

Litijevi minerali pojavljivanje i uloga u suvremenom tehnološkom razvoju

Šandor, Adrijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:921100>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Adrijana Šandor

**LITIJEVI MINERALI – POJAVLJIVANJE I ULOGA U
SUVREMENOM TEHNOLOŠKOM RAZVOJU**

Seminar III.

Preddiplomski studij geologije

Mentor:

prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Adrijana Šanodr, student/ica Prirodoslovno-matematičkog
fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi
Opatija 17, 10414 Pokupsko, OIB 95976802977,
JMBAG 0119053688, ovim putem izjavljujem
pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod
naslovom:

LITIJEVI MINERALI – POJAVLJIVANJE I ULOGA U SUVREMENOM TEHNOLOŠKOM RAZVOJU

_____, isključivo moje autorsko djelo, koje je u
potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 15.09.2022.

Šanodr Adrijana

Potpis

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Seminar III

LITIJevi MINERALI – POJAVLJIVANJE I ULOGA U SUVREMENOM TEHNOLOŠKOM RAZVOJU

Adrijana Šandor

Rad je izrađen: Mineraloško-petrografski zavod, Horvatovac 95, 10000 Zagreb

Sažetak

Litij je danas iznimno značajna mineralna sirovina, te su pojave raznih litijevih minerala od iznimne važnosti za suvremenu industriju i tehnologiju zbog svoje upotrebe u baterijama koje pokreću ne samo električna vozila, već i znatan broj predmeta osobne elektronike. Osobito su važne punjive litij-ionske baterije u nastojanjima da se smanji globalno zatopljenje jer one omogućuju pogon vozila iz obnovljivih izvora energije. U radu je prikazan sveobuhvatan pregled litijevih minerala i većih ležišta litija, kao i različiti načini njegovog pridobivanja i korištenja u industriji, problemi recikliranja i aktualna kretanja na tržištu te bitne kritične sirovine.

Ključne riječi: litij, litijevi minerali, litij-ionska baterija, elektromobilnost, kružno gospodarstvo

Rad sadrži: 27 stranica, 8 slika, 5 tablica i 12 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Nenad Tomašić, izv. prof. dr. sc. Đurđica Pezelj, doc. dr. sc. Andrea Čobić

Datum završnog ispita: 15.09.2022.

BASIC DOCUMENT CARD

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Geology

Seminar III

LITHIUM MINERALS – THE EMERGANCE AND ROLE IN MODERN TEHNOLOGICAL DEVELOPMENT

Adrijana Šandor

Thesis completed in: Mineraloško-petrografski zavod, Horvatovac 95, 10000 Zagreb

Abstract

Today, lithium is an extremely important mineral raw material, and the occurrence of various lithium minerals is extremely important for modern industry and technology due to its use in batteries that not only power electric vehicles, but also a wide range of personal electronics items. Rechargeable lithium-ion batteries are particularly important in efforts to reduce global warming, as they enable vehicles to be powered by renewable energy sources. This thesis provides a comprehensive overview of lithium minerals as well as larger lithium deposits. Different ways of its extraction and use in industry, recycling problems and current market trends as well as important critical raw materials are presented.

Keywords: lithium, lithium minerals, lithium-ion battery, electromobility, circular economy

Seminar contains: 27 pages, 8 figures, 5 tables and 12 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, Zagreb

Supervisor: prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Reviewers: prof. dr. sc. Nenad Tomašić, izv. prof. dr. sc. Đurđica Pezelj, doc. dr. sc. Andrea Čobić

Date of the final exam: 15.09.2022.

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Kemijske, geokemijske i kristalokemijske značajke litija.....	2
3.	Mineralogija litija	4
3.1.	Spodumen.....	4
3.2.	Lepidolit	5
3.3.	Petalit.....	6
3.4.	Hektorit.....	6
3.5.	Jadarit	7
4.	Ležišta litija	8
4.1.	Ležišta litij-cezij-tantal (LCT) pegmatita.....	8
4.2.	Ležišta litijeve slane vode u zatvorenim bazenima	10
4.3.	Litij u ostalim slanicama	11
4.4.	Ležišta litijevih glina	11
4.5.	Ležišta litij-zeolita.....	11
5.	Proizvodnja litija	12
6.	Tehnološki postupci ekstrakcije litija.....	15
6.1.	Obrada	16
7.	Uporaba litija.....	20
8.	Budućnost proizvodnje i uporabe litija	23
9.	Zaključak.....	25
10.	Literatura	26
11.	POPIS TABLICA.....	27
12.	POPIS SLIKA	27

1. Uvod

Litij (od grčkog *lithos*, za kamen) je prvi metal u periodnom sustavu elemenata. Kao element prepoznao ga je švedski kemičar Johan Arfvedson 1817. godine analizirajući mineral petalit. Litij je pronađen i u drugim silikatnim mineralima kao što su lepidolit i spodumen, također otkriven je u tragovima u biljkama, morskoj vodi, lječilišnim vodama te u ljudskom tijelu (Bradley et. al., 2017).

Litij je strateški važna, globalna roba zbog svoje upotrebe u baterijama koje pokreću ne samo električna vozila, već i širok raspon predmeta osobne elektronike. Posljednjih nekoliko godina potražnja za litijem povećala se kao posljedica tehnološkog napretka. Velika potražnja za sirovinama iznimno opterećuje ekosustave našega planeta i uzrokuje emisiju stakleničkih plinova koji su odgovorni za izražene klimatske promjene. Stoga, prelazak na niskougljične tehnologije električne energije te poticanje kružnog gospodarstva od ključne je važnosti za ublažavanje klimatskih promjena s kojima se ljudi danas suočavaju. Od osobite su važnosti punjive litij-ionske baterije u nastojanjima da se smanji globalno zatopljenje jer one omogućuju pogon vozila iz obnovljivih izvora energije umjesto izgaranjem fosilnih goriva. Europska komisija dodala je litij 2020. godine na popis kritičnih sirovina koji je od iznimne važnosti za gospodarstvo te za koji postoji velika opasnost od nestašice. Litij se danas koristi za baterije, keramiku, staklo, u metalurgiji te u farmaceutskoj industriji. Europska komisija ističe kako će do 2050. godine potreba za litijem narasti i do 60 puta u odnosu na sadašnje količine kako bi se postigao cilj klimatski neutralnog gospodarstva.

U ovome radu navedeni su i opisani važni litijevi minerali kao i tipovi ležišta u kojima ih nalazimo. Također, istaknuti su najveći proizvođači litija te opisani načini na koje se litij ekstrahira iz različitih ruda. Naposljetku dan je pregled nekoliko aktualnih planova za budućnost proizvodnje i uporabe litija.

2. Kemijske, geokemijske i kristalokemijske značajke litija

Litij je srebrno-bijeli do sivi alkalni metal (slika 1) koji u svježem stanju pokazuje metalni sjaj, ali je vrlo reaktivan te na zraku brzo potamni u crnu boju. To je najlakši metal, najmanje gustoće od svih elemenata koji nisu plinovi na 20°C i može plutati na vodi. Kao i drugi alkalni metali litij ima jako malu tvrdoću koja je manja čak i od talka koji ima tvrdoću po Mohsovoj skali 1 te se zbog toga može rezati nožem. U svom elementarnom stanju litij lako reagira s vodom ali s manje energije nego drugi alkalni metali te je potencijalno eksplozivan. U spojevima s kisikom je zapaljiv, a također može biti zapaljiv i u elementarnom stanju kada je izložen vlažnom zraku. Međutim, u prirodi litij ne nalazimo u elementarnom obliku, a njegovi spojevi su nezapaljivi. Također litij ima izvrsnu električnu vodljivost i ujedno je najelektronegativniji metal, što je jedno od svojstava koje ga čini idealnim za korištenje u baterijama. Dodatak litija daje visoku mehaničku čvrstoću i otpornost na toplinski udar u keramici i staklu. To je element periodnog sustava koji je izuzetno topiv. Tijekom trošenja stijena litij se uklanja izluživanjem i prenosi djelovanjem rijeka u more. S obzirom na tu činjenicu za očekivati je da je morska voda bogata litijem, međutim morska voda sadrži manje od 1 ppm litija. Osiromašenje litijem u morskoj vodi objašnjava se činjenicom da se litij nakuplja u muljevima morskoga dna (Bradley et. al., 2017).

U većini geoloških okruženja litij se uglavnom nalazi kao element u tragovima, te se njegova koncentracija izražava u dijelovima na milijun (ppm). Procjene prosječne zastupljenosti litija u kori variraju. U prosjeku gornja kontinentalna kora, odnosno stijene tipično na površini Zemlje na kopnu sadrže oko 20 ppm litija. U magmatskim stijenama tipično iznosi oko 28-30 ppm, dok u sedimentnim stijenama može biti i do 53-60 ppm. Litij je klasificiran kao inkompatibilni element s velikim ionima, što znači da kada rashlađena magma počne kristalizirati litij ostaje unutar preostale taljevine skoro do samog kraja. Najveće koncentracije litija nalaze se u škriljancima (~66 ppm), dubokomorskim glinama (~57 ppm) te granitima s niskim udjelom kalcija (~40 ppm) (Faure, 1998). Ove koncentracije u tragovima nisu dovoljne za stvaranje mineralnih ležišta te ni za stvaranje minerala u kojima je litij samo dio kemijske formule. Kada je litij prisutan u ovakvim koncentracijama, kao element u tragovima, atomi litija zamjenjuju druge metale u uobičajenim mineralima koji tvore stijene. Litijevi minerali nastaju vrlo rijetko kada je zadovoljen niz faktora. Većina poznatih minerala litija nalazi se u litij-cezij-tantal (LCT) granitnim pegmatitima (Bradley et. al., 2017). Najvažniji

minerali koji predstavljaju izvor litija su spodumen, petalit i ružičasti tinjac lepidolit, dok glavni mineral litija u sedimentnim stijenama je mineral glina hektorit, koji će kasnije u radu biti detaljnije opisani.



Slika 1. Metalni litij koji je toliko lagan da pluta u ulju i toliko reaktivan da se ne može skladištiti na zraku ili u vodi. [1]

Izvor: [File:Lithium element.jpg - Wikimedia Commons](#) (datum pristupa 13.8.2022.)

3. Mineralogija litija

Litij se u prirodi ne pojavljuje u elementarnom obliku zbog svoje reaktivnosti. Međutim, postoji više od 100 poznatih minerala koji mogu sadržavati litij, ali samo nekoliko njih je trenutno ekonomski isplativo. U samom smislu resursa litija najvažniji minerali su spodumen i petalit koji će u nastavku biti detaljnije opisani. U tablici 1. prikazani su ekonomski važniji litijevi minerali te težinski postotak litija u njima.

Tablica 1. Ekonomski značajni litijevi minerali (Brown et. al., 2016)

MINERAL	KEMIJSKA FORMULA	LITIJ (TEŽ.%)	BOJA I SJAJ
Amblygonit	$(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})$	3,4-4,7	Bijeli, žut ili siv; staklast do sedefast
Eukriptit	LiAlSiO_4	2,1-5,53	Smeđ, bezbojan ili bijel; staklast
Hektorit	$\text{Na}_{0,3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,54	Bijel, opaki; zemljasti
Jadarit	$\text{LiNaB}_3\text{SiO}_7(\text{OH})$	7,3	Bijeli; porculanski
Lepidolit	$\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	1,39-3,6	Bezbojan, siv, ljubičast, žut ili bijel; staklast do sedefast
Petalit	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	1,6-2,27	Bezbojan, siv, žut ili bijel; staklast do sedefast
Spodumen	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3,7	Bijel, bezbojan, sivi, ružičast, ljubičast, žut ili zelen; staklasti sjaj

3.1. Spodumen

Spodumen (slika 2) je najzastupljeniji litijev mineral u gospodarskim ležištima. Pripada tipu inosilikata (piroksen), a kristalizira u monoklinskom sustavu te se javlja u obliku prizmatičnih kristala u granitima i pegmatitima često prorastao s kvarcom. Karakterizira ga staklasti sjaj. Zbog svoje prozirnosti i lijepih boja u kojima dolazi neki varijeteti spodumena koriste se kao gemološki materijal. Varijetet hiddenit je smaragdnozelen, a varijetet kuncit je ružičast. Zelena boja potječe od kroma, a ružičasta od visoke koncentracije mangana. Spodumen je rudni mineral litija, dok su kuncit i hiddenit drago

kamenje. Tvrdoća na Mohsovoj skali mu iznosi $6\frac{1}{2}$ -7, a gustoća $3,1$ - $3,2$ kg/m³. Spodumen je mineral koji nalazimo u granitnim pegmatitima, gdje dolazi u asocijaciji s lepidolitom, berilom, petalitom, turmalinom, albitom i kvarcom. Najpoznatija ležišta u kojima su nađeni minerali veličine i do 13 m i težine do 65 t nalaze se u Južnoj Dakoti. Od nekih europskih nalazišta spodumena ističu se Graz u Austriji, Pirineji u Španjolskoj te Irska, međutim to su nalazišta koja su uglavnom iscrpljena i više se ne eksploatiraju (Slovenec i Bermanec, 2006.).



Slika 2. Spodumen. [2]

Izvor: [Spodumene - Wikipedia](#) (datum pristupa 13.8.2022.)

3.2. Lepidolit

Lepidolit (slika 3) je filosilikat iz grupe tinjaca te član niza polilitonit-trilitonita svijetlih boja sa znatnim udjelom litija. Kristalizira u monoklinskom sustavu, a kristali pokazuju pločast ili listićast habitus. Velike pločaste kristale moguće je pronaći u pegmatitima, no najčešće dolazi u obliku sitnolistićastih agregata. Može biti različito obojen no najčešće dolazi u ljubičastoj, ružičastoj, svijetlo ružičastoj boji te pokazuje sedefast sjaj. Varijabilnost koja je vidljiva u općoj kemijskoj formuli lepidolita (tablica 1.) proizlazi iz strukturne složenosti mješavine polimorfa. Dolaze uglavnom u litijem bogatim

pegmatitima kao i visokotemperaturnim žilama koje su često obogaćene kositrom, rjeđe u hidrotermalnim žilama. Tvrdća na Mohsovoj skali mu iznosi $2\frac{1}{2}$ -3, a gustoća 2,8-3,0 kg/m³. Tinjci ove serije najčešći su rudni minerali litija. Javljaju se u asocijaciji s litijevim mineralima spodumenom i zinnwalditom, turmalinom, topazom, kasiteritom, berilom i kvarcom (Slovenec i Bermanec, 2006.).



Slika 3. Kristal lepidolita. [3]

Izvor: [Lepidolite - Wikipedia](#) (datum pristupa 13.8.2022.)

3.3. Petalit

Petalit je litijsko aluminijski filosilikat koji kristalizira u monoklinskom sustavu. Pojavljuje se različito obojen u pegmatitima bogatim litijem u asocijaciji sa spodumenom, lepidolitom i turmalinom. Ima tvrdoću 6 po Mohsovoj skali, a gustoću ~2,4 kg/m³ (Brown, 2016).

3.4. Hektorit

Trioktaedrijski smektitni filosilikat (mineral glina) formiran alteracijama vulkanoklastičnih stijena djelovanjem hidrotermalnih fluida ili vrelih izvora. U ovom slučaju litij u kristalnoj rešetci zamjenjuje magnezij. Tvrdća mu iznosi 1-2 na Mohsovoj skali, a gustoća 2-3 kg/m³. Trenutno ovaj mineral nije od ekonomske važnosti i ne koristi

se za dobivanje litija, međutim očekuje se da će biti vrlo važan mineral budućnosti (Brown, 2016).

3.5. Jadarit

Jadarit je relativno novi mineral otkriven u bazenu Jadar u Srbiji 2007. godine. Jadarit se pojavljuje u masivnom obliku, u naslagama debljine nekoliko metara te kao male nodule unutar sitnozrnatog karbonatnog matriksa. Trenutno se smatra da jadarit nastaje interakcijom klastičnog materijala i slane vode hidrotermalnog porijekla. Kao i ostali navedeni minerali ovaj borosilikatni mineral kristalizira u monoklinskom sustavu. Karakteristične je bijele boje, tvrdoće 4-5 na Mohsovoj skali i gustoće $2,45 \text{ kg/m}^3$. Kao i gore naveden hektorit, ovaj mineral se trenutno ne koristi za dobivanje litija, ali također pokazuje veliki potencijal da bude značajan izvor litija u budućnosti (Brown, 2016).

4. Ležišta litija

Sadašnji i potencijalni izvori litija diljem svijeta raščlanjeni su prema vrsti ležišta (tablica 2). Razlikujemo nekoliko tipova ležišta u kojima nalazimo litij, a to su: slane vode zatvorenih bazena (58%), pegmatiti, uključujući granite obogaćene litijem (26%), litijeve gline tj. hektorit (7%), te slane vode naftnih polja, geotermalne slane otopine i litij-zeoliti (jadarit) od kojih svaki navedeni čini po 3% (Bradley et. al., 2017).

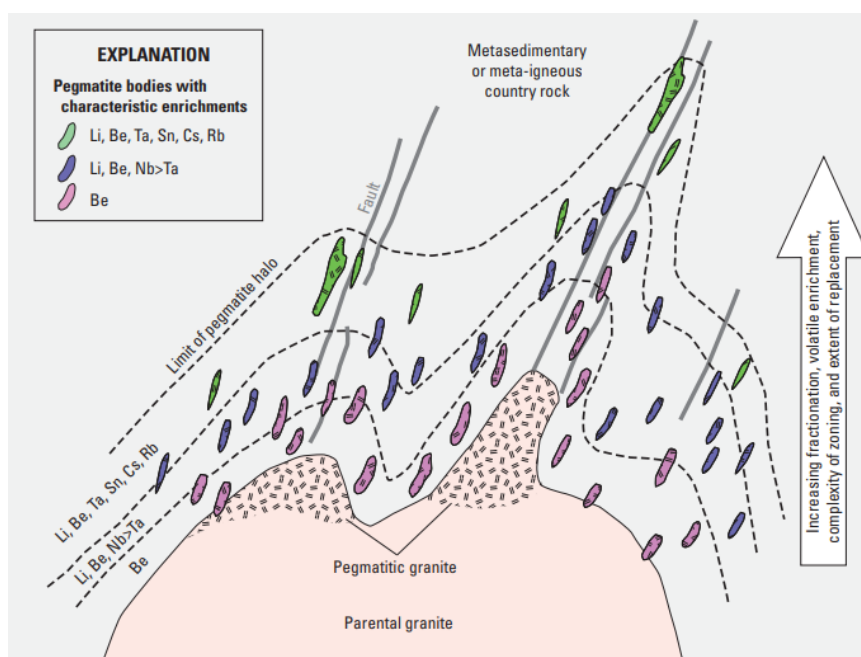
Tablica 2. Ključne značajke različitih vrsta ležišta litija (Brown et. al., 2016)

	Vrsta ležišta	Opis	Udio	Primjeri
Tvrde stijene	Pegmatiti	Krupnozrnata magmatska stijena nastala tijekom kasne faze kristalizacije magme	1,5-4% Li ₂ O	Greenbushes, Australija; Bikita, Zimbabve
	Hektorit	Leće od smektitne gline u vezi s vulkanskim centrima	0,4% Li ₂ O	Kings Valley, Nevada, SAD
	Jadarit	Izmijenjeni sedimenti u zatvorenom bazenu	1,5% Li ₂ O	Jadar, Srbija
Slanice	Kontinentalne	Solane u zatvorenim bazenima s obogaćenjem litijem iz toplih izvora	0,04-0,15% Li	Clayton Valley, SAD
	Geotermalne	Povišene razine litija sadržane u pari u geotermalnim elektranama	0,01-0,035% Li	Salton Sea, Kalifornija, SAD
	Naftno polje	Povišene razine litija sadržane u vodama ili slanim otopinama proizvedenim na naftnim poljima	0,01-0,05% Li	Naftno polje Smackover, SAD

4.1. Ležišta litij-cezij-tantal (LCT) pegmatita

Granitni pegmatiti su magmatske stijene koje se razlikuju po izuzetno gruboj, promjenjivoj veličini zrna te drugim jedinstvenim teksturama među kojima se posebno ističe grafičko proraštanje. Pegmatiti se uglavnom sastoje od glavnih minerala u granitu, odnosno kvarca, albita, kalijevog feldspata i bijelog tinjca muskovita, može se u manjoj količini pronaći i granata, turmalina, biotita i apatita. Osim litijevih minerala petalita, lepidolita i spodumena, LCT pegmatiti mogu sadržavati mineral cezijeve rude – polucit,

zatim mineral tantalove rude – kolumbit tantalit, rudni mineral berilija – beril i mineral kositrene rude – kasiterit. LCT pegmatiti također mogu biti izvor gemološkog materijala. Gemološki materijal uključuje različite varijetete berila kao što su akvamarin, smaragd i heliodor, zatim član grupe turmalina koji sadrži litij - elbait i njegovi varijeteti (npr. rubelit). LCT pegmatiti poznati su po ogromnim veličinama kristala koji se mogu naći u njima. LCT pegmatiti nalaze se u metamorfo-magmatskim zaleđima orogenih pojaseva i vezani su uz konvergentne granice ploča. Većina LCT pegmatita nastala je tijekom sudara između kontinenata ili mikrokontinenata. Čak su i najveći LCT pegmatiti mnogo manji od tipičnih granitnih plutona, koji obično imaju površine veće od 10 km². Na regionalnoj razini, LCT pegmatiti imaju tendenciju pojavljivanja u područjima uz plodne granite, s najvećom koncentracijom litija i drugih inkompatibilnih elemenata u distalnijim pegmatitima (slika 4.). Pojedinačni pegmatiti pokazuju različite oblike, od pravilnih pločastih pa sve do tijela nepravilna oblika (Bradley et. al., 2017).



Slika 4. Shematski prikaz LCT pegmatita (Bradley et. al., 2017).

Na slici 4. nalazi se shematski presjek koji prikazuje koncentrični raspored LCT pegmatita oko roditeljskog granitnog plutona. U ovom modelu uobičajeni pegmatiti nastaju u blizini matičnog granitnog tijela, dok pegmatiti obogaćeni inkompatibilnim elementima nastaju distalnije.

4.2. Ležišta litijeve slane vode u zatvorenim bazenima

Naslage slane vode u zatvorenim bazenima sadrže procijenjenih 58% svjetski identificiranih izvora litija. Naslage litijeve slane vode predstavljaju nakupine podzemne vode koja je obogaćena otopljenim litijem. Prosječne koncentracije litija u takvim ležištima kreću se u rasponu od 160 do 1400 ppm. Procijenjeni su resursi od 0,3 do 6,3 milijuna metričkih tona litija iz takvih ležišta. Ovakav tip ležišta nalazimo u Aziji, Sjevernoj Americi i Južnoj Americi gdje leže unutar sjevernog i sušnog geografskog pojasa s obje strane ekvatora (slika 5.). Ova ležišta dijele niz karakteristika, uključujući sljedeće:

- sušna klima,
- zatvoreni bazen sa slanim jezerom ili slanom ravnicom,
- tektonski uzrokovano slijeganje,
- povezana magmatska ili geotermalna aktivnost,
- matične stijene koje sadrže litij,
- jedan ili više odgovarajućih vodonosnika za skladištenje slane vode,
- dovoljno vremena za koncentriranje slane otopine (Bradley et. al., 2017).



Slika 5. Geografska raspodjela ležišta slanih voda bogatih litijem (Bradley et. al., 2017).

4.3. Litij u ostalim slanicama

Slane vode dubokih naftnih polja mogu sadržavati do nekoliko stotina ppm litija. Slane vode naftnih polja imaju dva nedostatka kao potencijalni izvori litija. Prvo, obično se pojavljuju na mnogo većim dubinama (većim od 1 km) od slanih voda zatvorenih bazena. Drugo, osim ako se slučajno ne nalaze u sušnoj klimi, pridobivanje litija korištenjem jeftine metode solarnog isparavanja neće biti izvedivo (Bradley et. al., 2017.).

Geotermalne slane vode su još jedan potencijalan izvor litija. Ove tekućine svoju vrijednost dobivaju iz sadržane topline koja se može pretvoriti u mehaničku energiju, međutim neke geotermalne tekućine sadrže anomalno otopljene metale uključujući litij.

4.4. Ležišta litijevih glina

Mali dio svjetskih naslaga glina obogaćen je litijem. Naslage gline koje sadrže litij predstavljaju procijenjenih 7% svjetskih izvora litija. Analiza gline obogaćene litijem iz nekoliko nalazišta na području zapadnog SAD-a otkrila je da one pokazuju obogaćenje na magnezij, fluor i litij. Ova kombinacija elemenata ukazuje na hidrotermalne procese. Hektorit, kao član grupe smektita je najrasprostranjeniji mineral glina koji sadrži litij. Također pronađene su gline obogaćene litijem iz grupe ilita, kao mješavine ilita i smektita (Bradley et. al., 2017).

4.5. Ležišta litij-zeolita

Jedino dokumentirano ležište litij-zeolita je iz neogenskog bazenskog sustava u balkanskoj regiji istočne Europe. Jezerska korita miocenskog doba u slivu Jadra uključuju škriljavce, karbonatne stijene, evaporite i tuf. Ovi slojevi su autentično obrasli masivnim slojevima jadarita, koji je prepoznat kao bor-litij silikatni mineral iz grupe zeolita. Slojevi jadarita debeli su i do nekoliko metara, te ovo jedino ležište jadarita predstavlja procijenjenih 3% svjetskih izvora litija (Bradley et. al., 2017).

5. Proizvodnja litija

Američki geološki zavod procijenio je globalne resurse litija na približno 41 milijun tona, a najveće resurse posjeduju Bolivija, Čile, Argentina, SAD, Kina i Australija. Također Američki geološki zavod procijenio je da svjetske rezerve litija iznose oko 14 milijuna tona, te da najznačajnije rezerve imaju Čile, Kina, Argentina i Australija. U 2014. godini bilo je poznato da osam zemalja proizvodi litij. Od njih osam, pet ih proizvodi iz minerala litija (Australija, Kina, Zimbabve, Portugal i Brazil) dok ostale četiri vade litij iz slanih bazena (Čile, Argentina, Kina i SAD). Kina je jedina zemlja koja koristi obje metode proizvodnje. Brown (2016) navodi kako je teško usporediti brojke bruto težine proizvodnje između zemalja koje proizvode minerale i onih koje pridobivaju litij iz slanih voda jer se sadržaj litija u ta dva izvora bitno razlikuje. Na primjer, 2014. godine Australija je proizvela više od 440 000 tona spodumena u usporedbi s procijenjenih 61 000 tona litija dobivenih iz slanih voda u Čileu, a ipak je u pogledu sadržaja litija Čile bio daleko veći proizvođač. Ukupna svjetska proizvodnja litija 2014. godine bila je 26 100 tona, što je povećanje od gotovo 10% u odnosu na 23 800 tona proizvedenih u 2013. godini, ali još uvijek 6% niže nego 2012. Između 2008. i 2009. godine zabilježen je pad globalne proizvodnje od 26%. Vjeruje se da je pad uzrokovan gospodarskom krizom krajem 2008. godine koja je smanjila potražnju za litijem. Međutim, proizvodnja se oporavila 2010. godine i porasla za 19% u 2011. u usporedbi s 2010. (Brown et. al., 2016.). Brown daje pregled ovih podataka (tablica 3) gdje su sve brojke pretvorene u sadržaj litija kako bi se omogućila izravna usporedba.

Tablica 3. Proizvodnja litija između 2010. i 2014. godine (Brown et. al., 2016.)

Zemlja	2010.		2011.		2012.		2013.		2014.	
	Sadržaj Li (tona)	% ukupnog svjetskog iznosa	Sadržaj Li (tona)	% ukupnog svjetskog iznosa	Sadržaj Li (tona)	% ukupnog svjetskog iznosa	Sadržaj Li (tona)	% ukupnog svjetskog iznosa	Sadržaj Li (tona)	% ukupnog svjetskog iznosa
Čile	9 700	43	12 900	48	13 200	48	11 200	47	11 500	44
Australija	5 600	25	7 800	29	8 400	30	6 800	28	8 300	32
Argentina	3 100	14	2 500	9	2 400	9	2 300	10	2 800	11
Kina	1 100	5	1 200	4	1 200	4	1 200	5	1 200	5
SAD	1 000	4	1 000	4	1 000	4	870	4	900	3
Zimbabve	800	4	900	3	900	3	900	4	900	4
Portugal	700	3	600	2	300	1	300	1	300	1
Brazil	400	2	200	1	200	1	200	1	200	1
Španjolska	100	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Kanada	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ukupno	22 600		27 000		27 800		23 800		26 100	

S obzirom na to da se nekoliko zemalja obvezalo na postupno ukidanje novih vozila s benzinskim i dizelskim motorima do 2040. godine, nedavni porast prihvaćanja električnih vozila potaknuo je globalni procvat proizvodnje litija. Iz tog razloga se proizvodnja litija više nego udvostručila između 2016. i 2020. godine s 40 000 tona na 86 300 tona. Danas su tri zemlje vodeći proizvođači litija, a to su Australija, Čile i Kina koje iskopavaju 86% svjetskog litija [4].

Za usporedbu s tablicom 3, koja pokazuje kretanje proizvodnje litija prije nekoliko godina, u tablici 4 navedeni su podaci proizvodnje litija u 2020. godini. Iz tablice 4 je vidljivo da je proizvodnja litija drastično porasla za jedno desetljeće.

Tablica 4. Proizvodnja litija u 2020. godini. [4]

Izvor: Charted: Lithium Production by Country (1995-2020)
(visualcapitalist.com) (datum pristupa 17.8.2022.)

Zemlja	2020.	
	Sadržaj Li (tona)	% ukupnog svjetskog iznosa
Australija	40 000	46,3
Čile	20 600	23,9
Kina	14 000	16,2
Argentina	6 200	7,2
Brazil	1 900	2,2
Zimbabve	1 200	1,4
SAD	900	1,0
Portugal	900	1,0
Ostatak svijeta	500	0,6
Ukupno	86 300	100

6. Tehnološki postupci ekstrakcije litija

Litij se proizvodi iz dva izvora: slane vode i stijena odnosno pegmatita. Povijesno gledano, litij se u potpunosti dobivao iz tradicionalnog rudarenja, ali u novije vrijeme vađenje iz slanih naslaga postalo je sve češće jer općenito ovaj izvor ima niže troškove proizvodnje.

Metode ekstrakcije litija razlikuju se ovisno o vrsti ležišta. Naslage stijena iskopavaju se sličnim tehnikama kao i mnogi drugi metali koristeći metode otvorenog ili podzemnog kopa. Iz slanica se litij ekstrahira crpljenjem iz bušotina s obzirom na to da je riječ o tekućini.

Metode površinskog rudarenja koriste se za ležišta koja su blizu površine, obično do 100 metara dubine. To općenito uključuje kopanje rude ili miniranje eksplozivom, zatim uklanjanje rude kamionom ili pokretnom trakom za skladištenje prije daljnje obrade. Materijal se uklanja u nizu slojeva što površinskom kopu daje karakterističan stepeničasti izgled, a sama visina etaža ovisi o stabilnosti stijene koja se obrađuje. Površinsko i podzemno rudarenje ponekad se kombiniraju u jednom rudniku, a mogu se odvijati istovremeno kako bi se pristupilo plićim i dubljim dijelovima rudnog tijela. Primjerice, obje su metode korištene u rudniku Greenbushes tvrtke Talison Lithium u Zapadnoj Australiji (slika 6.) i rudniku Bikita u Zimbabveu. Rudnik Greenbushes razvijen je za ekstrakciju litija 1983. godine i vodeći je svjetski proizvođač litija u stijenama. U početku proizvodnje litija, naslage su bile prekrivene s cca 20 metara istrošenog materijala bogatog glinom. Taj istrošeni materijal odstranjen je pomoću prednjih utovarivača ili bagera. Spodumenska ruda se vadi iz neotkrivenih zona u pegmatitu koji su izloženi u otvorenim kopovima. Stijena se buši, a zatim minira eksplozivom na 5-10 metara. Polomljeni materijal se uklanja hidrauličnim bagerom i kiperima, a ruda se odvozi u dva obližnja pogona za preradu: jedan proizvodi koncentrate s niskim sadržajem željeza za industriju keramike i stakla, a drugi proizvodi koncentrate litija pogodne za kemikalije. Rudnik Bikita jedan je od najstarijih svjetskih proizvođača minerala litija, te se uglavnom ekstrahirao lepidolit i petalit, kao i amblygonit, ali u manjim količinama. Radovi na otvorenom u rudniku uključivali su dvije jame: jamu Bikita, koja je razvijena za lepidolit te jamu Al Hayat za petalit. Jalovina, koja se sastoji od istrošene zelene stijene građene od feldspata, kvarca i tinjca uklonjena je u prosječnom omjeru 1:1

jalovina:ruda. Ruda se do pogona za preradu prevozila uskotračnom željeznicom (Brown et. al., 2016).

Metode podzemnog rudarenja koriste se kada je rudarenje otvorenog kopa preskupo ili postaje preskupo. Na primjer, ako je ležište preduboko ili ako je njegov oblik takav da je podzemno rudarenje učinkovitije. Podzemni pristup je kroz kanal (horizontalno), okno (vertikalno) ili uspon (pod kutom). Ruda se vadi u nasipima na nizu otprilike horizontalnih razina na različitim dubinama ispod površine. U početku, u rudniku Bikita korištene su podzemne metode gdje je 610 metara dugačak kanal korišten za pristup radovima. Vagoni su utovareni kroz nadzemne žlijebove i potom odvedeni u pogon za preradu dizelskim lokomotivama. Pegmatitu u rudniku Tanco tvrtke Cabot Corporation u Manitobi (Kanada), pristupa se kroz okno i uz pad od 20° od površine, a kopa se metodom podzemnog rudarenja. Ovo je mjesto gdje rudarenje napreduje u gotovo vodoravnom smjeru otvaranjem više otvora ili prostorija ostavljajući stupove od čvrstog materijala za potporu krova. Ruda se eksploatira eksplozivom, a zatim transportira do okna podzemnim željezničkim sustavom, kiperima ili pokretnom trakom. U nekim se rudnicima stari hodnici zatrpavaju otpadnim materijalom kako bi se poboljšala ventilacija tjeranjem zraka da putuje samo kroz ona područja na kojima se radi, kao i pružanjem veće potpore krovu (Brown et. al., 2016).

Gline koje sadrže litij, primjerice hektorit, općenito se nalaze blizu površine pa će se za njihovo vađenje vjerojatno koristiti metode otvorenog kopa. S druge strane slanice koje sadrže litij nalaze se pod zemljom u poroznim stijenama na različitim dubinama. Za pristup ovoj slanoj vodi bušotine se buše u vodonosnom sloju, a pumpe se koriste za crpljenje tj. dovodenje tekućine na površinu. Broj, položaj i razmak među bušotinama ovisit će o karakteristikama vodonosnika, odnosno o njenoj geometriji, veličini, poroznosti i potrebnoj brzini protoka slane vode. Za geotermalne ili naftne slane vode ekstrakcija litija je nusproizvod te posljedično tome razmak između bušotina i brzina protoka određeni su zahtjevima drugih, primarnih operacija (Brown et. al., 2016).

6.1. Obrada

Naslage čvrstih stijena

Prva faza prerade litija uključuje fizičko obogaćivanje radi povećanja sadržaja litija. Koncentracija se obično provodi na lokaciji rudnika ili u blizini rudnika i uključuje

drobljenje rude i odvajanje minerala litija i jalovine, korištenjem niza fizičkih i kemijskih procesa. Postupci fizičke separacije koji se koriste uključuju mokro i suho prosijavanje i gravitacijsku separaciju, magnetske, elektrostatske i magnetohidrostatske metode, ovisno o svojstvima rude i jalovog materijala. Daljnja koncentracija litija postiže se pjenastom flotacijom, odvajanjem gustog medija (DMS) ili kombinacijom dviju metoda (Brown et al., 2016).

Pjenasta flotacija uključuje korištenje vode, kemikalija i komprimiranog zraka za odvajanje minerala litija. Prvi korak je dodavanje vode u prah kako bi se dobila suspenzija, a zatim se zrak upuhuje prema gore kroz spremnike, potom se dodaju kemikalije koje čine određene minerale hidrofobnima i uzrokuje lijepljenje mjehurića zraka na njihove površine. Posljedično ti se minerali skupljaju u pjenu na površini i uklanjaju. DMS koristi teške tekućine odgovarajuće gustoće, tako da minerali lakši od tekućine plutaju, a oni gušći tonu. Ako su naslage krupnozrnate, flotacija možda neće biti potrebna i koncentrat se može proizvesti samo metodama gravitacijske separacije. U rudniku Greenbushes (slika 6.) ruda prolazi kroz četiri stupnja drobljenja prije ulaska u jedan od dva odvojena pogona za preradu. Pogon za tehničku kvalitetu puni se spodumenom koji sadrži manje od 0,1% željeznog oksida što omogućuje proizvodnju koncentrata s niskim udjelom željeza za industriju keramike i stakla. Nakon mokrog mljevenja u dva mlina s kuglicama materijal se obrađuje u nizu gravitacijskih, magnetskih separacijskih i flotacijskih stupnjeva, a zatim se filtrira i suši (Brown et. al., 2016).



Slika 6. Pogon za preradu u rudniku Greenbushes, zapadna Australija (Brown et. al., 2016).

Tvornica Chemical Grade Plant (CGP) u Greenbushesu obrađuje rudu s višim sadržajem željeza kako bi se proizveo koncentrat prikladan za proizvodnju litijeva karbonata i drugih kemikalija. Ovaj krug obrade uključuje drobljenje, gravitacijsko odvajanje i flotaciju. Tijekom ovih procesa litij se odvaja od teških minerala poput kasiterita i tantalita gravitacijom, dok se od kvarca i feldspata odvaja flotacijom, od željeza i apatita ispiranjem kiselinom, a od turmalina magnetskim djelovanjem visokog intenziteta. Nakon fizičkog obogaćivanja za proizvodnju koncentrata litija, potrebna je naknadna obrada za proizvodnju kemikalija. Najčešća metoda koja se koristi za odvajanje litija iz njegovih ruda je izluživanje kiselinom. Prirodni spodumen ima monoklinsku strukturu i u tom obliku je kemijski nedostupan za izluživanje. Stoga je prva faza i metoda kiselog i karbonatnog ispiranja pretvaranje u spodumen koji ima tetragonsku kristalnu rešetku zagrijavanjem u peći na 1050°C oko 15 minuta uzrokujući faznu transformaciju. Prženje uzrokuje širenje kristalne rešetke čineći mineral manje gustim tako da se litij može kemijski ekstrahirati. Nakon pretvorbe spodumena, prva faza postupka izluživanja kiselinom je prženje smjese fino mljevenog spodumena i sumporne kiseline na 250°C kako bi se dobio litijev sulfat. Nakon toga slijedi korak izluživanja za odvajanje litija. Tijekom sulfatizacije i ispiranja, nečistoće poput željeza, aluminija i magnezija također prelaze u sulfatni oblik pa se ispiru zajedno s litijem. Uklanjanje ovih nečistoća postiže se otapanjem litijevog sulfata u vodi nakon čega slijedi odvajanje tekućine od krutine kroz filtraciju, proizvodeći otopinu litijeva sulfata s magnezijem i kalcijem kao elementima u tragovima te jedinim značajnim nečistoćama. Pročišćena otopina litijeva sulfata tretira se s natrijevim karbonatom kako bi se istaložio netopljiv litijev karbonat. Ovaj proizvod se suši prije nego što ga proizvođač proda ili upotrijebi kao sirovinu u proizvodnji drugih spojeva litija. Ovom metodom može postići do 99,3% litij karbonata, ali za razinu baterije potrebno je 99,5% litij karbonata stoga slijedi daljnja obrada procesom bikarbonizacije (Brown et. al., 2016).

Alternativna metoda, poznata kao karbonatno izluživanje, uključuje prvo spajanje koncentrata spodumena s vodom. Ova smjesa zatim reagira s natrijevim karbonatom pri 215°C i 2140 kPa u tlačnoj posudi i dodaje se ugljični dioksid da se netopivi litijev karbonat pretvori u topljivi bikarbonat. Uz odgovarajuće reakcijske uvjete, u ovoj fazi talože se Na, Al i Fe. Litijev karbonatni proizvod se zatim taloži uklanjanjem viška karbonata, koji se reciklira u procesu (Brown et. al., 2016).

Slanice

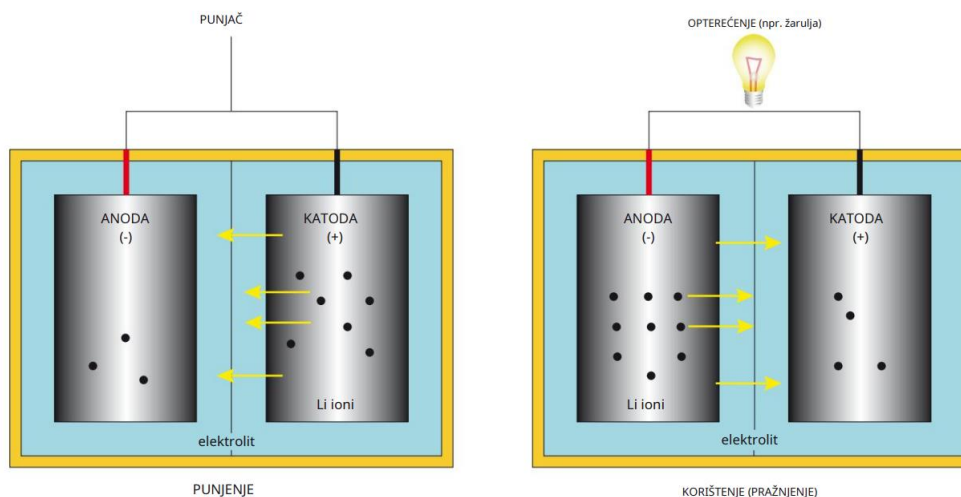
Metode koje se koriste za ekstrakciju litija iz slanih voda variraju će ovisno o kemijskom sastavu svakog pojedinog ležišta. Međutim, prvi korak će uvijek uključivati koncentriranje slanih otopina, jer čak i slane otopine višeg stupnja sadrže samo vrlo niske koncentracije litija. Za kontinentalne naslage to se često događa sunčevim isparavanjem u nizu površinskih jezera (slika 7). Litij je topljiviji od drugih elemenata koji se nalaze u slanoj vodi i stoga će se spojevi kao što je NaCl, KCl ili CaSO_4 prvo taložiti ostavljajući slanu vodu sve više koncentriranu s litijem. Na kraju će se sam litij istaložiti kao litijev klorid, ali se koncentrirana slana otopina često uklanja za daljnju obradu prije te faze. Kako bi proces solarnog isparavanja bio ekonomski učinkovit, površina bazena mora biti što veća i moraju biti zatvorena, stoga se oblažu glinom ili nepropusnom plastičnom membranom. Visoke stope isparavanja također su bitne, a to ovisi o količini sunčevog zračenja, vlažnosti, vjetru i temperaturi. Ti se čimbenici uvelike razlikuju i mogu utjecati na koncentraciju slane vode, operativne troškove i metode obrade (Brown et. al., 2016).



Slika 7. Ležišta slanih otopina bogatih litijem u Salar de Atacama, Čile (Brown et. al., 2016).

7. Uporaba litija

Litij je vjerojatno najpoznatiji u svakodnevnoj upotrebi u litij-ionskim baterijama koje napajaju mobilne telefone i druge prijenosne elektroničke uređaje modernog društva. Međutim, litij ima široku paletu drugih namjena koje će biti kasnije navedene. Najlakši je metal i najmanje čvrsti element zbog čega je u drugoj polovici 20. stoljeća postao jako važan kao anodni materijal u litij baterijama. Litij se koristi u nekoliko različitih vrsta baterija, nepunjivih i punjivih. U oblicima koji se mogu puniti za anodu se koristi metalni litij ili njegovi spojevi. Ove baterije imaju dulji vijek trajanja od većine drugih vrsta jednokratnih baterija, no obično su i skuplje. Često se koriste u primjenama u kojima je važan dug životni vijek, primjerice u medicinski ugrađenim uređajima kao što su srčani stimulatori. Punjive baterije su često „litij-ionske“. Visok elektrokemijski potencijal litij čini vrijednom komponentom u punjivim litij-ionskim baterijama visoke gustoće energije. U ovim baterijama litij je prisutan u elektrolitu, a ponekad i kao pozitivna elektroda. Litijevi ioni kreću se od negativne elektrode, kroz elektrolit do pozitivne elektrode tijekom upotrebe odnosno pražnjenja baterije, za razliku od punjenja tijekom kojeg se kreću u suprotnom smjeru (slika 8).



Slika 8. Punjiva litij-ionska baterija (Brown et. al., 2016).

Baterije danas imaju široku primjenu u naprednoj tehnologiji te su sveprisutne u gospodarstvu, zdravstvu, prometu gdje pokreću rad vozila, senzora, računala, raznih medicinskih uređaja te se proizvode i bacaju u milijardama svake godine. Litijeve baterije su već dugo na tržištu u upotrebi napajanja prijenosnih računala, bežičnih uređaja i električnih alata za teške uvjete rada. Litij-ionske baterije imaju prednost u odnosu na druge vrste punjivih baterija jer su općenito lakše, proizvode više energije po jedinici

težine, bolje drže napunjenost i nemaju „efekt pamćenja“ što znači da se ne moraju u potpunosti isprazniti prije ponovnog punjenja. Zbog standardnih vozila koja ispuštaju velike količine ugljičnog dioksida u atmosferu i samog povećanja cijene goriva, moglo bi se još znatnije istaknuti litij kao važnu sirovinu u velikim baterijama za napajanje električnih i hibridnih vozila. Očekuje se da će vozila na električni pogon u budućnosti preuzeti tržišni udio vozila s unutarnji izgaranjem. Buduća vozila potencijalno će se pokretati na električni motor s velikim laganim baterijama gdje litij postaje posebno poželjan metal za upotrebu zbog visokog omjera napunjenosti i težine (Goonan, 2012).

Također, velika je potrošnja litija u sektorima keramike i stakla. Litijev oksid u industriji stakla smanjuje talište i viskoznost spojeva na bazi silicija čime se štedi energija i smanjuju troškovi za proizvođače. Budući da litij ima nizak koeficijent toplinskog širenja, staklo koje sadrži litij ili glazure na keramici su otporniji na više temperature i omogućuju proizvodima da izdrže nagle promjene temperature. Staklo koje sadrži litij također je otpornije na razne kemijske reakcije i ima poboljšanu tvrdoću i sjaj. Litij u kombinaciji s bakrom stvara plave glazure, a u kombinaciji s kobaltom daje ružičaste glazure za keramiku (Brown et. al., 2016).

Litij se također koristi i u mastima za podmazivanje. Mast za podmazivanje je vrsta tekućine koja je kombinirana sa sredstvom za zgušnjavanje koje osigurava da se mazivo lakše zadrži tamo gdje je potrebno. Litijev hidroksid, kada se zagrijava s masnom tvari, proizvodi mast od litijevog sapuna koja je jedna od najčešće korištenih masti za podmazivanje zbog svoje dobre učinkovitosti. Litijev bromid i litijev klorid higroskopni su, tj. imaju svojstvo da upijaju ili zadržavaju vodu iz okoline stoga se koriste kao sredstva za sušenje plinskih tokova, primjerice u klimatizacijskim sustavima. Litijev hidroksid i litijev peroksid koriste se za uklanjanje ugljikova dioksida u zatvorenim prostorima kao što su podmornice ili svemirske letjelice pretvaranjem u litijev ugljik. Ovdje se može istaknuti litijev peroksid kao izuzetno koristan jer tijekom procesa oslobađa kisik. Litij također ima i metaluršku primjenu gdje se koristi kao topilo u zavarivanju ili lemljenju jer pospješuje taljenje drugih metala, a istovremeno upija sve nečistoće. Također, litij se legira s aluminijem, kadmijem, bakrom i manganom u proizvodnji specijaliziranih dijelova zrakoplova. Organolitijevi spojevi, uključujući butillitij, koriste se u proizvodnji polimera i u druge slične kemijske svrhe. U ovoj primjeni spojevi litija obično su reagensi, katalizatori ili inicijatori te se ovi kemijski procesi koriste se u proizvodnji sintetičke gume i plastike. Litij je vrlo značajan i u farmaceutskoj industriji gdje se brojni spojevi

litija među kojima možemo istaknuti litijev karbonat koriste u medicini kao lijekovi za stabilizaciju raspoloženja te za razne psihijatrijske poremećaje, ali i niz ne psihičkih bolesti (Brown et. al., 2016).

U 2007. i 2008. godini, procijenjeno je da se 25.400 tona litija koristilo za razne proizvode diljem svijeta. Zbog općeg pada u svjetskim gospodarstvima ukupna potrošnja litija u 2009. godini pala je na 18.000 tona. Prema procjeni Američkog geološkog zavoda Tablica 5. prikazuje postotak litija korištenog u cijelom svijetu u svakom proizvodu tijekom 3 godine (Gonan, 2012).

Tablica 5. Udjeli na svjetskom tržištu za različite krajnje upotrebe litija (Gonan, 2012.)

Krajnja upotreba	2007.	2008.	2009.
Keramika i staklo	18%	31%	30%
Baterije	25%	23%	21%
Masti za podmazivanje	12%	10%	10%
Farmaceutski proizvodi i polimeri	7%	7%	7%
Klimatizacija	6%	5%	5%
Primarni aluminij (legiranje)	4%	3%	3%
Ostalo	28%	21%	24%
Svjetska potrošnja u metričkim tonama sadržanog litija	25.400	25.400	18.000

Od posebnog značaja je smanjenje upotrebe litija u baterijama za otprilike 2.062 tone ili 35%, između 2008. i 2009. godine. Upotreba litija u punjivim baterijama postigla je rast s nule u 1991. na 80% tržišnog udjela u 2007., a 1992. su po prvi puta nikal-kadmij i nikal-metal-hibrid baterije počele biti zamjenjivane litij-ionskim baterijama. U pokretanju ovog trenda pomogao je veći omjer napunjenosti i gustoće (snage prema težini) litija povoljan za elektroničke uređaje (Goonan, 2012).

8. Budućnost proizvodnje i uporabe litija

U ožujku 2022. cijene litija dosegnule su najvišu razinu svih vremena od 77 000 USD po toni. Procvat cijena rezultat je niza čimbenika, uključujući porast cijena energije što dovodi do povećane potražnje za električnim vozilima i brz napredak u tehnologiji punjivih baterija. Međutim, u isto vrijeme proizvođači baterija suočavaju se s ozbiljnom nestašicom litija zbog oslanjanja opskrbnog lanca na kineske proizvođače koji prerađuju mineral za komercijalnu upotrebu. Kina trenutno kontrolira 70-80% opskrbnog lanca za električna vozila i litij-ionske baterije. Takva situacija dovodi do toga da nekoliko proizvođača električnih vozila istražuje druge načine opskrbe te ulažu u nove metode ekstrakcije, kao što je izravna ekstrakcija litija. Očekuje se da će rezerve iz novih metoda ekstrakcije biti ključne za nadoknadu manjka litija potrebnog za povećanje potražnje. Također, očekuje se da će potražnja za litijem porasti s 500 000 tona ekvivalenta litij karbonata u 2021. godini na negdje između tri ili četiri milijuna tona u 2030. godini. Međutim, kao i kod drugih kritičnih mineralnih sirovina, opskrba litijem dolazi iz male skupine zemalja proizvođača. 2021. godine Australija je bila svjetski lider u proizvodnji litija s procijenjenom proizvodnjom od 55 000 tona, dok je Čile bio drugi s 26 000 tona, a treće mjesto zauzela je Kina s 14 000 tona. U proizvodnji litij-ionskih baterija proizvodna baza postaje još manja. Kina je dominirala ovim tržištem 2021. godine, proizvevši oko 79% svih litij-ionskih baterija na svjetskom tržištu. Zbog male baze ponude dolazi do značajnog povećanja cijene, te je tako cijena litija porasla sa 6000 USD po toni 2020. na 78 032 USD po toni 2022. godine, što je povećanje od 13 puta u manje od dvije godine. Ovo povećanje cijene došlo je dok tržište litija doživljava značajan tehnološki napredak, sa sve više i više litija potrebnog za proizvodnju najnovije tehnologije električnih vozila i baterija. Primjerice baterija automobila Tesla model S sadrži 12 kg litija. Kao rezultat ove rastuće potražnje litija, očekuje se da će globalno tržište rudarenja litija narasti sa 3,33 milijarde dolara u 2020. na 6,37 milijardi dolara do 2030. godine [5].

Trenutno se 98% proizvodnje litija odvija u Australiji, Latinskoj Americi i Kini. Međutim, kako bi se premostio jaz u opskrbi litijem, industrija planira postići nove kapacitete iskorištavanjem novih izvora litija. Istraživanje nalazišta litija nikada nije bilo tako intenzivno kao što je bilo s drugim metalnim izvorima, poput zlata i bakra, stoga velika, ekonomski održiva nalazišta litija tek treba otkriti. Također, planirano je da više zemalja postane ključni proizvođač litija u sljedećih deset godina. Drugo potencijalno

rješenje za nedostatak litija je razvoj kružnog modela odnosno recikliranje, ponovna uporaba i prenamjena. Glavna prepreka povećanju recikliranja i prenamjene bio je nedostatak profita povezan s tom praksom. Međutim, procvat električnih vozila doveo je do isplativog povrata litija, kobalta, mangana i nikla iz istrošenih litij-ionskih baterija [5]. Recikliranjem baterija za električna vozila moglo bi se osigurati 50% potreba za litijem za nove baterije do 2040. godine. Većina, ako ne i sve vrste baterija mogu se reciklirati. Cijena recikliranja 1 tone baterija bilo koje kemije i veličine košta oko 1100-2200 dolara, osim automobilskih baterija. Brown (2016) ističe da bi jedna visokoenergetska baterija (100 amper-sati) obrađena recikliranjem vratila oko 169 kg litij karbonata, 38 kg kobalta i 201 kg nikla. Procjena se temelji na pretpostavkama da je cijena recikliranja velikih automobilskih baterija slična onoj za male baterije.

Očekuje se povećana potražnja u nadolazećim godinama za baterijama zahvaljujući Europskom planu „Čisti planet za sve“ kojim bi gospodarstvo EU postalo održivo, sigurno i konkurentno. Europska komisija smatra da će se do 2050. godine udvostručiti udio električne energije u potrošnji konačne energije i iznositi minimalno 53%. Također, očekuje se da će se barem 55% potrošnje električne energije u EU do 2030. godine proizvoditi iz obnovljivih izvora. Baterije bi do 2050. godine trebale predstavljati glavnu tehnologiju za pohranu energije. Predviđa se veliki porast potražnje na globalnom tržištu za litij-ionskim baterijama, čak do 660 GWh do 2023. te do 1100 GWh do 2028., a do 2040. potražnja bi mogla skočiti i na 4000 GWh u usporedbi s današnjih 78 GWh (Europska komisija, 2019).

Unatoč nizu novih projekata i planova, industrija litija susreće se s mnogo izazova. Primjerice, Rio Tinto je odgodio planirani rudnik litija Jadar u Srbiji, jedan od najvećih u svijetu, nakon prosvjeda zbog ekoloških i socijalnih problema. Ako takvi problemi u budućnosti budu utjecali na daljnje projekte, proizvođači baterija koji su već suočeni s ozbiljnom nestašicom litija neće moći nastaviti povećavati svoju proizvodnju. Stoga postoji rizik da će nestašice litija utjecati na ciljeve poput američkog plana da sva prodaja automobila do 2030. godine bude prodaja isključivo električnih vozila i namjere EU da zabrani sve motore s unutarnjim izgaranjem do 2035. godine, i to zbog nedostatka baterija [5].

9. Zaključak

Kao što je slučaj s većinom kritičnih elemenata, resursi litija nisu tako temeljito istraženi kao neki konvencionalni resursi poput bakra i olova. Litij predstavlja kritičnu komponentu električnih vozila s litijskim baterijama. Istraživanja već poznatih vrsta ležišta litija, pegmatita i litijevih slanica, kao i novijih vrsta ležišta, glina i zeolita, pomogla bi u pronalasku novih resursa litija. Nove zalihe litija omogućile bi prijelaz s fosilnih goriva na obnovljive izvore energije kao što su vjetar i sunce koji su sami po sebi preduvjet za smanjenje emisije stakleničkih plinova. Iako su električna vozila u osnovi bez emisija, barem kada ih pokreće električna energija iz obnovljivih izvora, oni i dalje imaju utjecaj na okoliš koji proizlazi iz proizvodnje automobila. Pregled dostupnih zaliha litija pokazuje da postoje dovoljne količine litija koje bi osigurale nesmetanu proizvodnju litijskih baterija za električne automobile. Ako će u budućnosti dominirati vozila s litijskim baterijama, važno je da kreatori takve politike osiguraju da se litijeve baterije recikliraju. Važnost recikliranja litija leži u činjenici da reciklirani litij predstavlja značajan udio ukupne opskrbe litijem u budućnosti, no trenutno je beznačajan. Vađenje i rafiniranje baterijskih materijala, te proizvodnja ćelija zahtijeva značajne količine energije koje bi mogle generirati emisije stakleničkih plinova toliko visoke da je vrlo upitna korist za okoliš korištenjem vozila na električni pogon.

Litij ne predstavlja ekološki niti zdravstveni problem kada je prisutan u uvjetima okoline. Međutim, kako globalna potrošnja litija raste tijekom sljedećih nekoliko desetljeća, ekološka pitanja vezana uz proizvodnju, svakodnevnu upotrebu i odlaganje litijevih proizvoda zahtijevaju dodatna istraživanja.

10. Literatura

1. BRADLEY, D., STILLINGS, L., JASKULA, B., MUNK, L., MCCAULEY, A. (2017): Critical Mineral Resources of the United States – Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, USGS.
2. BROWN, T., WALTERS, A., IDOINE, N., GUNN, G. et. al. (2016): Lithium; British Geological Survey
3. Europska komisija (2020): Komunikacija komisije europskom parlamentu, vijeću, europskom gospodarskom i socijalnom odboru i odboru regija o pouzdanosti opskrbe kritičnim sirovinama: put prema većoj sigurnosti i održivosti; Bruxelles, 3.9.2020.
4. Europska komisija (2019): Komunikacija komisije europskom parlamentu, vijeću, europskom gospodarskom i socijalnom odboru, europskom odboru regija i europskoj investicijskoj banci o provedbi strateškog akrecijskog plana za baterije: razvoj strateškog vrijednosnog lanca baterija u Europi; Bruxelles, 9.4.2019.
5. FAURE, G. (1998): Principles and applications of geochemistry – A comprehensive textbook for students; Upper Saddle River, New Jersey, 600 str.
6. GOONAN, T. G. (2012): Lithium use in batteries, USGS
7. SLOVENEC, D., BERMANEC, V. (2006): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata; Naklada Denona, Zagreb, 359 str.

Internetski izvori

- [1] [File:Lithium element.jpg - Wikimedia Commons](#) (datum pristupa 13.8.2022.)
- [2] [Spodumene - Wikipedia](#) (datum pristupa 13.8.2022.)
- [3] [Lepidolite - Wikipedia](#) (datum pristupa 13.8.2022.)
- [4] [Charted: Lithium Production by Country \(1995-2020\) \(visualcapitalist.com\)](#) (datum pristupa 17.8.2022.)
- [5] [Mining Technology | Mining News and Views Updated Daily \(mining-technology.com\)](#) (datum pristupa 17.8.2022.)

11. POPIS TABLICA

Tablica 1. Ekonomski značajni litijevi minerali (Brown et. al., 2016)	4
Tablica 2. Ključne značajke različitih vrsta ležišta litija (Brown et. al., 2016)	11
Tablica 3. Proizvodnja litija između 2010. i 2014. godine (Brown et. al., 2016.)	13
Tablica 4. Proizvodnja litija u 2020. godini (Visual capitalist, 2022.).....	14
Tablica 5. Udjeli na svjetskom tržištu za različite krajnje upotrebe litija (Gonan, 2012.).....	22

12. POPIS SLIKA

Slika 1. Metalni litij koji je toliko lagan da pluta u ulju i toliko reaktivan da se ne može skladištiti na zraku ili u vodi	3
Slika 2. Spodumen.....	5
Slika 3. Kristal lepidolita.....	6
Slika 4. Shematski prikaz LCT pegmatita.....	9
Slika 5. Geografska raspodjela ležišta slanih voda bogatih litijem.....	10
Slika 6. Pogon za preradu u rudniku Greenbushes, zapadna Australija.....	17
Slika 7. Ležišta slanih otopina bogatih litijem u Salar de Atacama, Čile	19
Slika 8. Punjiva litij-ionska baterija	20