έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση των κινδύνων που συνδέονται με την εν λόγω συγκέντρωση της παραγωγής.

Πίνακας 3: Συγκέντρωση της παραγωγής πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας και ποσοστά ανακύκλωσης και υποκατάστασης για το 2014 (European-Commission, 2014)

Πρώτες ύλες	Κύριοι Παραγωγοί (2010-2012)	Κύριες πηγές εισαγωγών στην ΕΕ (2012 κυρίως)	Υποκαταστασιμότητα	Ποσοστό ανακύκλωσης
Αντιμόνιο	Κίνα 86% Βολιβία 3% Τατζικιστάν 3%	Κίνα 92% (ακατέργαστο σε μορφή σκόνης) Βιετνάμ 3% (ακατέργαστο και σε μορφή σκόνης) Κιργιζία 2% (ακατέργαστο και σε μορφή σκόνης) Ρωσία 2% (ακατέργαστο και σε μορφή σκόνης)	0,62	11%
Βηρύλλιο	ΗΠΑ 90% Κίνα 9% Μοζαμβίκη 1%	ΗΠΑ Κίνα Μοζαμβίκη	0,85	19%
Βορικά άλατα	Τουρκία 41% ΗΠΑ 33%	Τουρκία 98% (φυσικά βορικά άλατα) και 86% (εξευγενισμένα βορικά άλατα) ΗΠΑ 6% Περου 2% (εξευγενισμένα βορικά άλατα) Αργεντινή 2% (φυσικά βορικά άλατα)	0,88	0%
Χρώμιο	Νότια Αφρική 43% Καζαχστάν 20% Ινδία 13%	Νότια Αφρική 80% Τουρκία 16% Άλλες χώρες 4%	0,96	13%
Κοβάλτιο	Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό 56%↑ Κίνα 6% Ρωσία 6% Ζάμπια 6%	Ρωσία 96% (μεταλλεύματα κοβαλτίου και τα συμπυκνώματα αυτών) ΗΠΑ 3% (μεταλλεύματα κοβαλτίου και τα συμπυκνώματα αυτών)	0,71	16%
Νιόβιο	Βραζιλία 92% Καναδάς 7%	Βραζιλία 86% (Σιδηρονιόβιο) Καναδάς 14% (Σιδηρονιόβιο)	0,69	11%
Άνθρακας οπτανθρακοποίησης	Κίνα 53% Αυστραλία 18% Ρωσία 8% ΗΠΑ 8%	ΗΠΑ 41% Αυστραλία 37% Ρωσία 9%	0,68	0%

Πρώτες ύλες	Κύριοι Παραγωγοί (2010-2012)	Κύριες πηγές εισαγωγών στην ΕΕ (2012 κυρίως)	Υποκαταστασιμότητα	Ποσοστό ανακύκλωσης
Αργυραδάμας	Κίνα 56% Μεξικό 18% Μογγολία 7%	Μεξικό 48%↑ Κίνα 13%↓ Νότια Αφρική 12%↓	0,80	0%
Γάλλιο	Κίνα 69% (εξευγεν) Γερμανία 10% (εξευγεν) Καζαχιστάν 6% (εξευγεν)	ΗΠΑ 49% Κίνα 39% Χονγκ Κονγκ 8%	0,60	0%
Γερμάνιο	Κίνα 59%↓ Καναδάς 17% ΗΠΑ 15%	Κίνα 47%↓ ΗΠΑ 35% Ρωσία 14%	0,86	0%
Ίνδιο	Κίνα 58% Ιαπωνία 10% Κορέα 10% Καναδάς 10%	Κίνα 24% ↓ Χονγκ Κονγκ 19% ↑ Καναδάς 13% Ιαπωνία 11%	0,82	0%
Μαγνησίτης	Κίνα 69% Ρωσία 6% Σλοβακία 6%	Τουρκία 91% Κίνα 8%	0,72	0%
Μαγνήσιο	Κίνα 86% ↑ Ρωσία 5% Ισραήλ 4%	Κίνα 91% ↓ Ισραήλ 5% Ρωσία 2%	0,64	14%
Φυσικός γραφίτης	Κίνα 68% Ινδία 14% Βραζιλία 7%	Κίνα 57% ↓ Βραζιλία 15% Νορβηγία 9%	0,72	0%
Νιόβιο	Βραζιλία 92% Καναδάς 7%	Βραζιλία 86% (Σιδηρονιόβιο) Καναδάς 14% (Σιδηρονιόβιο)	0,69	11%
Φωσφορίτης	Κίνα 38% ΗΠΑ 17% Μαρόκο 15%	Μαρόκο 33% Αλγερία 13% Ρωσία 11%	0,98	0%
Μέταλλα ομάδας Λευκόχρυσου	Νότια Αφρική 61% ↓ Ρωσία 27% ↑ Ζιμπάμπουε 5%	Νότια Αφρική 32% ↓ ΗΠΑ 22% ↑ Ρωσία 19% ↓	0,83	35%
Βαριές σπάνιες γαίες	Κίνα 99% Αυστραλία 1%	Κίνα 41% (όλες οι βαριές σπάνιες γαίες) Ρωσία 35% (όλες οι βαριές σπάνιες γαίες)	0,77	0%
Ελαφρές σπάνιες γαίες	Κίνα 87% ΗΠΑ 7% Αυστραλία 3%	Κίνα 17% (όλες οι βαριές σπάνιες γαίες) ΗΠΑ 17% (όλες οι βαριές σπάνιες γαίες)	0,67	0%
Μεταλλικό πυρίτιο	Κίνα 56% Βραζιλία 11% ΗΠΑ 8% Νορβηγία 8% Γαλλία 6%	Νορβηγία 38% Βραζιλία 24% Κίνα 8% Ρωσία 7%	0,81	0%
Βολφράμιο	Κίνα 85% Ρωσία 4% Βολιβία 2%	Ρωσία 98%↑ Βολιβία 2%	0,70	37%

Να σημειωθεί εδώ πως για τους κύριους παραγωγούς και τις κύριες πηγές εισαγωγών στην ΕΕ, τα βέλη δείχνουν μια αύξηση ή μείωση κατά περίπου 10 ποσοστιαίες μονάδες από την προηγούμενη έκθεση για τις πρώτες ύλες κρίσιμης σημασίας.

5.2.1 Βορικά άλατα

5.2.1.1 Γενικά στοιχεία

Το βόριο είναι το πέμπτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και είναι το μόνο μη μεταλλικό στοιχείο με έλλειψη ηλεκτρονίων. Έτσι, το βόριο έχει υψηλή συγγένεια με το οξυγόνο σχηματίζοντας ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με αυτό και προκύπτουν ενώσεις γνωστές ως βορικά (Kistler & Helvacı, 1994). Δεν υφίστανται στη φύση ως ελεύθερο αλλά εμφανίζεται με τη μορφή φυσικού ορυκτού που σχετίζεται με άλλα στοιχεία όπως το Na, Ca και Mg (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

Τα βορικά άλατα ορίζονται ως «άλατα ή εστέρες βορικού οξέος: μία ένωση που περιέχει την χημική ρίζα B_2O_3 ». Από τη βιομηχανία ορίζονται ως οποιαδήποτε ένωση περιέχει ή παρέχει βορικό οξείδιο. Ένας μεγάλος αριθμός ορυκτών περιέχει βορικό οξείδιο αλλά τα τρία πιο σημαντικά είναι ο Βόρακας, ο Κολεμανίτης και ο Ουλεξίτης (Kistler & Helvacı, 1994). Έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της πλούσιας στερεοχημείας τους και των διαφορετικών εφαρμογών που έχουν. Το άτομο του βορίου ενώνεται με οξυγόνο όχι μόνο σε τριγωνική μορφή (BO_3) αλλά και σε τετραεδρική (BO_4) (Yang & Huang, 2017).



Εικόνα 26: Βορικά άλατα (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020)

5.2.1.2 Παραγωγή

Η Τουρκία και οι ΗΠΑ είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί των προϊόντων βορίου. Η Τουρκία παράγει περίπου το 50% της ετήσιας παγκόσμιας ζήτησης και έχει σχεδόν τα 3/4 (περίπου 73%) από τα συνολικά αποθέματα βορίου του κόσμου (Önder, Biçer, & Selen, 2013). Το 23% της παγκόσμιας παραγωγής βορίου είναι από το ορυχείο US Borax Boron κοντά στην Καλιφόρνια (Kistler & Helvacı, 1994).

Έχοντας την Etimine S.A ως μοναδικό εκπρόσωπο των βορικών αλάτων που παράγονται στην Τουρκία και διατίθενται στην αγορά της ΕΕ, η IGM Eti Maden είναι ο παγκόσμιος ηγέτης του τομέα της παραγωγής βορίου. Εξάγοντας το 97% των προϊόντων της σε βόριο σε περισσότερες από 100 χώρες (δηλαδή περίπου 400 διαφορετικούς προορισμούς), η αποκλειστική τουρκική κρατική επιχείρηση Eti Maden είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός βορικού άλατος στον κόσμο και έχει επίσης το μεγαλύτερο μερίδιο όσον αφορά την παγκόσμια αγορά βορίου (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

5.2.1.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Τα ορυκτά των βορικών ενώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών για πολλούς αιώνες που χρονολογούνται τουλάχιστον από τον 8^ο αιώνα όταν χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για τον προσδιορισμό και καθαρισμό χρυσού και ασημιού (Kistler & Helvacı, 1994).

Περίπου το 80% των ενώσεων βορίου που διατίθενται στην αγορά της ΕΕ χρησιμοποιείται σε ενδιάμεσες χρήσεις, όπως στην παρασκευή γυαλιού και στη σύνθεση νέων ουσιών, σε μείγματα κάτω από τα ειδικά όρια συγκέντρωσης και σε βιοκτόνες εφαρμογές. Το υπόλοιπο 1/5 χρησιμοποιείται στη γεωργία (13-14%), σε είδη (4-5%) και σε άλλες χρήσεις (2-3%) όπως επιχρίσματα, βιομηχανικά υγρά ή/και μεταλλουργικές εφαρμογές (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

Επιπλέον, το βόριο αποτελεί βασικό μικροθρεπτικό συστατικό για την κανονική, παραγωγική ανάπτυξη των φυτών και είναι ένα από τα επτά βασικά μικροθρεπτικά συστατικά για τα φυτά, σύμφωνα με τον κανονισμό για τα λιπάσματα της ΕΕ (2003/2003/ΕΚ). Τέλος, για λόγους ασφαλείας, η χρήση βορικών αλάτων είναι απαραίτητη για τους πυρηνικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

5.2.2 Οπτάνθρακας

5.2.2.1 Γενικά στοιχεία

Ο γαιάνθρακας είναι ένα ορυκτό καύσιμο και είναι τα αλλοιωμένα υπολείμματα προϊστορικής βλάστησης που αρχικά συσσωρεύτηκαν σε βάλτους και τύρφη. Η βλάστηση διαφόρων τύπων από την οποία προέρχεται ο άνθρακας, το βάθος της ταφής, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις σε αυτά τα βάθη και το χρονικό διάστημα στο οποίο ο γαιάνθρακας σχηματίζεται καθορίζουν τη ποιότητα του κάθε αποθέματος άνθρακα. Μία από τις υψηλότερες ποιότητες γαιάνθρακα είναι ο μεταλλουργικός άνθρακας ή ο οπτάνθρακας (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020). Είναι ο τύπος του άνθρακα ο οποίος κατά τη θέρμανση απουσία αέρα υφίσταται μετατροπή σε πλαστική κατάσταση, διογκώνεται και στη συνέχεια στερεοποιείται για να σχηματίσει το κοκ (Tiwari & Saxena, 2019).

Το κοκ είναι σημαντικό καύσιμο και αντιδραστήριο για την παραγωγή χάλυβα. Ο οπτάνθρακας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του κοκ είναι πλούσιος σε βιτρίνη με συγκεκριμένη αναλογία αδρανίτη. Απαιτείται να έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (<12%), θείο (<1%) και φώσφορο (<0,001%) (Falcon, 2013).



Εικόνα 27: Οπτάνθρακας (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020)

5.2.2.2 Παραγωγή

Ο γαιάνθρακας είναι άφθονος, προσιτός και γεωγραφικά καλά κατανομημένος. Οι μεγάλες ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες οικονομίες είναι σε θέση να χρησιμοποιούν μεγάλα εγχώρια αποθέματα γαιάνθρακα, ενώ διατίθεται

επίσης από μια μεγάλη ποικιλία πηγών σε μια καλά προμηθεύσιμη παγκόσμια αγορά.

Οι τέσσερις μεγαλύτεροι παραγωγοί οπτάνθρακα είναι η Κίνα (54%), η Αυστραλία (15%), οι ΗΠΑ (7%) και η Ρωσία (7%). Η Κίνα (77 Mt), η Ιαπωνία (54 Mt), η Ινδία (38 Mt) και η Νότια Κορέα (31 Mt) ήταν οι μεγαλύτεροι καταναλωτές λόγω της ταχείας αστικοποίησης και της εκβιομηχάνισης. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας, η παγκόσμια παραγωγή οπτάνθρακα αυξήθηκε από περίπου 800 Mt το 2009 σε περίπου 1000 Mt το 2013 (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

5.2.2.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

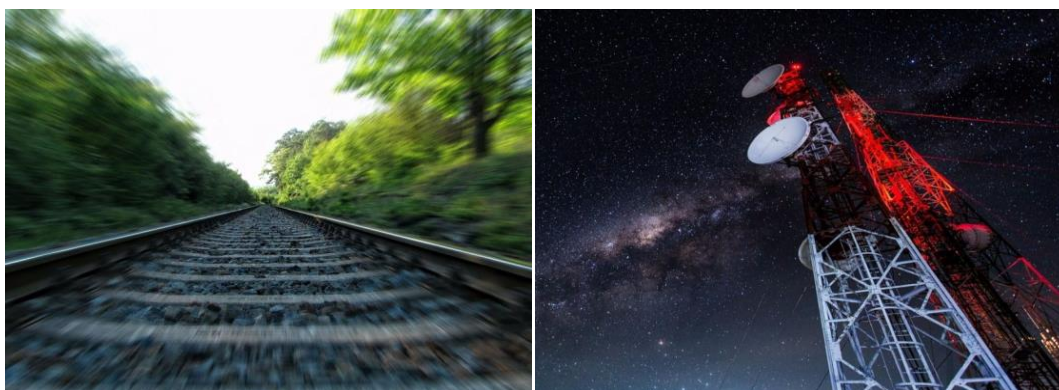
Η πιο σημαντική χρήση του οπτάνθρακα είναι στην παραγωγή χάλυβα. Το 70% του χάλυβα που παράγεται σήμερα χρησιμοποιεί άνθρακα. Το 2010, η παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστου χάλυβα ανήλθε σε 1,4 δισεκατομμύρια τόνους, απαιτώντας 721 εκατομμύρια τόνους οπτάνθρακα. Χρειάζονται περίπου 770 kg άνθρακα για την παραγωγή 1 τόνου χάλυβα (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

Ο χάλυβας είναι ένα από τα πιο αποδοτικά σύγχρονα κατασκευαστικά υλικά. Προσφέρει την υψηλότερη αναλογία αντοχής προς βάρος κάθε υλικού που χρησιμοποιείται συνήθως και είναι εξαιρετικά ανθεκτική. Πρόκειται για ένα βασικό υλικό που χρησιμοποιείται στον κατασκευαστικό τομέα, για την κατασκευή πολυώροφων κτιρίων, γεφυρών και σηράγγων (Εικ. 28), στον τομέα των μεταφορών, για την κατασκευή σιδηρόδρομων (Εικ. 28), αμαξοστοιχιών, αεροσκαφών, πλοίων και οχημάτων και στις συσκευές του νοικοκυριού (BHP, 2019).

5.2.2.4 Κόστος

Ο οπτάνθρακας δεν είναι ομοιογενές προϊόν. Διαφέρει σε ποιότητα με τον σκληρό οπτάνθρακα που αντιπροσωπεύει τον υψηλότερο βαθμό που προσελκύει μια υψηλή τιμή. Οι ημι-μαλακοί ή υψηλής πηκτικότητας οπτάνθρακες είναι κατώτερης ποιότητας και ως εκ τούτου πωλούνται με έκπτωση (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

Η τιμή του γαιάνθρακα επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το φορτίο, η ασφάλιση και κατά πόσο η τιμή αναφέρεται στον συμβατικό άνθρακα ή όχι. Οι σημερινές τιμές οππάνθρακα είναι υψηλές και καθορίζονται κυρίως από τη ζήτηση στην Ασία και την Ευρώπη και την έλλειψη εφοδιασμού από τους κύριους προμηθευτές. Η μέση τιμή του μεταλλουργικού άνθρακα ήταν 133.5\$/τόνο το 2019 (EIA, 2020).



Εικόνα 28: Χρήση οππάνθρακα στον τομέα των μεταφορών (αριστερά) και στον κατασκευαστικό τομέα (δεξιά).

5.2.3 Χρώμιο (Χρωμίτης)

5.2.3.1 Γενικά στοιχεία

Το χρώμιο (Cr) με ατομικό αριθμό 24, είναι λαμπερό, αργυρόχρωμο μέταλλο (Εικ. 29) με ελαφρά κυανή απόχρωση (G.Miller, 2017), διανέμεται ευρέως στον φλοιό της Γης ως το εικοστό πιο άφθονο στοιχείο και υπάρχει κυρίως στη φύση σε συνδυασμένες μορφές σε συνολική συγκέντρωση 125 mg / kg. Εισέρχεται στην ατμόσφαιρα μέσω φυσικών πηγών (σκόνη, ηφαιστειακές εκρήξεις) καθώς και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (εξόρυξη, τήξη, διύλιση, κατασκευή κραμάτων). Το Cr υπάρχει σε διάφορες καταστάσεις οξειδωσης που κυμαίνονται από Cr (-II) έως Cr (VI). Οι ενώσεις Cr είναι σταθερές στη κατάσταση Cr (III) και εμφανίζονται στη φύση κυρίως σε αυτήν την κατάσταση. Η μορφή Cr (VI) είναι η δεύτερη πιο σταθερή κατάσταση, ωστόσο, το Cr (VI) εμφανίζεται σπάνια στη φύση (συνήθως παράγεται από ανθρωπογενείς πηγές) (AmirWaseem & Arshad, 2016).

Το μέταλλο αυτό αναφέρεται από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος ως ένας από τους 129 ρύπους προτεραιότητας. Συγκαταλέγεται επίσης μεταξύ των 25 επικίνδυνων ουσιών που πιστεύεται ότι αποτελούν τη

σημαντικότερη πιθανή απειλή για την ανθρώπινη υγεία (Sueker, 2005). Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεων είναι ιδιαίτερος σημαντική. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου και όχι του τρισθενούς που υπάρχει στα ορυκτά, θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικές, καθώς χαρακτηρίζονται επίσης ως πιθανές καρκινογόνες ουσίες (Walker et al, 2019).

Κύριο ορυκτό από το οποίο εξάγεται το μέταλλο είναι ο χρωμίτης, FeCr_2O_4 , όπου το χρώμιο βρίσκεται στη σταθερή του οξειδωτική κατάσταση Cr(III) (Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, 2005). Υπάρχει αριθμός σπανιότερων ορυκτών όπου το χρώμιο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση Cr(VI) και τα οποία είναι χρωμικά άλατα, με αντιπροσωπευτικότερο από αυτά τον κροκοϊτή, PbCrO_4 (Habashi, 2002).

Επιπροσθέτως, οι χρωμίτες διακρίνονται σε «στρωματοειδούς τύπου» (stratiform) χρωμίτες, όπως είναι στο Bushveld της Νότιας Αφρικής και σε «ασκοειδούς τύπου» (rodiform), όπως είναι οι χρωμίτες που απαντούν σε «Αλπικού» τύπου οφιόλιθους, όπως στην Ελλάδα, Τουρκία, Φιλιπίνες, κλπ. Από άποψη υφής, οι χρωμίτες διακρίνονται σε «συμπαγούς», «διάσπαρτου», «ταινιωτού» και τύπου «λεοπάρδαλης» (Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, 2005).

Στον Ελλαδικό χώρο υπάρχουν κοιτάσματα μόνο ασκοειδούς τύπου, ενώ εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα μεταλλουργικού τύπου υπάρχουν στο Βούρινο (Σκούμτσα-Ξερολίβαδο) και στη Ροδιανή. Επιπλέον, πυρίμαχου τύπου είναι το κοίτασμα της Ερέτριας Φαρσάλων (Τσαγκλί) και του Δομοκού, όπου όμως είναι αδύνατη η εκμετάλλευσή του λόγω των υπόγειων υδάτων. Τέλος, τα πλατινοειδή στους ελλαδικούς χρωμίτες κυμαίνονται από 100ppb - 3ppm, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους πλούσιους σε Cr, από ότι στους πλούσιους σε Al χρωμίτες (Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, 2005).



Εικόνα 29: Χρώμιο (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020)

5.2.3.2 Παραγωγή

Οι κυριότεροι παραγωγοί χρωμίου είναι η Νότια Αφρική, το Καζακστάν, η Ινδία, η Τουρκία και το Ζιμπάμπουε. Η παγκόσμια συνολική παραγωγή για το 2019 ήταν 44 εκατ μετρικοί τόνοι με την μεγαλύτερη παραγωγή να σημειώθηκε στη Νότια Αφρική. Αξίζει να σημειωθεί πως από το 2010 η παγκόσμια συνολική παραγωγή έχει αυξηθεί κατά 23.7 εκατ μετρικούς τόνους (Garside, 2020).

5.2.3.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το χρώμιο παρουσιάζει μεγάλο πλήθος εφαρμογών τόσο στις βιομηχανίες μετάλλου όσο και στη χημική βιομηχανία, σχετιζόμενο με χιλιάδες καταναλωτικά προϊόντα. Το 90% της εμπορικής χρήσης του χρωμίου αποτελείται από δύο εφαρμογές. Η μία είναι η χρήση του χρωμίου στην παραγωγή κραμάτων για επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών με σκοπό την αύξηση της αντοχής των μετάλλων στην οξείδωση και στη διάβρωση. Η δεύτερη είναι η χρήση του χρωμίου στην παραγωγή ανοξείδωτου και επιχρωμιωμένου χάλυβα (Dhal et al, 2013).

Το υπόλοιπο 10% χρησιμοποιείται ως χημικό (5%) (βυρσοδεψεία, χρυσοχοΐα, συντήρηση ξύλου και χρωστική) και σε πυρίμαχα υλικά (5%) σιδήρου και χάλυβα, τσιμέντου, γυαλιού και κεραμικών. Επιπλέον, το χρώμιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωστικών και καταλυτών, στη κλωστοϋφαντουργία, στο μελάνι φωτοτυπικών μηχανημάτων και στις μαγνητοταινίες (Μιχαηλίδης, 2015).

5.2.3.4 Κόστος

Μία σοβαρή έλλειψη χρωμίου σε συνδυασμό με την σταθερή ζήτησή του, έχει προκαλέσει την τιμή του μετάλλου να φτάσει στο υψηλότερο επίπεδο μέσα σε σχεδόν επτά χρόνια. Το 2018 η τιμή του κυμαινόταν περίπου στο εύρος 13000-14000 \$/τόνο. Ο υψηλότερος στρατιωτικός προϋπολογισμός των ΗΠΑ για το 2018 έδειξε επίσης ότι θα υπάρξει αυξανόμενη ζήτηση από κατασκευαστές αεροδιαστημικού εξοπλισμού.

5.2.4 Μαγνησίτης

5.2.4.1 Γενικά στοιχεία

Ο μαγνησίτης είναι η κοινή ονομασία για το ανόργανο ανθρακικό μαγνήσιο ($MgCO_3$) και ήταν μία από τις αυθεντικές πηγές του οξειδίου του μαγνησίου που χρησιμοποιούσαν σε πυρίμαχα υλικά. Ο καθαρός μαγνησίτης περιέχει 47,7% οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και 52,3% διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) με ιχνοστοιχεία από Fe, Mn, Ca, Co, N και οργανικές ενώσεις. Είναι συνήθως λευκό ή κιτρινωπό με συμπαγή εμφάνιση. Δεν λιώνει, αλλά αποσυντίθεται στους 700°C. Το MgO σχηματίζεται στους 2800°C (Sadik et al, 2016).

Ο μαγνησίτης εμφανίζεται στη φύση σε τρεις διαφορετικές μορφές ως εξής: μακροκρυσταλλική πλούσια σε MgO (περιεκτικότητα σε MgO μεγαλύτερη από 43%), μικροκρυσταλλική μαζί με δολομίτη (η περιεκτικότητα σε MgO κυμαίνεται μεταξύ 39 και 43%), μακροκρυσταλλική με πολλές ακαθαρσίες και έχει περιεκτικότητα σε MgO μικρότερη από 39% (E. Barodi, 1998).



Εικόνα 30: Μαγνησίτης (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020)

5.2.4.2 Παραγωγή

Η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός Μαγνησίτη στον κόσμο, αντιπροσωπεύοντας το 69% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής το 2010. Οι επόμενοι μεγαλύτεροι παραγωγοί είναι η Σλοβακία, η Ρωσία, η Τουρκία, η Αυστρία, η Βραζιλία, η Ισπανία και η Αυστραλία, με 25% της παραγωγής μεταξύ τους. Η παραγωγή της ΕΕ εκτιμάται στο 9% της παγκόσμιας παραγωγής με σημαντικές

εισφορές από τη Σλοβακία (6%), την Ισπανία (2%) και την Ελλάδα (1%) (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020). Η παγκόσμια παραγωγή για το 2019 ανήλθε στα 27,58 εκατ μετρικούς τόνους, με την Κίνα να παράγει τα 19 εκατ από αυτούς (Garside, 2020).

5.2.4.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Η κύρια χρήση για το Μαγνησίτη είναι η παραγωγή μαγνησίου για τις πυρίμαχες βιομηχανίες (χάλυβας, τσιμέντο που ανέρχονται σε 84% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής). Το υπόλοιπο 16% του Μαγνησίτη χρησιμοποιείται για περιβαλλοντικές, γεωργικές και άλλες εφαρμογές (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020). Μερικές από αυτές τις εφαρμογές είναι (www.orykta.gr, 15/2/2020):

- Ζωοτροφές-Λιπάσματα
- Παραγωγή κεραμικών πλακιδίων
- Μεταλλουργία και Υδρομεταλλουργία
- Μονωτικά καλωδίων
- Βιομηχανικά δάπεδα
- Επεξεργασία απαερίων
- Πρόσθετα καυσίμων

Ο Μαγνησίτης χρησιμοποιείται σπάνια χωρίς να υποστεί φρύξη σε μαγνησία, αν και πωλούνται μικρές ποσότητες για εφαρμογές όπως σκλήρυνση σκωρίας και υδραυλική κατασκευές (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

5.2.5 Φωσφορίτης

5.2.5.1 Γενικά στοιχεία

Ο φωσφορίτης (Εικ. 31) είναι ιζηματογενές πέτρωμα που περιέχει μεγάλο ποσοστό φωσφορικών αλάτων. Η περιεκτικότητα σε P_2O_5 είναι μεγαλύτερη από 19,5% (Τριανταφυλλίδης, 2019). Τα φωσφορικά πετρώματα, δηλαδή τα πετρώματα με περιεκτικότητα σε P_2O_5 μεταξύ 7,5% και 19,5% (Τριανταφυλλίδης, 2019), σχηματίζονται σε ωκεανούς με τη μορφή φωσφορικού ασβεστίου, που ονομάζεται απατίτης. Ο φώσφορος είναι ένα βασικό στοιχείο για τη ζωή στον πλανήτη και δεν

μπορεί να αντικατασταθεί (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020). Ως παραπροϊόντα παραλαμβάνονται ουράνιο (U), φθόριο (F), βανάδιο (V) και σπάνιες γαίες (REE) (Τριανταφυλλίδης, 2019).

Τα κυριότερα ορυκτά του φωσφόρου είναι ο Φθοριοαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), ο Υδροξυλαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), ο Χλωριοαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), ο Ανθρακοαπατίτης ($(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na})_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH},\text{F})_2$), και ο Φρανκολίτης ($(\text{K},\text{Ca},\text{Mg},\text{Na})_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH},\text{F})_2$) (Τριανταφυλλίδης, 2019).



Εικόνα 31: Φωσφορίτης (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020)

5.2.5.2 Παραγωγή

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα φωσφορίτη εντοπίζονται στις Η.Π.Α., την Βόρεια Αφρική (Μαρόκο) και στην Ρωσία, όπου καλύπτουν το 75% της παγκόσμιας παραγωγής (Σκαρπέλης, 2006). Άλλες χώρες παραγωγής είναι η Κίνα και η Μέση Ανατολή (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020). Όσον αφορά την Ελλάδα, οι φωσφορίτες βρίσκονται στην Δυτική Ελλάδα και συνδέονται με ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθους) της γεωτεκτονικής ενότητας Ιονίου (Τριανταφυλλίδης, 2019).

Η παγκόσμια παραγωγή φωσφορίτη παρουσίασε σταθερή αύξηση για 30 χρόνια (1950-1980) με την παραγωγή να αυξάνεται από 22 σε 142 εκατ τόνους. Από τότε η ζήτηση είναι σχετικά περιορισμένη με αποτέλεσμα το 1995 η παγκόσμια παραγωγή να περιοριστεί στους 138 εκατ τόνους (Evans, 1997). Μετά η παραγωγή ξαναπαρουσίασε αύξηση αφού το 2012 η παγκόσμια παραγωγή έφτασε τους 195 Mt (IFA, 2012).

5.2.5.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Ο φώσφορος είναι ένα μέταλλο το οποίο είναι πολύ βασικό για την διασφάλιση της καλής λειτουργίας και είναι σημαντικό για την φυσιολογική ανάπτυξη των οστών και για την διατήρησή τους σε καλή κατάσταση. Επισημαίνεται πως το 85% φωσφόρου βρίσκεται στα οστά και στα δόντια και το υπόλοιπο 15% στους ιστούς στα διάφορα όργανα και κύτταρα (NCBI, 1997). Ο φώσφορος συμβάλλει στον μεταβολισμό των υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπών για παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον βοηθά στην διατήρηση ισοροπίας οξέων-βάσεων (pH) στο αίμα καθώς λειτουργεί ρυθμιστικά στο σώμα (Knochel, 2006).

Περίπου το 90% των φωσφορικών πετρωμάτων χρησιμοποιείται για λιπάσματα, συμπληρώματα ζωοτροφών, και το υπόλοιπο στη χημική βιομηχανία (Zarata & Roy, 2004). Για τη βιομηχανία λιπασμάτων συγκεκριμένα, οι φωσφορίτες αποτελούν την κύρια πηγή για την παραγωγή φωσφορικού οξέος (Τριανταφυλλίδης, 2019). Εκτός από τα φωσφορικά λιπάσματα για τη γεωργία (Εικ. 32), ο φωσφορίτης χρησιμοποιείται επίσης σε συντηρητικά τροφίμων, αλεύρι ψησίματος, φαρμακευτικά προϊόντα, αντιδιαβρωτικά μέσα, καλλυντικά, μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, απορρυπαντικά, κεραμικά, επεξεργασία νερού και μεταλλουργία (Britt, 2013).

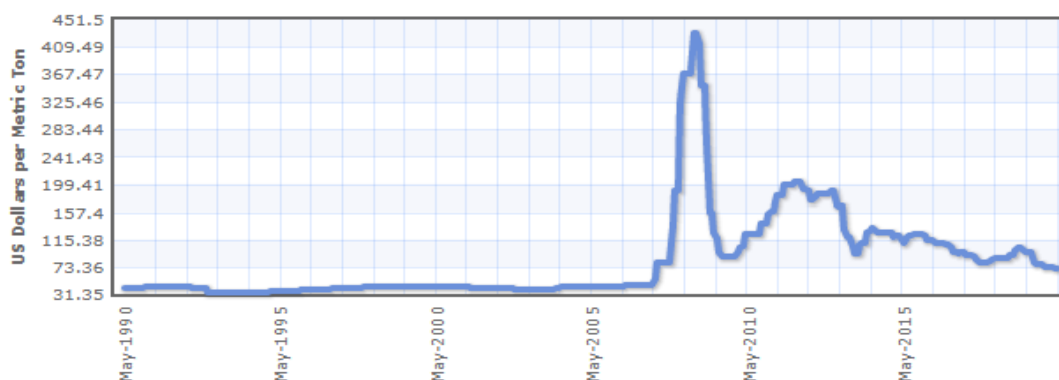


Εικόνα 32: Εφαρμογές του φωσφορίτη στη γεωργία

5.2.5.4 Κόστος

Οι τιμές της αγοράς φωσφοριτών έχουν δείξει δύο μεγάλες αυξήσεις κατά την περίοδο 30 ετών έως το 2020, με περιόδους μικρότερης μεταβλητότητας στο ενδιάμεσο, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6. Αυτά τα γεγονότα αύξησης των τιμών φαίνεται ότι σχετίζονται με το αυξανόμενο επενδυτικό κόστος που απαιτείται για νέα κοιτάσματα ορυχείων, και ως εκ τούτου αναμένεται να επαναληφθεί στο μέλλον.

Έτσι, η αστάθεια των τιμών των φωσφορικών πετρωμάτων είναι πιθανό να έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο στις τιμές των τροφίμων από την αύξηση του κόστους εκμετάλλευσης των φωσφορικών πετρωμάτων (Mew, 2015).



Διάγραμμα 6: Τιμή αγοράς φωσφορίτη την περίοδο 1990-2020 (IndexMundi, 2020)

5.2.6 Μεταλλικό πυρίτιο

5.2.6.1 Γενικά στοιχεία

Το μέταλλο του πυριτίου (Si), στην καθαρή του μορφή, είναι ένα γκρι μεταλλικό λαμπερό μεταλλοειδές στοιχείο με ατομικό αριθμό 14. Το μεταλλουργικό πυρίτιο είναι γνωστό ως μέταλλο πυριτίου λόγω της λαμπερής του εμφάνισης (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020). Είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης. Το πυρίτιο δεν εμφανίζεται ελεύθερο στη φύση αλλά σε συνδυασμό με οξυγόνο με την πιο συνηθισμένη του μορφή να είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂). Η κρυσταλλική του μορφή δεν αντιδρά παρα μόνο στις υψηλές θερμοκρασίες. Δεν αντιδρά επίσης με τα υδατικά οξέα σε αντίθεση με το λιωμένο πυρίτιο που είναι εξαιρετικά δραστικό υλικό. Σχηματίζει κράματα ή πυριτίδια με τα περισσότερα μέταλλα και αναγάγει γρήγορα τα περισσότερα μεταλλικά οξείδια λόγω της μεγάλης ενθαλπίας σχηματισμού του διοξειδίου του πυριτίου (Greenwood & Earnshaw, 1997).

5.2.6.2 Παραγωγή

Το μεταλλικό πυρίτιο παράγεται συνήθως με τη τήξη βυθισμένων ηλεκτρικών κλιβάνων τόξου, που είναι μια ενεργειακά εντατική διαδικασία. Η περαιτέρω

επεξεργασία του υλικού σε διαφορετικούς βαθμούς προϊόντος το καθιστά εφαρμόσιμο σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες. Η Κίνα κατέχει δεσπόζουσα θέση στην παραγωγή μεταλλικού πυριτίου (61% της συνολικής επεξεργασμένης παραγωγής κατά μέσο όρο κατά την περίοδο 2010-2014). Η παραγωγή αυτή δεν είναι μόνο πολύ πάνω από την εγχώρια κατανάλωση, αλλά και πολύ πάνω από τη συνολική παγκόσμια ζήτηση για μεταλλικό πυρίτιο. Η Κινεζική ικανότητα σε παραγωγή μεταλλικού πυριτίου ανήλθε σε 4,6 εκατομμύρια τόνους. Η Βραζιλία, η Αυστραλία, η Νότια Αφρική, το Καζακστάν και η Ταϊλάνδη είναι άλλοι παραγωγοί εκτός της Ευρώπης, καθώς και οι ΗΠΑ. Στην Ευρώπη, οι χώρες παραγωγής είναι η Γαλλία, η Ισπανία, η Γερμανία, η Νορβηγία, η Βοσνία και η Ισλανδία (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020). Η παγκόσμια παραγωγή πυριτίου για το 2019 εκτιμήθηκε στα 7 εκατ μετρικούς τόνους (Garside, 2020).



Εικόνα 33: Μεταλλικό πυρίτιο (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020)

5.2.6.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το πυρίτιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή σιλικόνων, ως "σκληρυντικό" ή στοιχείο κράματος για την παραγωγή κραμάτων αλουμινίου, και στην κατασκευή μικροεπεξεργαστών και ηλιακών κυψελών. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται επίσης ως δευτερογενές πρόσθετο τήξης στην κατασκευή φωτονικών συσκευών και στην κατασκευή βιομηχανικών πυρίμαχων υλικών. Η βιομηχανία επενδύει στην Ενέργεια και Ανάπτυξη για τη διαμόρφωση του πυριτίου υψηλής αξίας που δεσμεύεται στην αγορά φωτοβολταϊκών και στις εφαρμογές της μπαταρίας (www.criticalrawmaterials.org, 1/3/2020).

Το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο είναι επίσης ένα κρίσιμο υλικό ημιαγωγών που απαντάται στη σύγχρονη ηλεκτρονική. Ως υλικό υποστρώματος που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET), LED και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, το πυρίτιο μπορεί να βρεθεί σχεδόν σε όλους τους υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, tablet, τηλεοράσεις, ραδιόφωνα και άλλες σύγχρονες συσκευές επικοινωνίας. Υπολογίζεται ότι περισσότερο από το ένα τρίτο όλων των ηλεκτρονικών συσκευών περιέχουν τεχνολογία ημιαγωγών με βάση το πυρίτιο (Bell, 2019).

5.2.6.4 Κόστος

Το κόστος παραγωγής του πυριτίου εξαρτάται από την παρεχόμενη ποιότητα. Απαιτούνται περίπου 6 τόνοι πρώτης ύλης για την παραγωγή 1 τόνου πυριτίου, 2.7 τόνοι χαλαζία, 1.5 τόνοι αναγωγικών ουσιών και 1.5 τόνοι ξύλου. Μία άλλη σημαντική παράμετρος κόστους είναι η ενέργεια (13.000 Kwh / t πυριτίου). Η τιμή αγοράς του μεταλλικού πυριτίου έφτασε τα 2.425 \$/kg (Garside, 2020).

5.3 Κατάλογος 2017

Στην ανακοίνωσή της το 2017, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή επικαιροποίησε τον κατάλογο των κρίσιμων πρώτων υλών από το 2014 και παρουσιάστηκε ένας κατάλογος με 27 κρίσιμες πρώτες ύλες για την ΕΕ ως αποτέλεσμα μιας τρίτης αξιολόγησης. Υπενθυμίζεται πως η επικαιροποίηση συμβαίνει κάθε τρία έτη αφού πρέπει να παρουσιάζονται οι εξελίξεις στην αγορά, στην παραγωγή και στην τεχνολογία. Παρατηρείται πως οι κρίσιμες πρώτες ύλες αυξάνονται με την κάθε ανανέωση του καταλόγου (European-Commission, 2017).

Επιπλέον, όπως αναφέρεται και στους προηγούμενους αναθεωρημένους καταλόγους και εδώ οι 27 πρώτες ύλες θεωρούνται κρίσιμης σημασίας για την Ευρωπαϊκή Ένωση λόγω το ότι οι κίνδυνοι ανεπαρκούς εφοδιασμού και οι επιπτώσεις τους για την οικονομία είναι μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τις περισσότερες άλλες πρώτες ύλες (European-Commission, 2017). Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως σε σχέση με την λίστα του 2014 εκτός από την πρόσθεση των 9 κρίσιμων πρώτων υλών παρατηρείται η αφαίρεση του Χρωμίου και του Μαγνησίτη και τα νέα αυτά

μέταλλα περιγράφονται παρακάτω εκτός από τον φώσφορο που έχει περιγραφεί στην παράγραφο 5.2.5.

Πίνακας 4: Κατάλογος ΕΕ κρίσιμων πρώτων υλών για το 2017 (European-Commission, 2017)

Πρώτες ύλες	Κύριοι παραγωγοί (2010-2014)	Κυριότεροι εισαγωγείς στην ΕΕ (2010-2014)	Πηγές εφοδιασμού της ΕΕ (2010-2014)	Βαθμός εξάρτησης από εισαγωγές	Δείκτες υποκ/σης EI/SR	Βαθμός εισροής από ανακύκλωση στο τέλος του κύκλου ζωής
Αντιμόνιο	Κίνα (87%) Βιετνάμ (11%)	Κίνα (90%) Βιετνάμ (4%)	Κίνα (90%) Βιετνάμ (4%)	100%	0,9 /0,93	28%
Βαρίτης	Κίνα (44%) Ινδία (18%) Μαρόκο (10%)	Κίνα (53%) Μαρόκο (37%) Τουρκία (7%)	Κίνα (34%) Μαρόκο (30%) Γερμανία (8%) Τουρκία (6%) Ηνωμένο Βασίλειο (5%) Άλλες χώρες της ΕΕ (4%)	80%	0,93/0,94	1%
Βηρύλλιο	ΗΠΑ (90%) Κίνα (8%)	ά.α.	ά.α.	ά.α.	0,99/0,99	0%
Βισμούθιο	Κίνα (82%), Μεξικό (11%) Ιαπωνία (7%)	Κίνα (84%)	Κίνα (84%)	100%	0,96/0,94	1%
Βορικά άλατα	Τουρκία (38%) ΗΠΑ (23%) Αργεντινή (12%)	Τουρκία (98%)	Τουρκία (98%)	100%	1,0/1,0	0%
Κοβάλτιο	Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (64%) Κίνα (5%) Καναδάς (5%)	Ρωσία (91%) Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (7%)	Φινλανδία (66%) Ρωσία (31%)	32%	1,0/1,0	0%
Άνθρακας Οπτι/σης	Κίνα (54%) Αυστραλία (15%) ΗΠΑ (7%) Ρωσία (7%)	ΗΠΑ (39%) Αυστραλία (36%) Ρωσία (9%) Καναδάς (8%)	ΗΠΑ (38%) Αυστραλία (34%) Ρωσία (9%) Καναδάς (7%) Πολωνία (1%) Γερμανία (1%) Τσεχία (1%) Ηνωμένο Βασίλειο (1%)	63%	0,92/0,92	0%
Αργυρα-δάμας	Κίνα (64%) Μεξικό (16%) Μογγολία (5%)	Μεξικό (38%) Κίνα (17%) Νότια Αφρική (15%) Ναμίμπια (12%) Κένυα (9%)	Μεξικό (27%) Ισπανία (13%) Κίνα (12%) Ν. Αφρική (11%) Ναμίμπια (9%) Κένυα (7%) Γερμανία (5%) Βουλγαρία (4%) Ηνωμένο Βασίλειο (4%) Άλλες χώρες της ΕΕ (1%)	70%	0,98/0,97	1%

Γάλλιο	Κίνα (85%) Γερμανία (7%) Καζαχστάν (5%)	Κίνα (53%) ΗΠΑ (11%) Ουκρανία (9%) Νότια Κορέα (8%)	Κίνα (36%) Γερμανία (27%) ΗΠΑ (8%) Ουκρανία (6%) Νότια Κορέα (5%) Ουγγαρία (5%)	34%	0,95/0,96	0%
Γερμάνιο	Κίνα (67%) Φινλανδία (11%) Καναδάς (9%) ΗΠΑ (9%)	Κίνα (60%) Ρωσία (17%) ΗΠΑ (16%)	Κίνα (43%) Φινλανδία (28%) Ρωσία (12%) ΗΠΑ (12%)	64%	1,0/1,0	2%
Άφνιο	Γαλλία (43%) ΗΠΑ (41%) Ουκρανία (8%) Ρωσία (8%)	Καναδάς (67%) Κίνα (33%)	Γαλλία (71%) Καναδάς (19%) Κίνα (10%)	9 %	0,93/0,97	1 %
Ήλιο	Ηνωμένες Πολιτίες (73%) Κατάρ (12%) Αλγερία (10%)	ΗΠΑ (53%) Αλγερία (29%) Κατάρ (8%) Ρωσία (8%)	ΗΠΑ (51%) Αλγερία (29%) Κατάρ (8%) Ρωσία (7%) Πολωνία (3%)	96 %	0,94/0,96	1 %
Ίνδιο	Κίνα (57%) Νότια Κορέα (15%) Ιαπωνία (10%)	Κίνα (41%) Καζαχστάν (19%) Νότια Κορέα (11%) Χονγκ Κονγκ (8%)	Κίνα (28%) Βέλγιο (19%) Καζαχστάν (13%) Γαλλία (11%) Νότια Κορέα (8%) Χονγκ Κονγκ (6%)	0%	0,94/0,97	0%
Μαγνήσιο	Κίνα (87%) Ηνωμένες Πολιτίες (5%)	Κίνα (94 %)	Κίνα (94%)	100%	0,91/0,91	9%
Φυσικός γραφίτης	Κίνα (69%) Ινδία (12%) Βραζιλία (8%)	Κίνα (63%) Βραζιλία (13%) Νορβηγία (7%)	Κίνα (63%) Βραζιλία (13%) Νορβηγία (7%) ΕΕ (< 1%)	99%	0,95/0,97	3%
Φυσικό καουτσούκ	Ταϊλάνδη (32%) Ινδονησία (26%) Βιετνάμ (8%) Ινδία (8%)	Ινδονησία (32%) Μαλαισία (20%) Ταϊλάνδη (17%) Ακτή Ελεφαντοστού (12%)	Ινδονησία (32%) Μαλαισία (20%) Ταϊλάνδη (17%) Ακτή Ελεφαντοστού (12%)	100%	0,92/0,92	1%
Νιόβιο	Βραζιλία (90%) Καναδάς (10%)	Βραζιλία (71%) Καναδάς (13%)	Βραζιλία (71%) Καναδάς (13%)	100%	0,91/0,94	0,3%
Φωσφορίτης	Κίνα (44%) Μαρόκο (13%) Ηνωμένες Πολιτίες (13%)	Μαρόκο (31%) Ρωσία (18%) Συρία (12%) Αλγερία (12%)	Μαρόκο (28%) Ρωσία (16%) Συρία (11%) Αλγερία (10%) ΕΕ– Φινλανδία (12%)	88%	1,0 / 1,0	17%

Σκάνδιο	Κίνα (66%) Ρωσία (26%) Ουκρανία (7%)	Ρωσία (67%) Καζαχστάν (33%)	Ρωσία (67%) Καζαχστάν (33%)	100%	0,91/0,95	0%
Μεταλλικό πυρίτιο	Κίνα (61%) Βραζιλία (9%) Νορβηγία (7%) ΗΠΑ (6%) Γαλλία (5%)	Νορβηγία (35%) Βραζιλία (18%) Κίνα (18%)	Νορβηγία (23%) Γαλλία (19%) Βραζιλία (12%) Κίνα (12%) Ισπανία (9%) Γερμανία (5%)	64%	0,99/0,99	0%
Ταντάλιο	Ρουάντα (31%) Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (19%) Βραζιλία (14%)	Νιγηρία (81%) Ρουάντα (14%) Κίνα (5%)	Νιγηρία (81%) Ρουάντα (14%) Κίνα (5%)	100%	0,94/0,95	1%
Βολφράμιο	Κίνα (84%) Ρωσία (4%)	Ρωσία (84%) Βολιβία (5%) Βιετνάμ (5%)	Ρωσία (50%) Πορτογαλία (17%) Ισπανία (15%) Αυστρία (8%)	44%	0,94/0,97	42%
Βανάδιο	Κίνα (53%) Νότια Αφρική (25%) Ρωσία (20%)	Ρωσία (71%) Κίνα (13%) Νότια Αφρική (13%)	Ρωσία (60%) Κίνα (11%) Νότια Αφρική (10%) Βέλγιο (9%) Ηνωμένο Βασίλειο (3%) Κάτω Χώρες (2%) Γερμανία (2%) Άλλες χώρες της ΕΕ (0,5%)	84%	0,91/0,94	44%
Μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου	Νότια Αφρική (83%) Ρωσία (46%)	Ελβετία (34%) Νότια Αφρική (31%) ΗΠΑ (21%) Ρωσία (8%)	Ελβετία (34%) Νότια Αφρική (31%) ΗΠΑ (21%) Ρωσία (8%)	99,6%	0,93/0,98	14%
Βαριές σπάνιες γαίες	Κίνα (95%)	Κίνα (40%) ΗΠΑ (34%) Ρωσία (25%)	Κίνα (40%) ΗΠΑ (34%) Ρωσία (25%)	100%	0,96/0,89	8%
Ελαφρές σπάνιες γαίες	Κίνα (95%)	Κίνα (40%) ΗΠΑ (34%) Ρωσία (25%)	Κίνα (40%) ΗΠΑ (34%) Ρωσία (25%)	100%	0,90/0,93	3%
Φώσφορος	Κίνα (58%) Βιετνάμ (19%) Καζαχστάν (13%) ΗΠΑ (11%)	Καζαχστάν (77%) Κίνα (14%) Βιετνάμ (8%)	Καζαχστάν (77%) Κίνα (14%) Βιετνάμ (8%)	100%	0,91/0,91	0%

5.3.1 Βαρίτης

5.3.1.1 Γενικά στοιχεία

Ο βαρίτης είναι το θειικό ορυκτό του βαρίου που απαντάται ελεύθερο στη φύση. Έχει χημικό τύπο $BaSO_4$ (θειικό βάριο) με 65.7% BaO και 34.3% SO_3 . Περιέχει λίγα ή καθόλου διαλυτά άλατα και είναι αδιάλυτος στο νερό και το οξύ. Οι καθαροί βαρίτες είναι λευκοί αδιαφανείς έως διαφανείς, αλλά οι ακαθαρσίες προκαλούν μεγάλη διακύμανση στο χρώμα. Είναι χημικά αδρανής και έχει υψηλή πυκνότητα. Σχηματίζει μια ιδιάζουσα υφή, κατά την οποία οι τραπεζοειδείς ή πρισματικοί κρύσταλλοι τοποθετούνται ομοκεντρικά, αυξανόμενοι σε μέγεθος όσο απομακρύνονται από το κέντρο. Είναι το κύριο μεταξύ των λίγων ορυκτών βαρίου που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο. Είναι το πιο διαδεδομένο άνυδρο θειικό άλας μετά τον ανυδρίτη. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «βαρύς» λόγω του υψηλού ειδικού του βάρους (Raghu, 1998).



Εικόνα 34: Βαρίτης (www.criticalrawmaterials, 6/3/2020)

5.3.1.2 Παραγωγή

Η παγκόσμια παραγωγή συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με τη δραστηριότητα γεώτρησης πετρελαιοπηγών και αυξήθηκε από 6,0 έως 6,5 εκατομμύρια τόνους ετησίως στις αρχές της δεκαετίας του 2000 σε περίπου 8,7 εκατομμύρια τόνους το 2017. Κατά την περίοδο 2010-2016, 8,6 εκατομμύρια τόνοι βαρίτη παράγονται κατά μέσο όρο ετησίως στον κόσμο. Η Κίνα ήταν ο μεγαλύτερος παραγωγός και αντιπροσώπευε το 45% της παγκόσμιας παραγωγής ιδιαίτερα την περίοδο 2010-

2014. Η Ινδία, το Μαρόκο, οι ΗΠΑ, το Ιράν, η Ρωσία και το Καζακστάν αντιπροσώπευαν συνολικά το 40%. Ο μεγαλύτερος προμηθευτής βαρίτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η Κίνα, αλλά το μερίδιό της μειώθηκε σταθερά από 61% το 2010 σε 39% το 2016, ενώ το Μαρόκο και η Τουρκία σημείωσαν αύξηση κατά το διάστημα αυτό (15% και 4% το 2016) (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020).

5.3.1.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Ο βαρίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές βιομηχανίες. Η πιο γνωστή και μεγαλύτερη χρήση του είναι ως παράγοντας στάθμισης στα υγρά διάτρησης από τη βιομηχανία πετρελαίου και αερίου όπου το υψηλό ειδικό βάρος του βοηθά στη συγκράτηση πιέσεων και στην αποφυγή εκρήξεων (Raghu, 1998).

Στον κλάδο των κατασκευών, ο βαρίτης χρησιμοποιείται στη θωράκιση πυρηνικών αντιδραστήρων καθώς επίσης και σε μίγμα με καουτσούκ και ασφαλτο κατάλληλα ανθεκτικό για χώρους στάθμευσης, δρόμους και αεροδρόμια (Raghu, 1998).

Ο βαρίτης και οι ενώσεις βαρίου χρησιμοποιούνται επίσης ως πληρωτικά ή πρόσθετα σε βιομηχανικά προϊόντα όπως καουτσούκ, βαφές, κεραμικά και γυαλί, σκυρόδεμα υψηλής πυκνότητας και γύψο, διηλεκτρικά και ιατρικές εφαρμογές (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020).

5.3.1.4 Κόστος

Οι τιμές του βαρίτη εξαρτώνται από την απαιτούμενη ποσότητα επεξεργασίας που καθορίζεται από την τελική χρήση και την απαιτούμενη ποιότητα. Οι βαρίτες γεώτρησης προσελκύουν τις χαμηλότερες τιμές, ενώ οι εφαρμογές πλήρωσης αγγίζουν υψηλότερες τιμές, μετά από φυσική επεξεργασία με λείανση και κονιοποίηση. Οι τιμές για τον κινέζικο βαρίτη γεώτρησης έχουν μειωθεί τα τελευταία πέντε χρόνια, από 131-135 \$/τόνο το 2012 και σε 80-90 \$/τόνο στο τέλος του 2017. Οι τιμές για τον κινέζικο λευκό βαρίτη ήταν σχετικά σταθερές κατά την περίοδο 2010-2017 λόγω περιορισμένης παραγωγής (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020).

5.3.2 Βισμούθιο

5.3.2.1 Γενικά στοιχεία

Το βισμούθιο (Bi) είναι ένα μέταλλο με ατομικό βάρος 208,98, ατομικό αριθμό 83, πυκνότητα 9,7 kg/m³ (20 °C), σημείο τήξεως 271,3 °C, σημείο ζέσεως 1560 ± 5° C και πρόκειται για ένα λευκό κρυσταλλικό μέταλλο με ροζ χρώμα. Η επιφανειακή βέβαια οξειδωσή του μπορεί να του δώσει μια ιριδίζουσα απόχρωση σε πολλά χρώματα. Οι φυσικές και χημικές του ιδιότητες μοιάζουν με αυτές του αρσενικού και αντιμονίου. Η αγωγιμότητά του σε στερεά κατάσταση είναι μόνο 0,48 της υγρής αγωγιμότητας και έχει τη χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα όλων των μετάλλων. Το βισμούθιο σχηματίζει ενώσεις σε οξειδωτικές καταστάσεις +3 και +5 (Fowler & Sexton, 2007).

Το βισμούθιο δεν απορροφάται αισθητά με εισπνοή ή με δερματική έκθεση. Η απορρόφηση από το γαστρεντερικό σύστημα είναι επίσης σχετικά χαμηλή, ενώ η συνολική απορρόφηση του βισμούθιου που λαμβάνεται είναι περίπου 1%. Το απορροφημένο βισμούθιο μεταφέρεται στο αίμα που συνδέεται με μια μεταλλοθειονίνη πλάσματος (MW 50000) και διανέμεται ευρέως σε όλους τους ιστούς. Το βισμούθιο συσσωρεύεται στα νεφρά, το ήπαρ, τη σπλήνα, τα οστά, τον πνεύμονα, την καρδιά και τους μυς. Τέλος, στα οστά μεταφέρεται πολύ αργά, με χρόνο ημίσειας ζωής από μήνες έως χρόνια (M.Gwaltney-Brant, 2013).



Εικόνα 35: Βισμούθινίτης Bi₂S₃

5.3.2.2 Παραγωγή

Το βισμούθιο είναι ένα σπάνιο στοιχείο, ως επί το πλείστον ανακτάται ως παραπροϊόν της επεξεργασίας μολύβδου και χαλκού (Levason & Reid, 2003). Απαντάται στα ορυκτά Βισμίτης (Bi_2O_3), Βισμούθιτης BiO_2CO_3 (Εικ. 35) και Βισμούθινίτης Bi_2S_3 . Η χώρα με την μεγαλύτερη παραγωγή (82% της συνολικής) είναι η Κίνα, ακολουθούμενη από το Μεξικό (11%) και την Ιαπωνία (7%). Άλλες χώρες με αξιοσημείωτα αποθέματα βισμούθιου είναι το Βιετνάμ, η Βολιβία και ο Καναδάς (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020). Η παγκόσμια παραγωγή έφτασε τους 18285 μετρικούς τόνους το 2019 (Garside, 2020).

5.3.2.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το Βισμούθιο βρίσκει εφαρμογές κυρίως σε εύτηκτα κράματα, φαρμακευτικά προϊόντα όπως $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ και (BiONO_3) , καλλυντικά, ηλεκτρονικά, καταλύτες και χρώματα. Επιπλέον, λόγω του χαμηλού σημείου τήξης και της ιδιότητας να διαστέλλεται κατά 3,3% κατά την πήξη, έχει χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή εκμαγείων υλικών όπου είναι ευαίσθητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Stoll, 2017). Πέρα από φαρμακευτικά προϊόντα, στην ιατρική, χρησιμοποιείται επίσης στη θεραπεία για εντερικές διαταραχές και θεραπείες του εγκεφάλου (Levason & Reid, 2003).

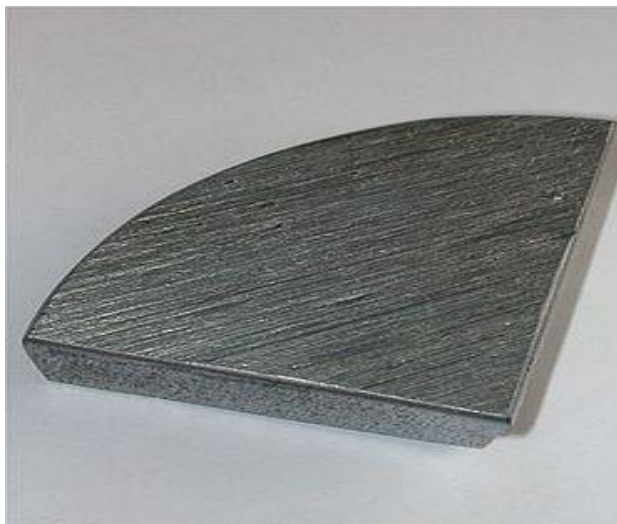
5.3.2.4 Κόστος

Το βισμούθιο δεν αποτελεί αντικείμενο διαπραγμάτευσης σε καμία αγορά ανταλλαγής μετάλλων. Επομένως καθιστάται δύσκολος ο καθορισμός μιας επίσημης τιμής. Κατά την τελευταία δεκαετία, η τιμή του βισμούθιου παρουσίασε μεγάλη διακύμανση. Το 2007, οι τιμές αυξήθηκαν δραστικά λόγω των κρατικών προσπαθειών για συγκέντρωση της παραγωγής βισμούθιου στην Κίνα. Η χρηματοπιστωτική κρίση το 2008 έφερε τις τιμές πίσω σε περίπου 15 \$/kg. Μεταξύ του 2010 και του 2014, οι τιμές αυξήθηκαν λόγω κερδοσκοπικών επενδύσεων και μειώθηκαν δραστικά στα 10 \$/kg το 2015 και το 2016. Οι τιμές παρέμειναν σταθερές από τότε (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020).

5.3.3 Βανάδιο

5.3.3.1 Γενικά στοιχεία

Το βανάδιο (V) με ατομικό αριθμό 23 είναι ένα μαλακό, ασημί γκρι, όλκιμο μέταλλο μετάπτωσης και βρίσκεται μόνο σε χημικά συνδυασμένη μορφή στη φύση (Εικ. 36). Το στοιχείο εμφανίζεται φυσικά σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά και σε αποθέσεις ορυκτών καυσίμων. Τα πιο σημαντικά ορυκτά είναι ο Καρνοτίτης ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1-3H_2O$), ο Βαναδινίτης ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), ο Ροσκοελίτης ($K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$) και ο Πατρονίτης (VS_4). Μεγάλες ποσότητες ιόντων βαναδίου βρίσκονται σε μερικούς οργανισμούς ιδιαίτερα στον ωκεανό ως ενεργό κέντρο ενζύμων όπως η βρωμοϋπεροξειδάση του βαναδίου ορισμένων ωκεανών φυκών. Το βανάδιο είναι πιθανώς ένα μικροθρεπτικό συστατικό στα θηλαστικά, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων, αλλά ο ακριβής ρόλος του σε αυτό το θέμα δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί κατάλληλα (Mwakikunga, 2013).



Εικόνα 36: Βανάδιο

Το βανάδιο ανακαλύφθηκε:

- 1) Από τον ισπανό Manuel del Rio στο Μεξικό
- 2) Το 1830 από τον Σουηδό χημικό Nils Sefström στο Φάλουν.

Ωστόσο, ο Σουηδός χημικός Jöns Jacob Berzelius επιβεβαίωσε ότι και τα δύο μέταλλα ήταν τα ίδια. Το μέταλλο στη συνέχεια απομονώθηκε σε σκόνη στην Αγγλία από τον Henry Roscoe το 1867, έπειτα παρασκευάστηκε σε όλκιμη μορφή λίγα χρόνια αργότερα. Επιπλέον, μέχρι το 1903 ξεκίνησε η πρώτη σημαντική εφαρμογή του νέου μετάλλου και έκτοτε η βιομηχανία βαναδίου επεκτάθηκε (Habashi, 2002).

5.3.3.2 Παραγωγή

Το βανάδιο λαμβάνεται με μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων που ξεκινά με το ψήσιμο θρυμματισμένου μεταλλεύματος με NaCl ή Na₂CO₃ στους 850 ° C περίπου για να δώσει μεταβαναδικό νάτριο (NaVO₃). Ένα υδατικό εκχύλισμα αυτού του στερεού οξινίζεται για να παράγει "ερυθρό κέικ", ένα άλας, το οποίο ανάγεται με μέταλλο ασβεστίου. Ως εναλλακτική λύση για παραγωγή μικρής κλίμακας, το πεντοξειδίο του βαναδίου ανάγεται με υδρογόνο ή μαγνήσιο. Χρησιμοποιούνται επίσης πολλές άλλες μέθοδοι, στις οποίες το βανάδιο παράγεται ως υποπροϊόν άλλων διεργασιών (Moskalyk & Alfantazi, 2003).

Σύμφωνα με την Αμερικανική Γεωλογική Υπηρεσία, η Βραζιλία, η Κίνα, η Ρωσία και η Νότια Αφρική αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής εμπορικού βαναδίου, που το 2019 ξεπέρασε τους 73000 τόνους (USGS, 2020). Με δεδομένο ότι τη ζήτηση για το στοιχείο αναμένεται να αυξηθεί, οι εταιρείες εξόρυξης εξερευνούν πιθανές τοποθεσίες. Οι υποσχόμενες τοποθεσίες είναι στις Ηνωμένες Πολιτείες, τον Καναδά και την Κεντρική και Νότια Αμερική.

5.3.3.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το βανάδιο χρησιμοποιείται συνήθως στην παραγωγή κραμάτων αλουμινίου, καταλυτικών μέσων και μπαταριών βαναδίου (Wang, et al., 2020). Το βανάδιο παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλούς βιομηχανικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ποικίλες εφαρμογές όπως η παραγωγή SO₃ από SO₂, επιλεκτική οξειδωση υδρογονανθράκων, αναγωγή οξειδίων του αζώτου με αμμωνία και στην παραγωγή πολλών χημικών και χημικών ενδιάμεσων. Τέτοιοι καταλύτες αποτελούνται συνήθως από ενώσεις βαναδίου που υποστηρίζονται από οξειδία όπως πυρίτιο, αλουμίνα, τιτάνια κλπ. Και η δραστηρότητά τους εξαρτάται από παράγοντες όπως η χημική μορφή και το κρυσταλλικό περιβάλλον του βαναδίου (MacKenzie & Smith, 2020).

5.3.3.4 Κόστος

Οι μέσες τιμές αγοράς του πεντοξειδίου του βαναδίου 2019 μειώθηκαν κατά 28% σε σύγκριση με τις τιμές του 2018 και οι τιμές του κράματος βαναδίου-σιδήρου

μειώθηκαν κατά 41% σε 23 \$ ανά λίβρα το 2019 σε σύγκριση με το 2018. Τον Ιανουάριο του 2019, οι τιμές του κράματος βαναδίου-σιδήρου ήταν κατά μέσο όρο 43,10 \$ ανά λίβρα, αλλά συνέχισαν να μειώνονται για το υπόλοιπο του 2019 (USGS, 2020).

5.3.4 Αφνιο

5.3.4.1 Γενικά στοιχεία

Το άφνιο (Hf) είναι ένα χημικό στοιχείο το οποίο βρίσκεται στην 4η ομάδα περιοδικού πίνακα. Πρόκειται για λαμπερό, ασημί-γκρίζο μέταλλο απρόσβλητο από οξέα και βάσεις που αντιστέκεται στη διάβρωση. Δεν έχει γνωστό βιολογικό ρόλο αλλά έχει χαμηλή τοξικότητα. Είναι αρκετά διαδεδομένο στην φύση αλλά πάντα σε μίγμα με ορυκτά Ζιρκονίου (Pedersen, 2018).

Την ύπαρξη του αφνίου πρόβλεψε πρώτος ο Μεντελέγιεφ το 1870. Το 1921 ο Νιλς Μπορ έδειξε ότι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 72 πρέπει να έχει ατομική δομή όμοια με του ζιρκονίου και γι' αυτό δε θα έπρεπε να αναζητείται στις σπάνιες γαίες, όπως πίστευαν μέχρι τότε, αλλά στα ορυκτά του ζιρκονίου. Εν τέλει, το άφνιο ανακαλύφθηκε στην Κοπεγχάγη (Krebs, 2006).

Παρόλο που έχει θερμοκρασία τήξης 2230 °C, θεωρείται γενικά ένα αντιδραστικό μέταλλο, αντί για πυρίμαχο. Επιπροσθέτως, υπόκειται σε σοβαρή θραυστότητα, από σχετικά μικρές ποσότητες ακαθαρσιών και είναι σπάνια φρυγμένο μέταλλο. Γενικώς σχηματίζεται με θερμή έλαση μεταξύ των θερμοκρασιών 550 °C και 800 °C και μέσω των εργασιών ανόπτησης, μπορεί να ελαθεί σε ψυχρή κατάσταση μόνο το 15%-25% (J.L.Johnson, 2010).

Το υψηλό κόστος παραγωγής του αφνίου αποκλείει την εκτεταμένη χρήση του για δομικά στοιχεία. Το μέταλλο άφνιου είναι σχετικά ασφαλές στην εργασία και χρήση σε συνηθισμένο περιβάλλον και είναι σχετικά αδρανές προς τον ανθρώπινο ιστό. Δεν είναι χημικά επιβλαβές για το περιβάλλον. Τέλος, το μεταλλικό άφνιο σε σκόνη μπορεί να αναφλεγεί αυθόρμητα, καθώς επίσης ως αεροζόλ μπορεί να εκραγεί και οι πυρκαγιές σβήνουν καλύτερα με την εξουδετέρωση (Rosenberg, 2001).



Εικόνα 37: Άφνιο

5.3.4.2 Παραγωγή

Επειδή το άφνιο και το ζirkόνιο βρίσκονται πάντα μαζί στη φύση, και τα δύο μέταλλα εξευγενίζονται και παράγονται μέσω της διαδικασίας Kroll. Το οξειδίο του ζirkονίου και ο ζirkονίτης (ένα πυριτικό ορυκτο ζirkονίου με χημικό τύπο $ZrSiO_4$) αντιδρούν με χλώριο μαζί με έναν καταλύτη άνθρακα που παράγει ένα μείγμα τετραχλωριδίων ζirkονίου και αφνίου. Αυτά ανάγονται χρησιμοποιώντας νάτριο ή μαγνήσιο με αποτέλεσμα την παραγωγή και των δύο μετάλλων. Τα τηγμένα μέταλλα διαχωρίζονται με κλασμάτωση η οποία εξαρτάται από τις διαφορετικές τους πυκνότητες και θερμοκρασίες τήξης. Όταν το μείγμα των δύο μετάλλων κρυώσει, το πυκνότερο άφνιο πηγαίνει στον πυθμένα ενώ το ζirkόνιο μένει στην επιφάνεια (Krebs, 2006).

Το άφνιο είναι ένα παραπροϊόν του εξευγενισμού του ζirkονίου. Η παγκόσμια παραγωγή ζirkονίτη συμβαίνει στην Αυστραλία, την Αφρική, την Κίνα και την Ινδονησία. Τα δεδομένα προσφοράς και ζήτησης για το άφνιο δεν είναι ευρέως διαθέσιμα λόγω της στενής σχέσης με την πυρηνική βιομηχανία και της μικρής πελατειακής βάσης. Η παγκόσμια παραγωγή εκτιμάται σε περίπου 70 τόνους ετησίως, εκ των οποίων τουλάχιστον το 75% προέρχεται από την Κίνα (Edison, 2019).

5.3.4.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το άφνιο (Hf) χρησιμοποιείται για την παραγωγή των στοιχείων των συστημάτων ελέγχου και θωράκισης των αντιδραστήρων και των δοχείων για την

αποθήκευση ραδιενεργών υλικών για τις καλές φυσικές, μηχανικές και διαβρωτικές ιδιότητές του. Εκτός αυτού, το άφνιο χρησιμοποιείται ως στοιχείο κράματος για κράματα υψηλής απόδοσης και κράματα πυριμάχων (Rosenberg & Sharif, 2016).

Επίσης, το άφνιο χρησιμοποιείται κυρίως σε μη-κραματοποιημένη μορφή σε ράβδους ελέγχου πυρηνικής ενέργειας λόγω της μεγάλης του ικανότητας να απορροφά νετρόνια (J.L.Johnson, 2010).

Επιπλέον, το άφνιο βρίσκει εφαρμογή και στην ιατρική. Αυτό συμβαίνει γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή τεμαχίων κοπής που χρησιμοποιούνται από τους γιατρούς και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ενός καθρέπτη ακτίνων Χ. Τέλος, το άφνιο εφαρμόζεται στην καθημερινή ζωή όπως η κατασκευή ραδιοφώνου, ραδιοκυμάτων κλπ καθώς επίσης χρησιμοποιείται και στην μεταλλουργική βιομηχανία για να δώσει καλύτερες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες σε άλλα μέταλλα (www.el.sodiummedia.com, 5/5/2020).

5.3.4.4 Κόστος

Η χαμηλή αφθονία του αφνίου και οι δύσκολες τεχνικές διαχωρισμού που απαιτούνται, το καθιστούν ένα σπάνιο αγαθό. Όταν η ζήτηση για ζιρκόνιο μειώθηκε μετά την καταστροφή της Φουκουσίμα, η τιμή του αφνίου αυξήθηκε απότομα από περίπου 500-600 \$/kg το 2014 σε περίπου 1000 \$/kg το 2015 (Albrecht, 2015).

5.3.5 Ήλιο

5.3.5.1 Γενικά στοιχεία

Το Ήλιο (He) ανήκει στην ομάδα των ευγενών αερίων το οποίο είναι άχρωμο, άγευστο και μη τοξικό. Παράλληλα έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού από κάθε άλλο χημικό στοιχείο και είναι το μοναδικό υγρό όπου δεν παγώνει ποτέ μόνο με την μείωση της θερμοκρασίας χωρίς να αυξηθεί η πίεση. Επίσης είναι το μοναδικό υλικό που δεν διαθέτει τριπλό σημείο, δηλαδή το σημείο στο οποίο η στερεή, η υγρή και η αέρια φάση συνυπάρχουν. Έχει την πιο μικρή διαλυτότητα στο νερό από κάθε άλλο αέριο ενώ ο δείκτης διάθλασης είναι πιο κοντά στην μονάδα από κάθε άλλο αέριο. Παρόλο που είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο χημικό στοιχείο μετά το υδρογόνο,

στην ατμόσφαιρα βρίσκεται μόνο σε ίχνη (5,24 ppm) λόγω του αμελητέου του βάρους με αποτέλεσμα να μην συγκρατείται στο βαρυτικό πεδίο της γης (www.hellenica.de, 6/5/2020).

5.3.5.2 Παραγωγή

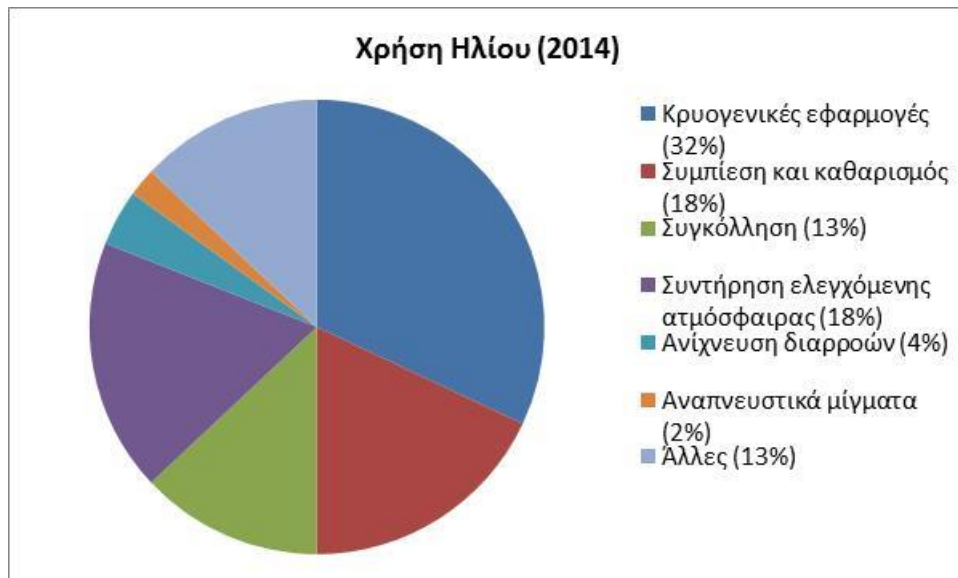
Η παραγωγή του Ηλίου επιτυγχάνεται με την πυρηνική σύντηξη του υδρογόνου στα άστρα, ενώ στη γη από τη ραδιενεργό διάσπαση βαρύτερων στοιχείων. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ηλίου είναι σήμερα η Η.Π.Α, το Κατάρ, η Αλγερία και σε μικρότερες ποσότητες η Ρωσία και η Πολωνία και η Αυστραλία. Η παγκόσμια παραγωγή ηλίου έφτασε τα $160 \times 10^6 \text{ m}^3$ για το 2019 (Garside, 2020).

5.3.5.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Η πιο διαδεδομένη χρήση του Ηλίου είναι η ανυψωτική δράση του στην πλήρωση αερόπλοιων και μπαλονιών καθώς είναι ελαφρύτερο από τον αέρα. Ωστόσο αυτό αποτελεί ένα μικρό μέρος της χρήσης του (Stwertka, 1998).

Το ήλιο χρησιμοποιείται για πολλούς σκοπούς που απαιτούν ορισμένες από τις μοναδικές του ιδιότητες, όπως χαμηλό σημείο βρασμού, χαμηλή πυκνότητα, χαμηλή διαλυτότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα ή αδράνεια. Από τη συνολική παραγωγή περίπου $32 \times 10^6 \text{ kg}$ ηλίου ($180 \times 10^6 \text{ m}^3$), η μεγαλύτερη χρήση (περίπου 32% του συνόλου το 2014) είναι σε κρυογονικές εφαρμογές (Διάγραμμα 7), οι περισσότερες από τις οποίες περιλαμβάνουν ψύξη των υπεραγωγών μαγνητών στους ιατρικούς σαρωτές μαγνητικής τομογραφίας και στα φασματομέτρα NMR (Banks, 2010).

Άλλες σημαντικές χρήσεις είναι σε συστήματα συμπίεσης και καθαρισμού, συγκόλληση, συντήρηση ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και ανίχνευση διαρροών (USGS, 2015). Στο διάγραμμα 7 απεικονίζεται η χρήση του ηλίου ανά κατηγορία το 2014.



Διάγραμμα 7: Χρήση της συνολικής παραγόμενης ποσότητας ηλίου το 2014 (USGS, 2015)

5.3.5.4 Κόστος

Το Γραφείο Διαχείρισης Γης των ΗΠΑ (BLM) άρχισε να πωλεί ακατέργαστο ήλιο από το ομοσπονδιακό απόθεμα ηλίου στην ανοιχτή αγορά το 2005, σε τιμή που βασίζεται σε φόρμουλα. Κατά το οικονομικό έτος 2019, η τιμή του αργού ηλίου για τους κυβερνητικούς χρήστες ήταν 3,10 \$/m³ (86,00 \$/1000 ft³) και για τους μη κυβερνητικούς χρήστες ήταν 4,29 \$/m³ (119,00 \$/1000 ft³) (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020).

5.3.6 Φυσικό καουτσούκ

5.3.6.1 Γενικά στοιχεία

Το φυσικό καουτσούκ είναι ένα ελαστομερές, ελαστικό πολυμερές υδρογονανθράκων, που προέρχονται από ένα γαλακτώδες κολλοειδές εναιώρημα, το οποίο βρέθηκε στον χυμό κάποιων φυτών. Είναι η καθαρή χημική ουσία πολυϊσοπρένιο, με μοριακό βάρος από 100000 έως 1000000, η οποία μπορεί να παραχθεί και συνθετικά. Εκτός από αυτό το πολυμερές, το φυσικό καουτσούκ περιέχει σε ποσοστό έως 5% πρωτεΐνες, λιπαρά οξέα, ρητίνες και ανόργανα άλατα. Είναι ευαίσθητο σε ρηγμάτωση από το όζον, λόγω της παρουσίας ενός διπλού

δεσμού σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα. Το φυσικό καουτσούκ δεν διαλύεται εύκολα, γιατί τεμαχίζεται πριν τη βύθισή του. Οι δύο κύριοι διαλύτες για το καουτσούκ είναι το νέφτι και η νάφθα πετρελαίου (Brydson, 1988).



Εικόνα 38: Φυσικό καουτσούκ

5.3.6.2 Παραγωγή

Το φυσικό καουτσούκ εξάγεται από δέντρα που αναπτύσσονται σε τροπικά δάση σε μορφή λατέξ και στη συνέχεια μεταποιείται σε διαφορετικά προϊόντα από καουτσούκ. Το αποξηραμένο φυσικό καουτσούκ συχνά βουλκανίζεται για να δώσει καλύτερη ελαστικότητα και αντοχή για τα τελικά προϊόντα από καουτσούκ (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020).

Περίπου 25 εκατ. τόνοι από φυσικό αλλά και συνθετικό καουτσούκ παράγονται, πωλούνται ή καταναλώνονται το χρόνο. Με την συνεχόμενη αύξηση της βιομηχανοποίησης η οικονομία αυξάνεται σε παγκόσμιο επίπεδο, αλλά επίσης παρατηρείται και αύξηση της ζήτησης του καουτσούκ. Παράλληλα, αυξάνεται και η χρήση του φυσικού καουτσούκ με την πάροδο του χρόνου ξεπερνώντας τα 10 εκατ. τόνους ετησίως. Οι κυριότερες χώρες οι οποίες παράγουν σήμερα φυσικό καουτσούκ είναι η Ταϊλάνδη, η Ινδονησία, η Μαλαισία, η Ινδία, το Βιετνάμ, η Κίνα και η Ινδία. Επίσης, τα τελευταία χρόνια η Δυτική Αφρική γίνεται η μεγαλύτερη παραγωγός φυσικού καουτσούκ (www.resinex.gr, 8/5/2020).

5.3.6.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το φυσικό καουτσούκ χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαστικών (75% της κατανάλωσης καουτσούκ στην ΕΕ) και στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, των

σωλήνων, των υποδημάτων, των δομικών υλικών και των υλικών που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020). Τυπικές εφαρμογές του φυσικού καουτσούκ είναι τα υλικά σφράγισης και απορρόφησης κραδασμών, μεταφορικές ταινίες, ελαστικά των φορητών, κόλλας και κολλητικών ταινιών και ετικετών, ελαστικό δαπέδων, βιομηχανικών σωλήνων, φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα λαστέξ όπως γάντια και άλλα πολλά (www.resinex.gr, 8/5/2020).

5.3.6.4 Κόστος

Όσον αφορά την τιμή αγοράς του φυσικού καουτσούκ, παρουσίασε αυξομειώσεις με το πέρασμα του χρόνου. Η μεγαλύτερη τιμή του ήταν 4,82\$/kg το 2011 και έφτασε το 2019 στη τιμή των 1,64\$/kg. Η τιμή του το Μάρτη του 2020 ανήλθε στα 1,50\$/kg (www.criticalrawmaterials.org, 6/3/2020).

5.3.7 Σκάνδιο

5.3.7.1 Γενικά στοιχεία

Το Σκάνδιο (Sc) με ατομικό βάρος 44,96 και σημείο τήξεως 1539 ° C, είναι ένα μαλακό, ασημί λευκό μέταλλο. Εμφανίζεται στον φλοιό της Γης με μέση αφθονία 25 ppm σε μεταλλεύματα ουρανίου. Σε υδατικό διάλυμα, εμφανίζεται αποκλειστικά στην κατάσταση οξειδωσης III, κυρίως ως Sc^{3+} που τείνει να υδρολύεται και να σχηματίζει πολυμερή. Το υδροξείδιο, $Sc(OH)_3$, που καθιζάνει σε pH πάνω από 4,8 είναι αμφοτερικό και διαλύεται σε περίσσεια αλκαλίου για να δώσει το τετραυδροξυκανδικό ανιόν, $Sc(OH)_4$. Το σκάνδιο σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με φθόριο, θειικό, θειοκυανικό, ασκορβικό και οξαλικό. Σε ορισμένες χημικές ιδιότητες, το Sc μοιάζει με τα λανθανίδια και σε άλλα με το αλουμίνιο (Lobinski & Marczenko, 1996).

Επειδή το σκάνδιο εμφανίζεται σε πολύ μικρές ποσότητες, σπανίως μπορεί να βρεθεί μόνο του στη φύση. Η χρήση του Σκάνδιου είναι απαραίτητη αφού είναι κατάλληλο για την παραγωγή καταλυτών και για τη στίλβση των προϊόντων γυαλιού. Ωστόσο συνήθως γίνεται επικίνδυνο στο περιβάλλον εργασίας, γιατί οι υδρατμοί και τα αέρια του μπορούν να εισπνευστούν με τον αέρα οδηγώντας σε εμβολισμό των πνευμόνων, ειδικά κατά τη διάρκεια μακρόχρονης έκθεσης. Τέλος,

μπορεί να συσσωρευτεί στο ανθρώπινο σώμα, απειλώντας έτσι το συκώτι (FOOD-INFO, 2017).

Η ζήτηση για σκάνδιο αυξήθηκε ελαφρώς το 2012. Η παγκόσμια κατανάλωση σκάνδιου εκτιμάται ότι είναι μικρότερη από 10 εκατομμύρια τόνους. Ωστόσο κανένα σκάνδιο δεν εξορύχθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες το 2012. Επιπλέον, δεν αναφέρθηκαν δραστηριότητες ανακύκλωσης σκάνδιου. Τα ποσοστά ανακύκλωσης σκάνδιου εκτιμώνται κάτω από το 1% λόγω της έλλειψης δεδομένων (Rombach & Friedrich, 2014). Τέλος, το σκάνδιο είναι το πρώτο από τα μεταβατικά στοιχεία και καταλαμβάνει μια ενδιάμεση θέση μεταξύ των τυπικών στοιχείων σπάνιων γαιών και των ελαφρών μεταλλικών στοιχείων (Dorin et al, 2018).



Εικόνα 39: Σκάνδιο

5.3.7.2 Παραγωγή

Τα ορυκτά του σκάνδιου, ο θορβιτίτης ($\text{Sc}_2 [\text{Si}_2\text{O}_7]$) και ο στερρετίτης ($\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), είναι ασυνήθιστα και δεν έχουν εμπορική σημασία. Τα ορυκτά, στα οποία υπάρχει σκάνδιο με τη μορφή ισομορφικών προσμίξεων με συγκέντρωση Sc_2O_3 τα οποία κυμαίνονται από 0,005% έως 0,3%, είναι εκτεταμένα. Τα κοιτάσματα του σκάνδιου εντοπίζονται στην Αυστραλία, την Κίνα, το Καζακστάν, τη Νορβηγία, τη Ρωσία, την Ουκρανία, τις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Μαδαγασκάρη. Στην Αυστραλία, περιέχονται σε κοιτάσματα νικελίου και κοβαλτίου αποθέματα σκάνδιου, ενώ στη Μαδαγασκάρη και στη Νορβηγία έχει βρεθεί σκάνδιο σε πετρώματα. Στην Ουκρανία, το σκάνδιο περιέχεται στα μεταλλεύματα σιδήρου. Στην Κίνα, τα αποθέματα ορυκτών σκάνδιου περιέχονται σε εναποθέσεις κασιτέρου, βολφραμίου και σιδηρομεταλλεύματος (Neikov et al, 2019).

Παράλληλα, το σκάνδιο εμφανίζεται συχνά στα περισσότερα μεταλλεύματα ουρανίου όπως ο ουρανίτης. Όταν το ουράνιο εκχυλίζεται με έκπλυση με θειικό οξύ, το σκάνδιο διαλύεται. Ο Lash και ο Ross ανέφεραν ότι όταν τα ορυκτά του ουρανίου είχαν εκπλυθεί με θειικό οξύ, η έκπλυση περιείχε μέχρι 1 mg/L Sc_2O_3 (Qi, 2018).

Η ετήσια παραγωγή σκανδίου εκτιμάται από 10 έως 15 τόνους στη μορφή του οξειδίου του σκανδίου κυρίως σε χώρες όπως η Κίνα και η Ρωσία. Η χρήση του είναι αναμφισβήτητα περιορισμένη λόγω μικρού όγκου παραγωγής (Motoki, 2016).

5.3.7.3 Χρήσεις-Εφαρμογές

Το Σκάνδιο είναι μια από τις σπάνιες χημικές ουσίες, οι οποίες μπορούν να βρεθούν στα σπίτια, σε εξοπλισμό όπως η έγχρωμη τηλεόραση, οι λαμπτήρες φθορισμού, οι λαμπτήρες εξοικονόμησης ενέργειας και τα γυαλιά. έχει χρησιμοποιηθεί σε τομείς όπως στην οπτική, ηλεκτρονική, αεροναυπηγική ή σε βιομηχανίες αυτοκινήτων και η ζήτηση αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου (Li et al, 2019).

Η κύρια χρήση για το σκάνδιο (Sc) είναι στα κράματα αλουμινίου για τα αεροδιαστημικά εξαρτήματα και τον αθλητικό εξοπλισμό (Rombach & Friedrich, 2014). Επιπλέον, κράματα ενισχυμένα με σκάνδιο όπως το κράμα Al-Sc και το κράμα Mg-Sc χρησιμοποιούνται στην παραγωγή στρατιωτικών όπλων όπως πυραύλους, λόγω της υψηλής αντοχής σε βάρος, της καλής θερμικής αντίστασης, της εξαιρετικής αντοχής στη διάβρωση και της μακροχρόνιας ανθεκτικότητας (Li et al, 2019). Άλλες χρήσεις για το σκάνδιο περιλαμβάνουν αναλυτικά πρότυπα, ηλεκτρονικά, λαμπτήρες αλογονιδίων μετάλλων υψηλής έντασης, λείζερ, μεταλλουργική έρευνα και ιχνηλάτες πετρελαίου (Rombach & Friedrich, 2014).



Εικόνα 40: Τμήματα του πολεμικού αεροσκάφους είναι από σκάνδιο (Ahmad, 2003)

5.3.7.4 Κόστος

Το σκάνδιο είναι ένα από τα πιο ακριβά μέταλλα εξαιτίας της σπανιότητάς του. Η τιμή του κυμαίνεται από 4000\$/kg έως 20000\$/kg. Η περιορισμένη αγορά έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ποικιλίας τιμών ανά πάσα στιγμή. Το 2010, η τιμή του σκανδίου αυξήθηκε σε πάνω από 15000\$/kg λόγω της γενικής έλλειψης σπάνιων γαιών και το ευρέως χρησιμοποιούμενο στο εμπόριο οξειδίο του σκανδίου (Sc_2O_3) πωλούσε πάνω από 7000\$/kg. Έκτοτε, η περιορισμένη ζήτηση σε συνδυασμό με τη σταθερή παραγωγή διατηρεί την τιμή στο μέσο όρο των 20 ετών (Muffin-group, 2020).

6. Κρίσιμα μέταλλα στον Ελλαδικό χώρο

6.1 Γενικά

Η εκμετάλλευση των ελληνικών ορυκτών πρώτων υλών είναι πολύ σημαντική για την ελληνική οικονομία. Η προβλεπόμενη αύξηση της μελλοντικής ζήτησης απαιτεί εκμετάλλευση περισσότερων αποθεμάτων στη χώρα. Η εξέλιξη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για το αναπτυξιακό δυναμικό και τις προοπτικές πολλών τοπικών κοινοτήτων. Συνεπώς, απαιτεί αποτελεσματικές και δυναμικές ενέργειες σε κρίσιμα ζητήματα εκμετάλλευσης ορυκτών πρώτων υλών στην Ελλάδα, σε σχέση με τις συνθήκες που δημιουργούν οι τρέχουσες διεθνείς και ευρωπαϊκές εξελίξεις. Με βάση τα πιθανά αποθέματα ορυκτών και την περιεκτικότητα σε χρυσό, ασήμι, χαλκό, μόλυβδο και ψευδάργυρο, η Βόρεια Ελλάδα είναι μια από τις πλουσιότερες μεταλλογενετικές περιοχές στην Ευρώπη και μπορεί να είναι μια σταθερή πηγή ορυκτών για βιώσιμη ανάπτυξη. Επιπλέον, ο ελληνικός ορυκτός πλούτος θα πρέπει να συμβάλει αποφασιστικά στην πιο εντατική και αποτελεσματική χρήση των ενδοευρωπαϊκών πηγών των μη ενεργειακών ορυκτών πρώτων υλών.

6.2 Τρέχουσα δραστηριότητα στην Ελλάδα

Τα μεταλλεύματα που βρίσκονται στον ελλαδικό χώρο είναι:

A) Μεταλλικά ορυκτά

- 1) Υπάρχουν μεγάλα κοιτάσματα Χρυσού στην Βόρεια Ελλάδα, καθώς αντιμετωπίζουν προβλήματα οι εξελισσόμενες επενδύσεις, λαμβάνοντας υπόψιν και το παρατεταμένο ευνοϊκό παγκόσμιο οικονομικό περιβάλλον (Charalampides et al, 2014). Σε μεμονωμένες περιπτώσεις, ο χρυσός εντοπίζεται στην Ελλάδα και με την μορφή ενώσεων τελλουρίου ή του βισμούθιου. Τα κοιτάσματα Χρυσού βρίσκονται στην Μακεδονία, στην Θράκη ενώ στην υπόλοιπη Ελλάδα έχουμε μεμονωμένες εμφανίσεις στην Εύβοια, Σίφνο, Μήλο, Σάμο και Λέσβο. Τέλος, στην Ανατολική Μακεδονία έχουμε χρυσό στον ποταμό Νέστο, στις περιοχές Παλιάς Καβάλας-Φιλλίπων, στο όρος Παγγαίο, στον Αγγίτη ποταμό και στην περιοχή Στριμόνα (Βαβελίδης, 1998).
- 2) Επιπλέον, κοιτάσματα Χαλκού εμφανίζονται στην κεντρική Μακεδονία. Πιο συγκεκριμένα, δυτικά των μεταλλευτικών κέντρων της Νεάπολης (Καβάλα) και των Φιλλίπων βρίσκεται το όρος Παγγαίο, το οποίο ήταν φημισμένο για τα κοιτάσματα Χαλκού από την αρχαιότητα. Τέλος, στις περιοχές Μεταγγίσι, Μαύρες Πέτρες, Ολυμπιάδα υπάρχουν ίχνη κοιτασμάτων Χαλκού (Βαβελίδης, 2011).
- 3) Παράλληλα, κοιτάσματα μολύβδου, ψευδαργύρου και αργύρου στη Βόρεια Ελλάδα, κυρίως όσον αφορά την αυξανόμενη ζήτηση και τη σταθερή τιμή (Δήμος-Θεσσαλονίκης, 2020).
- 4) Επιπλέον, υπάρχουν κοιτάσματα Νικελίου στην Κοζάνη, Γρεβενά, Σκύρο, Έδεσσα, Πάρνηθα και Μυτιλήνη. Τα μεγάλα κέντρα εκμετάλλευσης είναι η κεντρική Εύβοια, η Βοιωτία και η Καστοριά. Τα κοιτάσματα αυτά θεωρούνται στρατηγικής σημασίας για την χώρα καθώς επίσης έχουμε συνολικά πάνω από 110 εμφανίσεις στην χώρα (Κατζαγιαννάκης, 2013).
- 5) Τέλος, υπάρχουν κοιτάσματα Βωξίτη που αντιπροσωπεύουν περίπου το 65% της ευρωπαϊκής παραγωγής. Εμφανίζονται στην περιοχή της Γκιώνας, Οίτης και στον Παρνασσό (www.orykta.gr, 28/2/2020).

B) Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα

- 1) Ο μπεντονίτης (περίπου 35% της ευρωπαϊκής παραγωγής), ο περλίτης (περίπου το 75% της ευρωπαϊκής παραγωγής) και η ελαφρόπετρα έχουν ισχυρή παγκόσμια παραγωγική παρουσία. Τα βασικότερα κοιτάσματα είναι της Μήλου και της Κιμώλου. Αποθέσεις μπετονίτη έχουν εντοπιστεί επίσης

στα νησιά Λέσβο, Χίο αλλά και στην περιοχή Μέστης-Συκορράχης στον Έβρο (www.orykta.gr, 28/2/2020).

- 2) Ο μαγνησίτης αντιπροσωπεύει το 8% της ευρωπαϊκής παραγωγής (Charalampide et al, 2014). Κοιτάσματα του μεταλλεύματος αυτού έχουν βρεθεί στην Γερακινή (Βάβδος) όπου είναι περιοχή της Χαλκιδικής αλλά και στην βόρεια Εύβοια (www.orykta.gr, 28/2/2020).
- 3) Ο Χουντίτης και ο Αταπουλγίτης, αποτελούν σπάνια ορυκτά με εξειδικευμένες εφαρμογές και νέα υλικά. Στην Ελλάδα, χουντίτης έχει σχηματιστεί σε λιμναίους σχηματισμούς κυρίως στο νοτιοανατολικό τμήμα της λεκάνης της Κοζάνης (Λεύκαρα). Τέλος, μεγάλα αποθέματα υψηλής ποιότητας αταπουλγίτη υπάρχουν νοτιοανατολικά των Γρεβενών, στην λεκάνη του Βεντζίου (www.orykta.gr, 28/2/2020).
- 4) Οι Ζεόλιθοι με έμφαση σε νέες εφαρμογές περιβαλλοντικής τεχνολογίας και υγιεινής διατροφής. Στην Ελλάδα, τα μεγαλύτερα και εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα έχουν εντοπιστεί στους νομούς Έβρου και Ροδόπης και σε Σάμο, Μήλο, Κίμωλο και Σαντορίνη (Τσίγγανας, 2003).
- 5) Η Γύψος και ο Καολινίτης. Ο Βοσνιακός (C. Vosniakos, 2009) έδειξε πειραματικά ότι το μείγμα μπεντονίτη / καολινίτη 50/50 θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως οικονομικά-αποδοτική αντικατάσταση του μπεντονίτη για συμβατικές γεωσυνθετικές επενδύσεις αργίλου σε εφαρμογές γης. Αποθέματα γύψου τα οποία ανέρχονται σε μερικές εκατοντάδες εκατομμύρια τόνους βρίσκονται στην Δυτική Ελλάδα (Κέρκυρα Αγρίνιο, Αιτωλικό, Πρέβεζα, Ζάκυνθο, Κεφαλλονιά, Κυλλήνη, Ολυμπία και Ηγουμενίτσα), στην Κρήτη, στην Ρόδο, στην Καρδίτσα και στην Καβάλα. Παράλληλα, αποθέματα καολινίτη υπάρχουν στην Λέσβο (Πέτρα, Μεσότοπος), Κίμωλο, Κω, Ροδόπη (Σάπες), Κιλκίς (Γρίβα), Μήλο (Παλιόχωρα, Εμποριό, Χάλακας, Κόνταρος) και στην Δράμα (Λευκόγεια) (www.orykta.gr, 28/2/2020).
- 6) Ο Χαλαζίας και οι Άστριοι, με προοπτικές υλικών υψηλότερης ποιότητας και προϊόντα υψηλής τεχνολογίας. Ένας μεγάλος αριθμός χαλαζιακών φλεβών, μικρών διαστάσεων, τέμνει τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ροδόπης, Σερβομακεδονικής, Πελαγονικής και Απτικοκυκλαδικής ζώνης. Επίσης μικρές αποθέσεις χαλαζία έχουν εντοπιστεί στο Άργος, στην Καστοριά και χαλαζιακές κροκάλες 400000 τόνων στην Αχλάδα Φλώρινας. Όσον αφορά τα κοιτάσματα αστρίων στην χώρα μας, βρίσκονται στο όρος Βερτίσκο στη κεντρική Μακεδονία (φλεβικά κοιτάσματα νατριούχων αστρίων) και στην περιοχή της Δράμας (καλλιούχοι άστριοι) (www.orykta.gr, 28/2/2020).

- 7) Επίσης οι λευκοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες, για την παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου, όπου τα κοιτάσματα βρίσκονται στην περιοχή της Ζακύνθου (Κουναφάς,Μαρίνα) και στην Κεφαλονιά (Μήνυες) (www.orykta.gr, 28/2/2020).
- 8) Ποζολάνες και γενικά πρώτες ύλες για την παραγωγή τσιμέντου και κεραμικών. Τα ενεργά ορυχεία ποζολάνης βρίσκονται στην Κίμωλο, στην Μήλο, στο Γυαλί και στην ευρύτερη περιοχή των δήμων Μενιάδος, Αριδαίας της περιφερειακής ενότητας Πέλλας (www.orykta.gr, 28/2/2020).
- 9) Οι Αμφιβολίτες και πυριτικά πετρώματα βασικής σύστασης (βασάλτες, διαβάσεις), που σχετίζονται με την παραγωγή πετροβάμβακα και ανθεκτικών υλικών στην ολίσθηση. Οι Αμφιβολίτες ανήκουν στην Σερβομακεδονική μάζα καθώς επίσης αντίστοιχα κοιτάσματα έχουν βρεθεί στην Μακεδονία (www.orykta.gr, 28/2/2020).

Στον πίνακα 5 αναφέρεται η παραγωγή των ορυκτών πρώτων υλών στην Ελλάδα όσον αφορά το 2008 και 2009. Για πρώτη φορά, μετά από μια μακρά περίοδο θετικής ανάπτυξης το 2009, η ελληνική εξορυκτική βιομηχανία βίωσε σημαντική μείωση και πτώση της ζήτησης και των τιμών των πρώτων υλών. Η παραγωγή εξακολουθεί να μειώνεται και η αξία των πωλήσεων κυμαίνεται από 20 έως 30% και σε ορισμένες περιπτώσεις περισσότερες άνω του 50% σε σύγκριση με τα αντίστοιχα στοιχεία του 2008 (Charalampides et al, 2014).

Στην Ελλάδα υπάρχουν κρίσιμα και σπάνια μέταλλα τα οποία είναι πολύ σημαντικά για την ανάπτυξη της χώρας απλώς δεν παράγονται ακόμα στον τόπο μας. Η Ελλάδα είναι μία από τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης με τις μεγαλύτερες δυνατότητες για την παροχή αυτών των κρίσιμων πρώτων υλών στο μέλλον, λόγω του μεγάλου αριθμού κοιτασμάτων που φιλοξενεί, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο κοιτασματολογικής έρευνας και εκμετάλλευσης, με δεδομένη την προστιθέμενη αναπτυξιακή τους αξία.

Ο ερευνητής Αργύρης Παπαδόπουλος μαζί με τους συνεργάτες του πραγματοποίησε μία έρευνα όπου μελέτησε τη δυνατότητα εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων παράκτιας άμμου για την παραγωγή σπάνιων γαιών και συναφών μετάλλων (Paradopoulos et al, 2019). Διαπίστωσαν πως τα παραθαλάσσια κοιτάσματα άμμου της Καβάλας, της Σιθωνίας, της Μυκόνου, της Νάξου, του Αγγελοχωρίου και της Νισύρου έχουν αξιόπιστες συγκεντρώσεις REE. Όπως αναμενόταν, συσχετιζόμενα κρίσιμα μέταλλα (Nb, Ta, V), και ιδιαίτερα τα ακτινίδια (U, Th) βρίσκονται επίσης εμπλουτισμένα στις ίδιες τοποθεσίες.

**Πίνακας 5: Παραγωγή ορυκτών πρώτων υλών στην Ελλάδα για το 2008 και το 2009
(Charalampides et al, 2014)**

Παραγωγή	2008 (tn)	2009 (tn)
Βωξίτης	2147000	1935000
Πρωτογενές αλουμίνιο	162339	134737
Αλουμίνα Al ₂ O ₃ (άνυδρο)	771769	718797
Αλουμίνα Al ₂ O ₃ (ένυδρο)	807500	795500
Θειούχα μεταλλεύματα	264299	225054
Θειούχος Μόλυβδος (PbS)	23314	17027
Θειικός Ψεδάργυρος (ZnS)	46532	34255
Λατερίτης	2261637	1400000
Σκωρία (χονδρό παραπροϊόν)	85345	62022
Σκωρία (θρυμματισμένο παραπροϊόν -5 mm)	90180	52696
Μαγνησίτης	455069	250234
Καυστική Μαγνησία	70545	55545
Πυρίμαχες μάζες	35617	31634
Μπετονίτης	1500000	844804
Αταπουλίτης	28584	81382
Χουντίτης/Υδρομαγνησίτης	19600	10652
Καολίνη	4360	0
Περλίτης	1000000	862935
Ελαφρόπετρα	828000	381000
Διοξείδιο Πυριτίου	64521	37905
Γύψος	1000000	730000
Ολιβίνης	37150	48050
Αμφιβολίτης	57500	25902
Ανθρακικό ασβέστιο	126357	580000
Αδρανή	62000	28617
Χαλαζίας- Χαλαζίτης	16201	10909
Διοξείδιο του άνθρακα	12200	8000
Τάλκης	Δεν υπάρχουν στοιχεία	Δεν υπάρχουν στοιχεία
Λιγνίτης	64521000	61800000
Ακατέργαστο πετρέλαιο	477679	628278
Ασβεστόλιθος	85000000	65000000
Μάρμαρο	347526	155516
Μάρμαρο (χαλίκι)	1218056	761933

Επιπρόσθετα, οι ερευνητές Μέλφος και Βουδούρης, αναφέρουν πως οι πιο υποσχόμενες περιοχές για μελλοντική εξερεύνηση σπάνιων γαιών και άλλων κρίσιμων μετάλλων είναι περιοχές της Σερβομακεδονικής μεταλλογενετικής ζώνης, καθώς και της ζώνης Ροδόπης στην Βορειοανατολική Ελλάδα (Melfos & Voudouris, 2012). Αυτές οι επαρχίες περιλαμβάνουν κοιτάσματα τύπου skarn (Κιμμέρια, Ξάνθη), συμπαγή από αντικατάσταση σε ανθρακικά (Ολυμπία, Στρατώνι Χαλκιδικής), ανηγμένα και φιλοξενούμενα εντός διεισδύσεων (Παλαιά Καβάλα), επιθερμικού τύπου (Λόφος Πέραμα, Μαυροκόρυφι, Κασιτέρες, Σάπτες, Άγιος Φίλιππος/Κίρκη, Πεύκα/Εβρος) και πορφυρικού τύπου (Παγώνη Ράχη/Κίρκη, Κασιτέρες-Σάπτες, Μαρώνεια, Σκουρίες/Χαλκιδική, Βαθύ και Γερακαριό/Κιλκίς). Επιπλέον, τα κοιτάσματα αυτά περιέχουν Αντιμώνιο, Τελούριο, Μολυβδαίνιο, Ρήνιο, Γάλλιο, Γερμάνιο, Ίνδιο, Σπάνιες γαίες και πλατινοειδή όπως Λευκόχρυσο, Παλλάδιο, Όσμιο, Ιρίδιο και

Ρουτίλιο. Τα παραπάνω μέταλλα θα μπορούσαν να παραχθούν ως παραπροϊόντα μαζί με τα κύρια παραγόμενα μέταλλα Χρυσού και Αργύρου, εφόσον ξεκινήσει φυσικά η παραγωγή τους.

Επιπρόσθετα, οι μεταλλευτικές βιομηχανίες μπορούν να συμπεριλάβουν στα μελλοντικά τους σχέδια την παραγωγή κοβαλτίου και σπάνιων γαιών, σημαντικές ποσότητες των οποίων περιέχονται στο νικέλιο και αλουμίνιο που παράγεται στη Βόρεια Ελλάδα από κοιτάσματα βωξίτη και νικελιούχου λατερίτη (Melfos & Voudouris, 2012).

Ακόμη, στο παράκτιο και υποθαλάσσιο περιβάλλον μεταξύ της Χαλκιδικής και Αλεξανδρούπολης καθώς και στις εκβολές των ποταμών Στριμόνα, Νέστου και Έβρου ανιχνεύονται σε υψηλή περιεκτικότητα οι σπάνιες γαίες. Το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών εκτίμησε το 2001 πως τα αποθέματα σε αυτές τις περιοχές είναι 485 εκατ τόνοι με περιεκτικότητα 1,17% σε σπάνιες γαίες (Ce,La,Nd). Από τις αρχές του 2013 ξεκίνησε το πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης Eurare με σκοπό τον εμπλουτισμό και τον εντοπισμό των κοιτασμάτων Σπάνιων γαιών όπου συμμετέχει ενεργά και η Ελλάδα (Τζεφέρης, 2014).

Σπάνιες γαίες (ειδικά το λανθάνιο και το δημήτριο) υπάρχουν επίσης και στον Αλλανίτη (σε 18% περιεκτικότητα). Τα μέταλλα αυτά είναι πολύ σημαντικά για την ευρωπαϊκή βιομηχανία αλλά η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν διαθέτει ικανές εκμεταλλεύσιμες ποσότητες με αποτέλεσμα οι τιμές τους να είναι υψηλές. Ειδικότερα, παρότι για το Λανθάνιο και το Δημήτριο η αγορά τους είναι πτωτική και οι τιμές τους σήμερα απέχουν σημαντικά από τις υψηλές τιμές του 2011 (Τζεφέρης, 2014).

Με βάση τα παραπάνω, μπορεί κανείς να συμπεράνει πως η Ελλάδα έχει δυνατότητες για την παραγωγή κάποιων κρίσιμων μετάλλων. Θα πρέπει όμως να εφαρμοστεί μια νέα εξορυκτική πολιτική η οποία θα επικεντρώνεται στην αποτελεσματικότερη εκμετάλλευση των ορυκτών πόρων, στην ασφαλή λειτουργία των ορυχείων και την πρόληψη ατυχημάτων, στη διαχείριση της εξόρυξης αποβλήτων και στη διαδικασία ανακύκλωσης. Ωστόσο, όταν μιλάμε για εκμετάλλευση των κρίσιμων μετάλλων, πρέπει να έχουμε κατά νου ότι αυτή η διαδικασία είναι μεγάλη, εγκυμονεί υψηλό κίνδυνο και απαιτεί μεγάλες επενδύσεις.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα κρίσιμα μέταλλα που μπορούν να εξαχθούν από διάφορα είδη κοιτασμάτων με βάση την έρευνα των Μέλφου και Βουδούρη. Επίσης αναφέρονται οι περιφέρειες και οι συγκεκριμένες

περιοχές που απαντώνται αυτά τα κοιτάσματα καθώς επίσης και τα μέταλλα που εξάγονται την τωρινή περίοδο.

Πίνακας 6: Κρίσιμα και σπάνια μέταλλα στην Ελλάδα (Melfos & Voudouris, 2012)

Τύπος Κοιτάσματος	Περιφέρεια	Περιοχή	Κύρια μέταλλα	Κρίσιμα και σπάνια μέταλλα
Μαγματικά	Πίνδος	Βούρινος	Cr	PGE
	Πίνδος	Ξερολίβαδο	Cr	PGE
	Πίνδος	Μηλιά	Cr	PGE (Os, Ir, Ru)
	Πίνδος	Κορυδαλλός	Cr	PGE (Pt, Pd, Ru, Rh)
	Εύβοια	Ερέτρια	Cr	-
	Όθρυς	Δομοκός	Cr	-
	Θεσσαλονίκη	Τριάδι-Βασιλικά	Cr	PGE
	Χαλκιδική	Βάβδος	Cr	PGE
	Χαλκιδική	Γερακινή-Ορμύλια	Cr	PGE
	Ανατολική Θεσσαλία	Καλλιπεύκη-Αγιά	Cr	-
	Αιγαίο Πέλαγος	Σκύρος	Cr	PGE (Ru)
	Βέροια	Βέρμιο	Cr	PGE (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd)
VMS	Θράκη	Ξυλαγανή	Cu, Fe, Au	-
	Σέρρες	Λαγκάδι	Cu, Fe	Co
	Βέροια	Βέροια	Fe, Cu, Ni, Co	Co
	Κιλκίς	Πολύκαστρο	Pb, Zn, Ag	In, Ge, Ga
	Πίνδος	Περιβόλι	Fe, Cu	Co
	Όθρυς	Άγιοι Θεόδωροι	Fe, Cu, Ni, Co	Co
	Όθρυς	Λιμογάρδι	Fe, Cu, Ni, Co	Co
	Πελοπόννησος	Ερμιόνη	Cu, Fe	Co
	Πελοπόννησος	Μολάοι/Λακωνία	Zn, Pb, Ag	In, Ge, Ga
Λατερίτες Ni-Fe	Λοκρίδα	Λάρυμνα	Ni, Fe	Co
	Εύβοια		Ni, Fe	Co
	Καστοριά	Ιεροπηγή	Ni, Fe	Co
	Γρεβενά	Παλαιοχώρι	Ni, Fe	Co
	Βέροια	Βέρμιο	Ni, Fe	Co
Βωξίτες Al	Παρνασσός		Al	REE
	Γκιώνα		Al	REE
Σχετιζόμενα με ζώνη διάτμησης	Χαλκιδική	Στάνος	Cu, Au, Bi, Mo	Te
	Λαχανάς	Ριζανά	Sb, W	Sb
	Θεσσαλονίκη	Φιλαδέλφεια	Sb, Fe, Au	Sb
Συμπαγή από αντικατάσταση σε ανθρακικά	Χαλκιδική	Ολυμπιάδα	Pb, Zn, Au, Ag	In, Ge, Ga
	Χαλκιδική	Στρατώνι	Pb, Zn, Ag	Te
	Ξάνθη	Θέρμες	Pb, Zn, Ag	In, Ge, Ga
	Αττική	Καμάριζα/Λαύριο	Pb, Zn, Ag, Au	In
Ανοιγμένα, φιλοξενούμενα εντός διεισδύσεων	Κιλκίς	Πηγή	Mo	W
	Θράκη	Κιμμέρια/Ξάνθη	Fe, Cu, Mo, Bi	W
	Καβάλα	Παλαιά Καβάλα	Au, Bi	Te
	Καβάλα-Δράμα	Παγγαίο όρος	Au, Bi	Te
	Αττική	Πλάκα/Λαύριο	Cu, Pb, Zn	Ga, REE (La, Ce)
Οξειδία μαγγανίου	Δράμα		Mn	-
	ΒΑ Χαλκιδική		Mn	-
Οξειδία σιδήρου	Καβάλα	Παλαιά Καβάλα	Au	-
	Θάσος		Au	-

Τύπος Κοιτάσματος	Περιφέρεια	Περιοχή	Κύρια μέταλλα	Κρίσιμα και σπάνια μέταλλα
Πορφυρικού τύπου	Θράκη	Παγώνη Ράχη/Κίρκη	Cu, Au, Mo	Te, Re
		Σάπες	Cu, Au, Mo	Te, Re
		Μαρώνεια	Cu, Au, Mo	Re
		Αισύμη	Cu, Au, Mo	-
		Μελίταινα	Cu, Mo	Re
	Χαλκιδική	Σκουριές	Cu, Au, Mo	PGE (Pd, Pt)
		Βάθη	Cu, Au, Mo	REE (La, Ce)
	Αττική	Γερακαριό	Cu, Au	Sb
		Πλάκα/Λαύριο	Mo	W
	Αιγαίο Πέλαγος	Σαρδές/Λήμνος	Mo	-
Φακός/Λήμνος		Cu, Mo	-	
Στύψη/Λέσβος		Mo, Bi	-	
Φιλοξενούμενα σε ιζήματα	Βέροια	Βεγόρα	P	Ga
	Αιγαίο Πέλαγος	Χίος	-	Sb
		Χαλκιδική-Καβάλα	Αιγιαλίτιδα ζώνη	-
Επιθερμικού τύπου	Θράκη	Λόφος Περάματος	Cu, As, Au, Bi	Te
		Μαυροχώρι	Cu, Sb, Ag, Au	Te
		Αγ Δημήτριος/Σάπες	Cu, As, Au, Ag	Te
		Αγ Βαρβάρα/Κασσιτέρες	Cu, Au, Ag	Te
		Αγ Φίλιππος/Κίρκη	Pb, As, Cu, Ag, Bi	In, Ga, Ge
		Πεύκα/Εβρος	Cu, As, Ag, Au	Te, In
		Καλότυχο	Fe, Cu	-
	Αιγαίο Πέλαγος	Καλλυντήριο	Pb, Zn, Cu, Au, Ag	Sb
		Τήνος	Cu, Pb, Au, Ag	Te
		Λήμνος	Pb, Zn, Cu, Au, Ag	Te

7. Συμπεράσματα

Τα θέματα των πρώτων υλών βρίσκονται σήμερα στην κορυφή των ανησυχιών πολλών ενδιαφερομένων, από τις κυβερνήσεις, τις περιβαλλοντικές αρχές, τις εταιρείες και τους καταναλωτές. Έχουν προκύψει νέες προκλήσεις και απαιτούνται νέα μέτρα για την αντιμετώπισή τους. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, είναι σημαντικό να υπάρχουν μεθοδολογίες για τον καθορισμό προτεραιοτήτων σε μια βιώσιμη προσέγγιση.

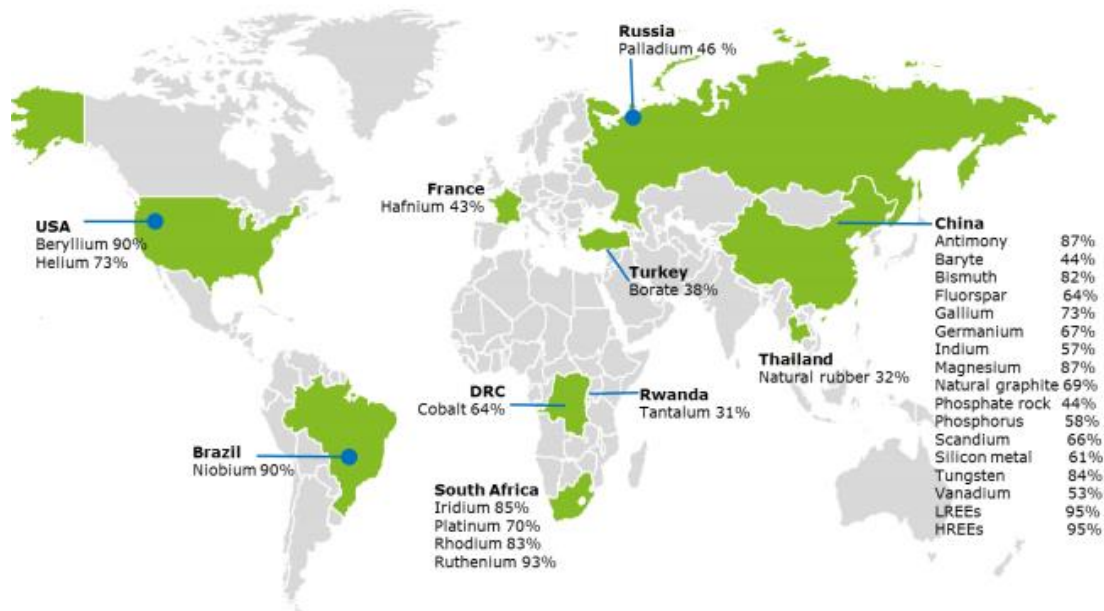
Υπάρχουν μέταλλα τα οποία έχουν χαρακτηριστεί ως κρίσιμα επειδή είναι πολύ σημαντικά για την οικονομία και έχουν ρίσκο όσον αφορά τη προσφορά τους. Η ΕΕ έχει καταλήξει μέχρι στιγμής στον χαρακτηρισμό 27 χημικών στοιχείων/ενώσεων ως κρίσιμα μέταλλα ως αποτέλεσμα δύο αναθεωρήσεων το 2014 (αναθεώρηση καταλόγου 2011) και το 2017 (αναθεώρηση καταλόγου 2014). Στην λίστα του 2014 σε σχέση με αυτή του 2011, αφαιρέθηκε το ταντάλιο, ενώ προστέθηκαν τα βορικά άλατα, το χρώμιο, ο άνθρακας οπτανθρακοποίησης, ο μαγνησίτης, ο φωσφορίτης και

το μεταλλικό πυρίτιο. Όσον αφορά την λίστα του 2017 σε σχέση με αυτήν του 2014 αφαιρέθηκαν το χρώμιο και ο μαγνησίτης ενώ προστέθηκαν το ταντάλιο, το βισμούθιο, ο βαρίτης, το βανάδιο, το άφνιο, το ήλιο, το φυσικό καουτσούκ, το σκάνδιο και ο φώσφορος. Έτσι η ΕΕ κατέληξε στα 27 στοιχεία που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Τα μέταλλα αυτά έχουν χαμηλό ποσοστό ανακύκλωσης και μπορεί να παρατηρήσει κανείς από τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν στους καταλόγους της ΕΕ ότι οι κύριες χώρες παραγωγής είναι εκτός ΕΕ, συνεπώς υπάρχει κίνδυνος για αύξηση της τιμής στα πλαίσια του ανταγωνισμού των παραγωγών. Επιπρόσθετα, μπορεί να συμπεράνει κανείς από την εκτενέστερη ανάλυση του κάθε μετάλλου που πραγματοποιήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια πως τα υλικά αυτά έχουν μοναδικές ιδιότητες για υπάρχουσες και μελλοντικές εφαρμογές, συνεπώς δεν υπάρχει υποκατάστατο για την κύρια εφαρμογή τους.

Η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παγκόσμιος προμηθευτής των αναγνωρισμένων κρίσιμων πρώτων υλών, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 41. Αρκετές άλλες χώρες είναι επίσης σημαντικές ως προς τη προμήθεια κάποιων κρίσιμων υλικών, όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα. Για παράδειγμα, η Ρωσία και η Νότια Αφρική είναι οι μεγαλύτεροι παγκόσμιοι προμηθευτές για τα μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου, οι ΗΠΑ για το βηρύλλιο και το ήλιο και η Βραζιλία για το νιόβιο. Για ορισμένα κρίσιμα μέταλλα, παρόλο που η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παγκόσμιος προμηθευτής, άλλες χώρες αντιπροσωπεύουν το κύριο μερίδιο στην προμήθεια της ΕΕ και όχι η Κίνα.

Όλες οι πρώτες ύλες, ακόμη και αν δεν θεωρηθούν κρίσιμες, είναι σημαντικές για την Ευρωπαϊκή οικονομία. Επομένως, το γεγονός ότι ένα δεδομένο υλικό χαρακτηρίζεται ως μη κρίσιμο, δεν συνεπάγεται ότι διαθεσιμότητα και η σημασία του για την ευρωπαϊκή οικονομία είναι αμελητέα. Επιπλέον, η διαθεσιμότητα νέων δεδομένων και πιθανές εξελίξεις στην ΕΕ και στις διεθνείς αγορές ενδέχεται να επηρεάσουν τη λίστα στο μέλλον. Ως εκ τούτου, η στοχευμένη πολιτική και οι πρωτοβουλίες δεν πρέπει να περιορίζονται αποκλειστικά σε κρίσιμες πρώτες ύλες, αλλά πρέπει επίσης να είναι ικανές να αντιμετωπίσουν το μεγαλύτερο πρόβλημα όλων των πρώτων υλών.



Εικόνα 41: Χώρες που έχουν το μεγαλύτερο μερίδιο της παγκόσμιας προσφοράς κρίσιμων πρώτων υλών (European-Commission, 2017)

8. Μελλοντική πορεία κρίσιμων-στρατηγικών μετάλλων

Η ανάλυση του τρόπου με τον οποίο η ζήτηση πρώτων υλών οδηγείται από τη χρήση νέων τεχνολογιών αποκαλύπτει σαφώς την επίδραση της τεχνολογικής αλλαγής στην κρισιμότητα. Ο Πίνακας 7 δείχνει τη ζήτηση πρώτων υλών για αναδυόμενες τεχνολογίες που σχετίζονται με το σημερινό σύνολο παγκόσμιας παραγωγής της συγκεκριμένης πρώτης ύλης. Τα στοιχεία για τις πρώτες ύλες που απαιτήθηκαν από τις αναδυόμενες τεχνολογίες το 2006, δείχνουν το μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής της πρώτης ύλης, η οποία απορροφάται από αναδυόμενες τεχνολογίες. Τα στοιχεία για το 2030 δείχνουν το μερίδιο της σημερινής παγκόσμιας παραγωγής της συγκεκριμένης πρώτης ύλης, που θα απαιτούνται για αυτές τις τεχνολογίες έως το 2030 (European-Commission, 2010).

Αντίθετα, υπάρχουν και άλλες τεχνικές καινοτομίες που έχουν μόνο οριακές επιπτώσεις τη μελλοντική ζήτηση πρώτων υλών. Για παράδειγμα, η παραγωγή ορθοπεδικών εμφυτευμάτων είναι πολύ σημαντική για τους ηλικιωμένους. Ωστόσο, αυτό δεν επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στη ζήτηση πρώτων υλών.

Πίνακας 7: Παγκόσμια ζήτηση των αναδυόμενων τεχνολογιών που αναλύθηκαν για τις πρώτες ύλες το 2006 και 2030 (European-Commission, 2010)

Πρώτες ύλες	Παραγωγή 2006(t)	Αναδυόμενες τεχνολογίες ζήτησης πρώτων υλών 2006(t)	Αναδυόμενες τεχνολογίες ζήτησης πρώτων υλών 2030(t)
Γάλλιο	152	28	603
Ίνδιο	581	234	1911
Γερμάνιο	100	28	220
Νεοδύμιο	16800	4000	27900
Πλατίνα	255	Εξαιρετικά μικροί	345
Ταντάλιο	1384	551	1410
Ασήμι	19051	5342	15823
Κοβάλτιο	62279	12820	26860
Παλλάδιο	267	23	77
Τιτάνιο	7211000	15397	58148
Χαλκός	15093000	1410000	3696070
Ρουθίνιο	29	0	1
Νιόβιο	44531	288	1410
Αντιμόνιο	172223	28	71
Χρωμίτης	19825713	11250	41900

Ωστόσο, εκτός από τα παραπάνω, στην συνέχεια παρουσιάζονται εκείνα τα κρίσιμα μέταλλα όσον αφορά την μελλοντική τους ζήτηση στην Ευρωπαϊκή Ένωση κυρίως έως το 2035. Τα κριτήρια με τα οποία επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα κρίσιμα μέταλλα, είναι τα εξής:

- 1) Η προμήθεια της πρώτης ύλης θεωρείται κρίσιμη από την ΕΕ και ως εκ τούτου αποτελεί μέρος του καταλόγου CRM 2014 ή 2017.
- 2) Τουλάχιστον μία από τις εφαρμογές που έχουν οι πρώτες ύλες στην ΕΕ επηρεάζει τη ζήτησή της.
- 3) Οι εφαρμογές των πρώτων υλών που επιλέγονται καλύπτουν υψηλό ποσοστό της συνολικής τους ζήτησης.
- 4) Οι επιλεγμένες αυτές πρώτες ύλες έχουν εφαρμογές σε τομείς που αναμένεται να εξελιχθούν γρήγορα ώστε να κυριαρχήσουν στη συνολική ζήτηση στην αγορά στο μέλλον.

Χρησιμοποιώντας αυτά τα κριτήρια, επιλέχθηκαν 11 πρώτες ύλες για περαιτέρω ανάλυση σχετικά με την μελλοντική χρήση και ζήτηση.

8.1 Βαρίτης

Οι εφαρμογές του βαρίτη κατανέμονται σε πολλές βιομηχανίες, με κυρίαρχη εφαρμογή στο πετρέλαιο, όπου χρησιμοποιείται στην βιομηχανία αερίου ως

λιπαντικό στη διατροφή. Η Κίνα και η Ινδία αναμένεται να συνεχίσουν να είναι οι μεγαλύτεροι προμηθευτές βαριδίων μετά το 2018 καθώς με την προσφορά βαριτίου προβλέπεται ότι θα αναπτυχθούν πολλά νέα έργα (στην Κίνα και την Ινδία).

Πολλές κινητήριες δυνάμεις επηρεάζουν τη ζήτηση για ορυκτά βαρίτη. Το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς της βαρίτη συνδέθηκε με αυξανόμενη ζήτηση για εφαρμογές γεώτρησης πετρελαίου και πλήρωσης, αλλά η παγκόσμια ύφεση έχει πλήξει την αυτοκινητοβιομηχανία. Η ζήτηση για το βαρίτη δεν θα είναι ανοδική έως ότου υπάρξει έντονη αύξηση ανάγκης για περισσότερες γεωτρήσεις σχετικά με το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Παράλληλα, η χημική ζήτηση έχει μειωθεί λόγω της δραματικής αλλαγής στην οθόνη LCD/τηλεόραση πλάσματος και οθόνες υπολογιστών, οι οποίες χρησιμοποιούν λιγότερο βαρίτη, αλλά οι εφαρμογές στην διηλεκτρική, την ηλεκτροκεραμική και την κατασκευαστική βιομηχανία έχουν αυξηθεί. Έτσι λοιπόν προκύπτει το συμπέρασμα ότι δεν είναι ξεκάθαρο πώς αυτές οι τεχνολογίες θα επηρεάσουν την ζήτηση βαρίτη στο μέλλον (Espinoza et al, 2019).

8.2 Κοβάλτιο

Υπερκράματα που περιέχουν το κοβάλτιο χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αεριωθούμενων κινητήρων, το οποίο αποτελεί βασικό παράγοντα για τη ζήτηση υλικών στην ΕΕ κατά τη διάρκεια των επόμενων δεκαετιών. Ωστόσο, το μερίδιο του κοβαλτίου στα υπερκράματα που εισέρχονται σε αεριωθούμενους κινητήρες ήταν μικρότερο από 1% το 2012 και θα παραμείνει κάτω από το 1% έως το 2035. Εξετάζοντας την παγκόσμια κατανάλωση κοβαλτίου, η συνολική χρήση κοβαλτίου θα φτάσει το 86% το 2035. Στους άλλους τομείς εφαρμογής εκτός από τα ειδικά χημικά προϊόντα θα αυξηθεί επίσης η χρήση κοβαλτίου, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό. Αντιθέτως, η χρήση κοβαλτίου σε ειδικά χημικά θα μειωθεί ελαφρά. Το 2035, τα μερίδια των διαφόρων τελικών χρήσεων είναι 86% για τα μπαταρίες ιόντων λιθίου, 5% για τα υπερκράματα, 4% για τα σκληρά μέταλλα, 2% για τους καταλύτες, 1% για τα μαγνητικά κράματα, τις χρωστικές και άλλες χρήσεις και τα ειδικά χημικά θα πέσουν κάτω από το 1%. Επιπλέον, η κατανάλωση κοβαλτίου αυξάνεται από 12 kt το 2017 σε 782 kt το 2035 σύμφωνα με τα σημερινά στοιχεία (Espinoza et al, 2019).

Για την Ευρώπη, η έλλειψη περισσότερων ιστορικών δεδομένων από ένα σύνολο δεδομένων για το 2012 και συνεπώς, η ανάληψη σταθερών μεριδίων

συμμετοχής κατά την περίοδο 2000-2017 οδηγεί σε ομοιόμορφη ανάπτυξη όλων των τομέων στις μελλοντικές προβλέψεις. Κατά συνέπεια, δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες σχετικά με την ανάπτυξη αυτών των τομέων στην Ευρώπη και η χρήση του κοβαλτίου αναμένεται να αυξηθεί μεταξύ 2015 και 2035. Τέλος, η παραγωγή του κοβαλτίου για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως ηλεκτρικά οχήματα και συστήματα αποθήκευσης ενέργειας καθορίστηκε σε 50-80% το 2018 και αναμένεται να αυξηθεί στο 70-90% μέχρι το 2025 (Espinoza et al, 2019).

8.3 Γάλλιο

Η χρήση συσκευών όπως έξυπνα τηλέφωνα και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές στις οποίες χρησιμοποιείται γάλλιο αναμένεται να αυξηθεί τις επόμενες δεκαετίες και δείχνει αύξηση της κύριας εφαρμογής αυτού του κρίσιμου μετάλλου. Η ποσότητα γαλλίου σε μόνιμους μαγνήτες αποτελεί περίπου το 14% της συνολικής χρήσης γαλλίου και ακολουθεί τη χρήση του μόνιμου μαγνήτη στην Ευρώπη καθώς ελάχιστα είναι γνωστά για τις μελλοντικές εφαρμογές των μόνιμων μαγνητών (Espinoza et al, 2019).

Στο άμεσο μέλλον, η Κίνα θα συνεχίσει να είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός πρωτογενούς γαλλίου στον κόσμο (Butcher & Brown, 2014). Στο τέλος του 2010, όλοι οι μεγάλοι παραγωγοί της χώρας είχαν σχέδια να επεκτείνουν την παραγωγή και κατά τη διάρκεια του 2011 τα έργα αυτά ξεκίνησαν. Το 2012, η προβλεπόμενη ετήσια ικανότητα πρωτογενούς γαλλίου μόνο στην Κίνα ήταν περίπου 300 τόνοι. Μία εταιρεία στη Ρωσία έχει πρόσφατα αναφέρει ότι το γάλλιο περιέχεται στο μετάλλευμα απατίτη-νεφελίνη και γνωρίζει τη δυνητική του αξία. Για αυτόν τον λόγο, η εξαγωγή γαλλίου μπορεί να διατηρήσει το ενδιαφέρον της (PhosAgro, 2011).

8.4 Ίνδιο

Δεδομένου ότι η χρήση του ινδίου καθορίζεται σχεδόν πλήρως από τη χρήση του σε οθόνες LCD, η ανάπτυξη του σε αυτές τις εφαρμογές και το περιεχόμενό του σε αυτές τις εφαρμογές καθορίζουν τη χρήση του στο μέλλον. Υποθέτουμε ότι τα ηλιακά κύτταρα λεπτής μεμβράνης CIGS θα παραμείνουν ένα μικρό μερίδιο της συνολικής αγοράς φωτοβολταϊκών κυψελών μέχρι το 2030. Επιπλέον, η αύξηση της

χρήσης επίπεδης οθόνης αναμένεται να είναι 1,6%, λίγο υψηλότερη από τη συνολική ανάπτυξη των τηλεοράσεων. Επίσης, άλλα μηχανήματα όπως φορητοί υπολογιστές και άλλες μικρές συσκευές, βλέπουν κατά μέσο όρο ανάπτυξη 1,4% ετησίως και θα αυξάνονται συνεχώς στο μέλλον με την εξέλιξη της τεχνολογίας (Espinoza, Loibl, Langkau, Koning, & Voet, 2019). Μετά την αντικατάστασή τους με τις οθόνες υγρών κρυστάλλων γύρω στο 2000 και τη σχετική ταχεία αύξηση της χρήσης ινδίου και η ανάπτυξη της χρήσης του αναμένεται να αυξηθεί σταθερά μέχρι το 2030 χωρίς σημαντικές μειώσεις όσον αφορά την χρήση. Η ανακύκλωση του ινδίου από απορρίμματα μετά την κατανάλωση είναι επί του παρόντος αμελητέα και θα παραμείνει αμελητέα παρόλο που ένα ρεύμα απορρίψεων LCD θα είναι διαθέσιμο δεδομένης της μικρής διάρκειας ζωής των ηλεκτρονικών συσκευών.

8.5 Μαγνήσιο

Η μεγαλύτερη ευκαιρία για ανάπτυξη στη μελλοντική ζήτηση μεταλλικού μαγνησίου θα μπορούσε να είναι στην αυτοκινητοβιομηχανία. Με το πέρασμα του χρόνου, υπάρχει ώθηση για να καταστούν τα αυτοκίνητα πιο αποδοτικά από πλευράς καυσίμων. Παράλληλα, εκτιμάται ότι μέχρι το 2020, 113.4 κιλά μαγνησίου θα αντικαταστήσουν 500 κιλά χάλυβα και 90 κιλά μαγνησίου θα αντικαταστήσουν 59 κιλά αλουμινίου ανά όχημα, με αποτέλεσμα τη συνολική μείωση του βάρους κατά 15%. Πρέπει να σημειωθεί ότι το μέλλον της ζήτησης μεταλλικού μαγνησίου φαίνεται να είναι σταθερό και η ζήτηση προβλέπεται να αυξάνεται σταθερά καθώς η κοινωνία γίνεται μεγαλύτερη και πιο περίπλοκη. Καθώς δεν υπάρχουν πρωτογενή υλικά μαγνησίου στην ΕΕ, η Ευρώπη θα το κάνει με τέτοιο τρόπο ώστε να εξακολουθούν να εξαρτώνται από τις εισαγωγές. Καθώς η Κίνα είναι ο κυρίαρχος προμηθευτής στο 85% περίπου της αγοράς, ο μόνος τρόπος η ΕΕ να μπορεί αυξήσει την τοπική της ασφάλεια εφοδιασμού θα είναι μέσω των προόδων στον τομέα της ανακύκλωσης (Espinoza et al, 2019).

Η Νότια Κορέα ξεκίνησε πρόσφατα πρωτογενή παραγωγή μαγνησίου από δολομίτη μέσω θερμικής μεθόδου. Η Posco, ο παραγωγός χάλυβα της Νότιας Κορέας, θα είναι ο κύριος παραγωγός, με προβλεπόμενη παραγωγή 10.000 τόνων ετησίως. Η Posco σχεδιάζει δύο ακόμη επεκτάσεις με σκοπό να αυξήσει τη δυνατότητα παραγωγής μαγνησίου σε 100.000 τόνους ετησίως. Επιπλέον, η Posco σχεδιάζει να χρησιμοποιήσει το μαγνήσιο στην αυτοκινητοβιομηχανία (Neelameggham & Brown, 2014).

8.6 Νιόβιο

Η χρήση νιοβίου στα υπεραγώγιμα κράματα, δηλαδή το NbTi και το Nb₃Sn για την ανάπτυξη των υπεραγώγιμων μαγνητών είναι πολύ σημαντική. Βραχυπρόθεσμα, η ζήτηση για υπεραγώγιμους μαγνήτες στην Ευρώπη πιθανόν κυριαρχείται από την κατασκευή του ITER. Ο ITER προγραμματίζεται να τεθεί σε λειτουργία έως το 2025. Εάν δεν πραγματοποιηθεί έρευνα μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεων όπως ο Μεγάλος Συγκρουστής Αδρονίων (LHC) ή ο ITER μετά το 2025 μπορεί να αναμένουμε ότι η ζήτηση για το νιόβιο στην Ευρώπη μειώνεται. Οι υπεραγώγιμοι ηλεκτρομαγνήτες μπορούν ακόμα να βρεθούν σε σαρωτές μαγνητικής τομογραφίας. Η χρήση νιοβίου στα οχήματα είναι δύσκολο να προβλεφθεί επειδή δεν γνωρίζουμε την ποσότητα του νιοβίου που χρησιμοποιείται σε αυτά. Όταν οι ηλεκτρικοί κινητήρες αντικαταστήσουν τους κινητήρες εσωτερικής καύσης σε οχήματα, τα υπερκρυσταλλικά δεν θα είναι πια απαραίτητα αλλά η ζήτηση του νιοβίου σε χάλυβες υψηλής αντοχής στα οχήματα θα μπορούσε να παραμείνει (Espinoza et al, 2019).

Το ορυχείο Araxá niobium έχει δυνατότητα αύξησης της παραγωγής για την κάλυψη της μακροπρόθεσμης ζήτησης στην αγορά και ως εκ τούτου, θα παραμείνει ο μεγαλύτερος παραγωγός νιοβίου. Ωστόσο, νέες ή εναλλακτικές προμήθειες υπάρχουν και θα μπορούσαν να τεθούν σε ροή εάν απαιτηθεί. Η παραγωγή στη Νότια Αμερική, τη Νοτιοανατολική Ασία, τη Νιγηρία και οπουδήποτε αλλού στην Αφρική θα συνεχίσει (Linnen et al, 2014).

8.7 Μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου

Ωστόσο, μέχρι το 2035 αναμένεται να χρησιμοποιηθεί μόνο η χημική χρήση των μετάλλων της ομάδας Λευκόχρυσου, όπου αυτή αυξάνεται σημαντικά όσον αφορά την ζήτηση, ενώ οι οδοντιατρικές εφαρμογές στον υπόλοιπο κόσμο σχεδόν εξαφανίζονται. Αντιθέτως, οι ηλεκτρικές χρήσεις αυξάνονται ελαφρώς τόσο στην Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και στον υπόλοιπο κόσμο λόγω της αυξανόμενης ζήτησης για smartphones ή φορητούς υπολογιστές, ενώ αναμένεται να υποστεί σημαντικές αλλαγές τις επόμενες δεκαετίες η απαίτηση από τον αυτοκαταλύτη. Η μείωση των PGE και συνεπώς η ζήτησή τους για τους αυτοκαταλύτες κατά 59% από το 2017 μέχρι το 2035 θεωρείται εύλογη. Συνολικά, οι προβλέψεις καταλήγουν σε αυτοκαταλύτες με μερίδιο 57% χημικά 15%, οδοντικά 2%, ηλεκτρικά 18%, κοσμήματα 6% και άλλες χρήσεις κατά 2% της παγκόσμιας ζήτησης των μετάλλων το 2035. Στην

Ευρώπη, το 62% της ζήτησης PGE αναμένεται να προκληθεί από την παραγωγή του αυτοκαταλύτη, το 9% από τις χημικές χρήσεις, το 8% από τα οδοντιατρικά, το 11% για ηλεκτρικές εφαρμογές, το 7% για κοσμήματα και το 3% για άλλες χρήσεις. Τέλος, η συνολική κατανάλωσή τους αναμένεται να είναι 191 τόνοι σε παγκόσμιο επίπεδο και 34 τόνοι στην Ευρώπη (Espinoza et al, 2019).

8.8 Φωσφορίτης

Τα αποθέματα φωσφορίτη αναμένεται να εξαντληθούν κάποια στιγμή τα επόμενα 100 χρόνια. Επιπροσθέτως υπάρχει η εξής γραμμική πρόβλεψη ότι η ζήτηση φωσφόρου το 2050 θα ήταν 2,7 φορές υψηλότερη από την τιμή του 2012 και όταν συνδυάζεται με την αύξηση του πληθυσμού που προβλέπει ο ΟΗΕ κατά 33%, προβλέπεται ότι η ολική παραγωγή φωσφόρου θα αυξηθεί κατά 3,6 έως 777 Mt/έτος. Η παραγωγή θα συνεχίσει να αυξάνεται σε 66-115 Mt (P)/έτος έως το 2100. Η ανάλυση των εκτιμήσεων δείχνει ότι η περιφέρεια Μαρόκου/Δυτικής Σαχάρας έχει τη δυνατότητα να γίνει μακράν η μεγαλύτερη πηγή φωσφόρου, αφού η παραγωγή από την Κίνα θα έχει κορυφωθεί γύρω στο 2029 και στον υπόλοιπο κόσμο θα κορυφωθεί το 2030 και στη συνέχεια, δεν θα έχει την ικανότητα κάλυψης της ζήτησης (Espinoza et al, 2019).

8.9 Σπάνιες γαίες

Η δραστηριότητα εξερεύνησης για αυτή την ομάδα έχει αυξηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια. Με τις υψηλότερες τιμές, σε περισσότερες περιπτώσεις, η παραγωγή σπανίων γαιών μπορεί να γίνει οικονομική ως παραπροϊόν. Επίσης, είναι πιθανό να πραγματοποιηθεί περισσότερη ανακύκλωση με στόχο τη μείωση της εξάρτησης από την Κίνα (Wall, 2014).

Σε μία έρευνα που πραγματοποιήθηκε φαίνεται πως η ζήτηση των σπανίων γαιών θα αυξηθεί μέχρι το 2035 τόσο για την Ευρώπη όσο και για τον υπόλοιπο κόσμο. Ενώ η ευρωπαϊκή ζήτηση αυξάνεται κατά πέντε φορές, η παγκόσμια ανάπτυξη είναι ελαφρώς λιγότερο σημαντική και ο κύριος λόγος είναι η προβλεπόμενη μεταβολή του τομέα των μεταφορών από τα αυτοκίνητα με κινητήρες εσωτερικής καύσης προς ηλεκτρονικά οχήματα που χρησιμοποιούν μαγνήτες νεοδυμίου και δισπρωσίου στους κινητήρες έλξης τους. Επιπρόσθετα, το 2035, η

συνολική ζήτηση των σπάνιων γαιών θα είναι συνολικού ύψους 121 kt, από το οποίο 44% θα χρησιμοποιείται για βιομηχανικούς κινητήρες, 33% για ηλεκτρικά οχήματα, 10% για ηλεκτρονικά και άλλες χρήσεις, καθώς και 3% για αιολική ενέργεια. Τελειώνοντας μία σημαντική πληροφορία είναι ότι η Ευρώπη θα έχει συνολική ζήτηση όσον αφορά τις σπάνιες γαίες σχεδόν 7 kt το 2035 (Espinoza et al, 2019).

8.10 Ταντάλιο

Η χρήση του τανταλίου καθορίζεται επί του παρόντος από μεγάλο αριθμό διαφορετικών εφαρμογών. Η μελλοντική ζήτηση για ταντάλιο είναι συνεπώς αποτέλεσμα της συλλογικής χρήσης όλων αυτών των συσκευών στο μέλλον. Παράλληλα, έρευνες όσον αφορά την χρήση και τις εφαρμογές του Τανταλίου δεν παρουσιάζουν πολλές λεπτομέρειες (Espinoza et al, 2019).

Όπως με το νιόβιο, εξετάζονται πολλά κοιτάσματα αυτήν τη στιγμή για πιθανή παραγωγή τανταλίου. Αυτά περιλαμβάνουν το Ghurayyah, κοίτασμα στη Σαουδική Αραβία, το συγκρότημα Motzfeldt στην Γροιλανδία, το κοίτασμα Zashikhinsky στη Ρωσία, το Abu Dabbab στην Αίγυπτο, και το Μπλε Ποτάμι και το Νεχαλάχο (Λίμνη Θορ) (Linnen et al, 2014).

8.11 Βολφράμιο

Η μελλοντική ζήτηση βολφραμίου αναμένεται σε μεγάλο βαθμό να οδηγήσει στην ανάγκη για καρβίδια βολφραμίου, δεδομένου ότι αυτή τη στιγμή είναι η κυρίαρχη εφαρμογή. Τα καρβίδια βολφραμίου χρησιμοποιούνται σε εργαλεία κοπής σκληρών μετάλλων και σε εργαλεία εξόρυξης, συγκεκριμένα τα τρυπάνια πετρωμάτων. Ωστόσο, είναι πιθανό ένα σημαντικό μέρος του βολφραμίου να μπορεί να τροφοδοτηθεί από δευτερεύουσες πηγές. Τα κομμάτια καρβιδίου του βολφραμίου ανακυκλώνονται εύκολα και το 2012 περίπου το 70% των εργαλείων καρβιδίου βολφραμίου που πωλούνται από τη Sandvik Coromant ανακυκλώθηκε ήδη. Επιπλέον, το σενάριο της ζήτησης βολφραμίου στην Ευρώπη είναι εξαιρετικά αβέβαιο και το σημείο εκκίνησης για το σενάριο, δηλαδή η τρέχουσα χρήση, είναι ήδη αβέβαιο. Υπάρχουν όμως συγκρουόμενες πληροφορίες σχετικά με τη χρήση

βολφραμίου σε στρόβιλους και η χρήση βολφραμίου στις στρατιωτικές εφαρμογές δεν είναι γνωστή αλλά ενδεχομένως μεγάλη.

Η King Island Scheelite Ltd σχεδιάζει επίσης να ανοίξει ξανά το πρώτο ορυχείο σεελίτη στο King Island (μεταξύ της ηπειρωτικής Αυστραλίας και της Τασμανίας). Το υπόγειο ορυχείο βολφραμίου, King Island λειτουργούσε μέχρι το 1990 και αργότερα έκλεισε λόγω χαμηλών τιμών. Οι πηγές αναφέρουν ότι εξακολουθεί να περιέχει πάνω από 190.000 τόνους βολφραμίου (Brown & Pitfield, 2014).

9. Βιβλιογραφία

- (2019). (Consensus Economics) Ανάκτηση από <https://www.consensuseconomics.com/publications>
- Ahmad, Z. (2003, February). The properties and application of scandium-reinforced aluminum. *JOM*, 55(2), 35–39.
- Albrecht, B. (2015, March 11). *Weak Zirconium Demand Depleting Hafnium Stock Piles*. Ανάκτηση από Tech Metals Insider. KITCO: <https://www.kitco.com/ind/Albrecht/2015-03-11-Weak-Zirconium-Demand-Depleting-Hafnium-Stock-Piles.html>
- AmirWaseem, & Arshad, J. (2016). A review of Human Biomonitoring studies of trace elements in Pakistan. *Chemosphere*, 163, 153-176.
- Anderson, C. (2019). Antimony Production and Commodities. Στο *SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook* (Second εκδ., σσ. 431-442). Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Banks, M. (2010, January 27). *Helium sell-off risks future supply*. Ανάκτηση από physicsworld: <https://physicsworld.com/a/helium-sell-off-risks-future-supply/>
- Bell, T. (2019, August 15). *The Properties and Uses of Silicon Metal*. Ανάκτηση από ThoughtCo: <https://www.thoughtco.com/metal-profile-silicon-4019412>
- BHP. (2019). *Metallurgical coal: Properties, facts, uses and production*. Ανάκτηση από https://www.bhp.com/-/media/documents/business/2019/191119_whatismetcoal.pdf
- Bide, T., Gunn, G., Brown, T., & Rayner, D. (2011). *Fluorspar*. United Kingdom: British Geological Survey.
- Bray, E. L. (2019). *Magnesium Metal. Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey.
- Briant, C. (2001). Refractory Metals and Alloys. Στο K. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer, P. Veyssi re, R. W. Cahn, B. Ilshner, και συν. (Επιμ.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (σσ. 8088-8095). Elsevier Ltd.
- Britt, A. (2013). *Phosphate*. Australia: Geoscience Australia.
- Brown, T., & Pitfield, P. (2014). Tungsten. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook* (1st εκδ.). John Wiley & Sons, Ltd.
- Brydson, J. (1988). *Rubbery Materials and their Compounds*. Netherlands: Springer.
- Butcher, T., & Brown, T. (2014). Gallium. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd.

- C. Vosniakos, C. A. (2009). Permeability Coefficient of Bentonite – Kaolinite Mixtures for GCLs. *Environ Prot Ecol*, 10(3), 815.
- Charalampides, G., Arvanitidis, N., Vatalis, K. I., Platias, S., & Savvidis, S. (2014). Non-energy Raw Materials in Greece: A Tool for Sustainable Development. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 15(2), 580–588.
- Chen, Z., Zhang, L., & Xu, Z. (2019). Tracking and quantifying the cobalt flows in mainland China during 1994–2016: Insights into use, trade and prospective demand. *Science of The Total Environment*, 672, 752-762.
- CRC. (1989). The elements: antimony. Στο *Handbook of Chemistry and Physics* (69th εκδ., σσ. B-8). Boca Raton: FL: CRC Press.
- CRM-Alliance. (2020). *Critical Raw Materials*. Ανάκτηση February 17, 2020, από www.criticalrawmaterials.org
- CRM-Alliance. (2020). *Critical Raw Materials*. Ανάκτηση March 1, 2020, από www.criticalrawmaterials.org
- CRM-Alliance. (2020). *Critical Raw Materials*. Ανάκτηση March 6, 2020, από www.criticalrawmaterials.org
- D.B.Walker, D.J.Baumgartner, C.P.Gerba, & K.Fitzsimmons. (2019). Surface Water Pollution. Στο M. L. Brusseau, I. L. Pepper, & C. P. Gerba (Επιμ.), *Environmental and Pollution Science* (3rd εκδ., σσ. 261-292). Academic Press.
- D.Jara, A., Betemariam, A., Woldetinsae, G., & Kim, J. Y. (2019). Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29(5), 671-689.
- D’Altroy, F. (2001). Germanium. Στο K. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer, P. Veyssière, R. W. Cahn, B. Ilschner, και συν. (Επιμ.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (σσ. 3505-3507). Elsevier Ltd.
- Dang, N. T., Wang, D.-M., Huang, S.-Y., & Tran, K. T. (2020). Indium recovery from aqueous solution containing oxalic acid – Enhancement by using hydrophobic membranes. *Separation and Purification Technology*, 235.
- Dhal, B., Thatoi, H., Das, N., & Pandey, B. (2013). Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 250, 272-291.
- Dorin, T., Ramajayam, M., Vahid, A., & Langan, T. (2018). Aluminium Scandium Alloys. Στο R. N. Lumley (Επιμ.), *Fundamentals of Aluminium Metallurgy* (σσ. 439-494). Woodhead Publishing.
- E. Barodi, A. B. (1998). Les roches et minéraux industriels au Maroc. . *Chronique de la recherche minière*, 531-532, 139-153.

- Edison. (2019, January 30). *Zirconium and hafnium*. Ανάκτηση από EDISON: BRILLIANT KNOWLEDGE: <https://www.edisongroup.com/edison-explains/zirconium-and-hafnium/>
- Edmunds, W. (2011). Beryllium: Environmental Geochemistry and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health*.
- EIA. (2020). *Quarterly Coal Report*. Ανάκτηση από U.S. Energy Information Administration: <https://www.eia.gov/coal/production/quarterly/>
- el.sodiummedia. (2020). *Άφνιο: εφαρμογή και ιδιότητες*. Ανάκτηση May 5, 2020, από el.sodiummedia: <https://el.sodiummedia.com/4083597-hafnium-application-and-properties>
- Ellen, T., & Costa, M. (2010). Carcinogenic Inorganic Chemicals. Στο C. A. McQueen (Επιμ.), *Comprehensive Toxicology* (2nd εκδ., Τόμ. 14, σσ. 139-160). Elsevier B.V.
- Emsley, J. (2011). *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements* (2nd εκδ.). New York: Oxford University Press.
- Espinoza, L. T., Loibl, A., Langkau, S., Koning, A. d., & Voet, E. V. (2019). *Report of the future use of critical raw materials*. Horizon 2020 programme.
- European-Commission. (2010). Critical Raw Materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. *European Commission Enterprise and Industry*.
- European-Commission. (2011). *Η αντιμετώπιση των προκλήσεων που αφορούν τις αγορές βασικών εμπορευμάτων και τις πρώτες ύλες*. Ανάκτηση από EUR-Lex: <https://www.eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011DC0025&from=EN>
- European-Commission. (2014). *Ανακοίνωση σχετικά με την επανεξέταση του καταλόγου πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας για την ΕΕ και την εφαρμογή της πρωτοβουλίας για τις πρώτες ύλες*. Ανάκτηση από EUR-Lex: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0297&from=EN>
- European-Commission. (2017). *Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Criticality Assessments*. Ανάκτηση από <http://www.hytechcycling.eu>
- European-Commission. (2017). *Ανακοίνωση Ευρωπαϊκής Επιτροπής σχετικά με τον κατάλογο πρώτων υλών κρίσιμης σημασίας για την ΕΕ*. Ανάκτηση από EUR-Lex: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0490&from=EN>
- Falcon, R. (2013). Coal petrography. Στο D. Osborne (Επιμ.), *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production: Coal Production*. Woodhead Publishing Limited.

- FOOD-INFO. (2017). *Σκάνδιο (Sc)*. Ανάκτηση από FOOD-INFO: <http://www.food-info.net/gr/metal/scandium.htm>
- Fowler, B. A., & Sexton, M. J. (2007). Bismuth. Στο G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, & L. T. Friberg (Επιμ.), *Handbook on the Toxicology of Metals* (3rd εκδ., σσ. 433-443). Elsevier B.V.
- G. Miller, B. (2017). The Effect of Coal Usage on Human Health and the Environment. Στο B. G. Miller (Επιμ.), *Clean Coal Engineering Technology* (σσ. 105-144). Elsevier Inc.
- Garside, M. (2020, February 19). *Statista*. Ανάκτηση από <https://www.statista.com/statistics>
- Greenwood, N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd εκδ.). Elsevier Ltd.
- Gruyter, W. d. (1994). *Concise Encyclopedia Chemistry*. (D. H.-D. Jakubke, D. H. Jeschkeit, Επιμ., & M. Eagleson, Μεταφρ.) Berlin: Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG.
- Gulati, M., & Cullen, M. (2008). Lung Diseases, Occupational. Στο H. K. Heggenhougen (Επιμ.), *International Encyclopedia of Public Health* (σσ. 157-163). Elsevier B.V.
- Gunn, G. (2014). *Critical Metals Handbook*. John Wiley&Sons, Ltd.
- Gunn, G. (2014). Platinum-group metals. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Habashi, F. (2002). Transition Metals Production: V, Cr, Mn, Co, Ni. Στο K. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer, P. Veyssi re, R. W. Cahn, B. Ilchner, και συν. (Επιμ.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2nd εκδ., σσ. 1-6). Elsevier Ltd.
- Hammond, C. (2015). *The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics*. 95th edn, eds. W. M. Haynes, T. J. Bruno and D.R. Lide.
- Hanada, S. (2001). Intermetallics: Niobium Aluminides. Στο K. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer, P. Veyssi re, R. W. Cahn, B. Ilchner, και συν. (Επιμ.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Ltd.
- Hein, J. R., Mizell, K., Koschinsky, A., & Conrad, T. A. (2013). Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geology Reviews*, 51, 1-14.
- HellenicaWorld. (n.d.). *Ήλιο*. Ανάκτηση May 6, 2020, από Hellenica World: <http://www.hellenica.de/Physik/Helium.html>
- Huang, Z., Fan, M., & Tian, H. (2020). Rare earth elements offly ash from Wyoming's Powder River Basin coal. *Journal of Rare Earths journal*

homepage:<http://www.journals.elsevier.com/journal-of-rare-earths><https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.05.0041002-0721/>©2020 Chinese Society of Rare Earths, 38, 219-226.

- IFA. (2012). Ανάκτηση από International Fertilizer Association: www.fertilizer.org
- IndexMundi. (2020). *Rock Phosphate Monthly Price - US Dollars per Metric Ton*. Ανάκτηση από Index Mundi: <https://www.indexmundi.com/>
- IPA. (n.d.). *Mining & Production*. Ανάκτηση February 19, 2020, από International Platinum Group Metals Association: <https://ipa-news.de/index/platinum-group-metals/mining-und-production.html>
- J.L.Johnson. (2010). Sintering of refractory metals. Στο Z. Z. Fang (Επιμ.), *Sintering of Advanced Materials* (σσ. 356-388). Woodhead Publishing.
- Kezina, D. (2015). *First sample of 'metal of the future' produced in Siberia*. Ανάκτηση από Science & Tech.
- King, H. M. (2019). Fluorite (Also Known As Fluorspar).
- Kistler, R., & Helvacı, C. (1994). Boron and Borates. Στο D. Carr (Επιμ.), *Industrial minerals and rocks* (6th εκδ.). SMME Littleton.
- Knochel, J. (2006). Phosphorus. Στο M. S. ME Shils (Επιμ.), *Modern Nutrition in Health and Disease* (10th εκδ.). Baltimore: Lippincott Williams & Wilkins.
- Komendova, R. (2020). Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 122.
- Kontinnen, Y., Milosev, I., Trebse, R., Rantanen, P., Linden, R., Tiainen, V.-..., και συν. (2008). 6 - Metals for joint replacement. Στο P. A. Revell (Επιμ.), *Joint Replacement Technology* (σσ. 115-162). Woodhead Publishing Series in Biomaterials.
- Kowalkowski, T., Pastuszak, M., Szparaga, A., Samczynski, Z., Polkowska-Motrenko, H., & Buszewski, B. (2019). Rare earth elements infine fraction (<20mm) of the Vistula River sediments. *Chemosphere*, 237.
- Krebs, R. E. (2006). *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*. Greenwood Press.
- Lahtela, V., Virolainen, S., Uwaoma, A., Kallioinen, M., Kärki, T., & Sainio, T. (2019). Novel mechanical pre-treatment methods for effective indium recovery from end-of-life liquid-crystal display panels. *Journal of Cleaner Production*, 230, 580-591.
- Levason, W., & Reid, G. (2003). Arsenic, Antimony, and Bismuth. Στο J. A. McCleverty, & T. J. Meyer (Επιμ.), *Comprehensive Coordination Chemistry II* (2nd εκδ., σσ. 465-544). Elsevier Ltd.

- Li, S.-C., Kim, S.-C., & Kang, C.-S. (2019, June 15). Recovery of scandium from KOH sub-molten salt leaching cake of fergusonite. *Minerals Engineering*, 137, 200-206.
- Linnen, R., Trueman, D. L., & Burt, R. (2014). Tantalum and niobium. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Lobinski, R., & Marczenko, Z. (1996). *Comprehensive Analytical Chemistry* (Τόμ. 30). Elsevier B.V.
- M.Gwaltney-Brant, S. (2013). Chapter 41 - Heavy Metals. Στο W. M. Haschek, C. G. Rousseaux, & M. A. Wallig (Επιμ.), *Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology* (3rd εκδ., Τόμ. II, σσ. 1315-1347). Elsevier Inc.
- MacKenzie, K. J., & Smith, M. E. (2020). *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials* (Τόμ. 6). Elsevier Ltd.
- Martins, F., & Castro, H. (2019). Significance ranking method applied to some EU critical raw materials in a circular economy-priorities for achieving sustainability . *Procedia CIRP*, 84, 1059-1062.
- Melcher, F., & Buchholz, P. (2014). Germanium. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Melfos, V., & Voudouris, P. C. (2012). Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece. *Minerals*, 2, 300-317.
- Metalpedia. (n.d.). *Rare earths: industrial technology*. Ανάκτηση April 2, 2020, από Asian Metal:
http://metalpedia.asianmetal.com/metal/rare_earth/extraction.shtml
- Mew, M. (2015). Phosphate rock costs, prices and resources interaction. *Science of The Total Environment*.
- Montero-Campillo, M. M., Mo, O., Yanez, M., Alkorta, I., & Elguero, J. (2019). The beryllium bond. Στο R. v. Eldik, & R. Puchta (Επιμ.). Elsevier B.V.
- Moskalyk, R. R., & Alfantazi, A. M. (2003). Processing of vanadium: a review. *Minerals Engineering*, 16(9), 793–805.
- Motoki, H. (2016). *Establishment of Scandium Recovery Business*. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.
- Muffin-group. (2020). *Scandium Price*. (Strategic Metal Investments Ltd) Ανάκτηση από Strategic Metal: <http://strategic-metal.com/products/scandium/scandium-price/>
- Mwakikunga, B. W. (2013). Vanadium Metal and Compounds, Properties, Interactions, and Applications. Στο R. H. Kretsinger, V. N. Uversky, & E. A. Permyakov (Επιμ.), *Encyclopedia of Metalloproteins*. Springer.

- NCBI. (1997). *Phosphorus. Dietary Reference Intakes: Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride*. Washington D.C.: National Academy Press.
- Neelameggham, N. R., & Brown, B. (2014). Magnesium. Στο *Critical Metals Handbook* (1st εκδ.). John Wiley & Sons, Ltd.
- Neikov, A. I., Naboychenko, S. S., & Murashova, I. B. (2019). Production of Rare Metal Powders. Στο O. D. Neikov, S. S. Naboychenko, & N. A. Yefimov (Επιμ.), *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (2nd εκδ., σσ. 757-829). Elsevier B.V.
- Önder, Ş., Biçer, A. E., & Selen, I. (2013, September). Are certain minerals still under state monopoly? *Mining Turkey*.
- Orians, K. J., & Merrin, C. L. (2011). Refractory Metals. Στο J. H. Steele, S. A. Thorpe, & K. K. Turekian (Επιμ.), *Encyclopedia of Ocean Sciences* (2nd εκδ., Τόμ. 4). Elsevier B.V.
- Orisakwe, O. (2012). Other heavy metals: antimony, cadmium, chromium and mercury. Στο F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, & A. Fucic (Επιμ.), *Toxicity of Building Materials* (σσ. 297-333). Woodhead Publishing Limited.
- Orykta.gr. (n.d.). Ανάκτηση February 28, 2020, από <https://www.orykta.gr/>
- Orykta.gr. (2020). Ανάκτηση February 5, 2020, από <http://www.orykta.gr>
- Orykta.gr. (2020). Ανάκτηση February 15, 2020, από <https://www.orykta.gr>
- Papadopoulos, A., Tzifas, I. T., & Tsikos, H. (2019). The Potential for REE and Associated Critical Metals in Coastal Sand (Placer) Deposits of Greece: A Review. *Minerals*, 9(8).
- Park, J. H., & Han, H.-J. (2019). Effect of tungsten-resistant bacteria on uptake of tungsten by lettuce and tungsten speciation in plants. *Journal of Hazardous Materials*, 379.
- Pedersen, T. (2018, March 31). *Facts About Hafnium*. Ανάκτηση από LIVESCIENCE: <https://www.livescience.com/38591-hafnium.html>
- PhosAgro. (2011). Russia calling. *VTB Capital Conference*. Moscow.
- Qi, D. (2018). *Hydrometallurgy of Rare Earths*. Elsevier Inc.
- Raghu, V. (1998). Barytes: An Industrially Useful Mineral Abundantly Available in India. *Resonance*, 3, 59-61.
- RESINEX. (n.d.). *Καουτσούκ*. Ανάκτηση May 8, 2020, από RESINEX: <https://www.resinex.gr/typon-polymeroy/natural-rubber.html>
- Roberts, S., & Gunn, G. (2014). Cobalt. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook* (1st εκδ.). John Wiley & Sons, Ltd.

- Rombach, E., & Friedrich, B. (2014). Recycling of Rare Metals. Στο E. Worrell, & M. A. Reuter (Επιμ.), *Handbook of Recycling* (σσ. 125-150). Elsevier B.V.
- Rosenberg, H. (2001). Hafnium Production and Refining. Στο K. J. Buschow, M. C. Flemings, E. J. Kramer, P. Veyssi re, R. W. Cahn, B. Ilschner, και συν. (Επιμ.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier B.V.
- Rosenberg, H., & Sharif, A. (2016). Hafnium Production and Refining. Στο D. S. Hashmi (Επιμ.), *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.
- Sadik, C., Moudden, O., Bouari, A. E., & Amrani, I.-E. E. (2016, September). Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(3), 219-233.
- Schwarz-Schampera, U. (2014). Indium. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook* (1st εκδ.). John Wiley & Sons, Ltd.
- Smichowski, P., & Gomez, D. (2015). Spectroscopic and Chromatographic Techniques and Methodologies for the Determination of Metals, Metalloids and Ions in Atmospheric Aerosols. Στο P. B. Forbes (Επιμ.), *Comprehensive Analytical Chemistry* (Τόμ. 70, σσ. 239-266). Elsevier B.V.
- Stoll, C. (2017, November 21). *Facts About Bismuth*. Ανάκτηση από LIVESCIENCE: <https://www.livescience.com/39451-bismuth.html>
- Stwertka, A. (1998). *Guide to the Elements: Revised Edition*. New York: Oxford University Press.
- Suárez-Ruiz, I., & Crelling, J. C. (2008). Coal-Derived Carbon Materials. Στο I. Suárez-Ruiz, & J. C. Crelling (Επιμ.), *Applied Coal Petrology*. Elsevier Ltd.
- Sueker, J. K. (2005). Chromium. Στο R. D. Morrison, & B. L. Murphy (Επιμ.), *Environmental Forensics*.
- Sykes, J., Wright, J., & Trench, A. (2016). Discovery, supply and demand: From Metals of Antiquity to critical metals. *Applied Earth Science IMM Transactions*, Section B.
- Tiwari, H. P., & Saxena, V. K. (2019). Industrial perspective of the cokemaking technologies. Στο I. Suárez-Ruiz, M. A. Diez, & F. Rubiera (Επιμ.), *New Trends in Coal Conversion* (σσ. 203-246). Elsevier B.V.
- USGS. (2015). *Mineral Commodity Summaries 2014*. US Geological Survey.
- USGS. (2020, November 30). *Vanadium Statistics and Information*. Ανάκτηση από USGS: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-vanadium.pdf>
- V.Manukyan, K., S.Schools, R., & S.Mukasyan, A. (2019). Size-tunable germanium particles prepared by self-sustaining reduction of germanium oxide. *Solid State Chemistry*, 270, 92-97.

- Voet, G. d., J.A.Centeno, F.G.Mullick, & P.B.Tchounwou. (2011). Metal-Induced Toxicologic Pathology: Human Exposure and Risk Assessment. Στο J. Nriagu (Επιμ.), *Encyclopedia of Environmental Health* (2nd εκδ., σσ. 333-341). Elsevier B.V.
- Wall, F. (2014). Rare earth elements. Στο G. Gunn (Επιμ.), *Critical Metals Handbook* (1st εκδ.). John Wiley & Sons, Ltd.
- Wang, Z., Chen, L., Aldahrib, T., Li, C., Liu, W., Zhang, G., και συν. (2020). Direct recovery of low valence vanadium from vanadium slag: Effect of roasting on vanadium leaching. *Hydrometallurgy*, 191.
- Yang, G.-Y., & Huang, D.-G. (2017). Cluster Compounds. Στο R. Xu, & Y. Xu (Επιμ.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (2nd εκδ.). Elsevier B.V.
- Yu, H., & Liao, W. (2011). Gallium: Environmental Pollution and Health Effects. Στο J. Nriagu (Επιμ.), *Encyclopedia of Environmental Health* (σσ. 829-833). Elsevier B.V.
- Zapata, F., & Roy, R. (2004). *Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture*. Rome: Food and Agriculture Organization.
- Zhang, J., & Ni, J. (2016). Germanium. Στο *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier B.V.
- Βαβελίδης, Μ. (1998). *Αρχαίος χρυσός στην Ανατολική Μακεδονία*. Ανάκτηση από Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας: <http://www.teeam.tee.gr/activit/ekdilosi/gold2.htm>
- Βαβελίδης, Μ. (2011). Η σημασία της εκμετάλλευσης χρυσού, μολύβδου-αργύρου και χαλκού στη Μακεδονία και Θράκη κατά την αρχαιότητα-Ιστορική αναδρομή. *Επιστημονική Ημερίδα*.
- Γεωργιάδης, Ν. Η. (1997). Στρατηγικά Μέταλλα: Μία Εναλλακτική Επένδυση στις Αγορές Εμπορευμάτων. Ποιες Ευκαιρίες Προσφέρονται Σήμερα στον Επενδυτή. *Investment Research & Analysis*.
- Δήμος-Θεσσαλονίκης. (2020). *Ο χρυσός και τα άλλα ορυκτά που «θωρακίζουν» την ανθρώπινη υγεία*. Ανάκτηση από ThessToday.gr: <https://thesstoday.gr>
- Κατζαγιαννάκης, Ν. (2013). *Ορυκτολογική-Πετρογραφική μελέτη και δυνατότητες εμπλουτισμού του νικελιούχου λατεριτικού σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος Noste (Αλβανία)*. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Κριαρά, Σ. Μ. (2017, January 29). *emedi*. Ανάκτηση από <https://www.emedi.gr>
- Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, Α. (2005). *ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- Μιχαηλίδης, Μ. Κ. (2015). *Βιολογική Αναγωγή Εξασθενούς Χρωμίου*. Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων. Αγρίνιο: Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Νεραντζής, Κ. (2006). *Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ*. Ανάκτηση από http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/p.g.m.pdf
- Πρωτονοτάριος, Γ. (2019). *Τα δέκα (10) πολυτιμότερα μέταλλα και πως χρησιμοποιούνται στην πραγματική οικονομία*. Ανάκτηση από Capitalinvest.gr: <https://www.capitalinvest.gr/index.php/agores/commodities/105-precious-metals>
- Πρωτοπαπαδάκης, Ε. (2015). *Το βηρύλλιο και οι τεχνολογικές εφαρμογές του: Τοξικότητα και μέτρα προστασίας*. Χανιά.
- Σκαρπέλης, Ν. (2006). *Εισαγωγή στην Κοιτασματολογία*. Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τομέας Οικον. Γεωλ. & Γεωχημείας.
- Τζεφέρης, Π. (2014, August 8). *Υπάρχουν σπάνια μέταλλα/γαίες στην Ελλάδα;*. Ανάκτηση από Ο ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΟΡΥΚΤΟΣ ΠΛΟΥΤΟΣ: http://www.oryktosploutos.net/2014/08/blog-post_8.html
- Τριανταφυλλίδης, Σ. (2019). *Κοιτασματολογία*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τσίγγανας, Θ. (2003, June 28). *Ζεόλιθος, θαυματουργό - οικολογικό ορυκτό. Η Καθημερινή*.