



سازمان زمین شناسی و
اکتشافات معدنی کشور

ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی



جلیل قلمقاش
اسما نظری نیا
مریم شایان مهر



ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

جلیل قلمقاش اسما نظری نیا مریم شایان مهر

Resources and Applications of Rare Earth Elements

Jalil Ghalamghash
Asma Nazarinia
Maryam Shayan Mehr

ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

پژوهشگاه علوم زمین

پیر و هشکده

علو



وزارت صنعت، معدن و تجارت
سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور
پژوهشگاه علوم زمین

ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

گردآوری و تالیف:

جلیل قلمقاش، اسما نظری‌نیا و مریم شایان‌مهر

پایه و هنرستان
علوم زمین



نشرخه

ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

نویسنده: جلیل قلمقاش، اسما نظری نیا و مریم شایان مهر

چاپ اول: ۱۴۰۱

شمارگان: ۲۰۰ نسخه

۳۲۶ صفحه

صفحه آرایبی: مهدی صالحی طاهری

طراحی جلد: علی مهرداد بیان

شابک: ۹۷۸۶۲۲۵۸۵۸۲۳۷

khazepub@gmail.com

کتاب "ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی" با شماره ۱۵/۴/۲۲-۰۱ در
شورای ارزیابی و انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور
بررسی و تایید شده است.

پوهنځی و هنرکده علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

پیشکش به زمین‌شناسان بزرگ سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور که مجاهدانه و دلسوزانه نقشه‌های زمین‌شناسی کشور را در عملیات صحرایی دقیق و طاقت‌فرسا تهیه نموده‌اند. به‌ویژه پیشکش به اسطوره‌های زمین‌شناسی ایران، استادان بزرگوار:

مهندس فرهاد وحدتی دانشمند،

مهندس منوچهر سهیلی

و

زنده یاد مهندس رضا سهندی

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

فهرست مطالب

پیشگفتار.....	۱۷
فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی.....	۱۹
۱-۱- مقدمه.....	۲۱
۲-۱- نامگذاری.....	۲۲
۳-۱- کشف در معدن ایتربی.....	۲۶
۴-۱- ساختار اتمی.....	۲۸
۱-۴-۱- پیکربندی الکترونی عناصر گروه لاتانید.....	۲۸
۲-۴-۱- پیکربندی الکترونی اسکاندیم و ایتربیم.....	۳۴
۳-۴-۱- انقباض عناصر گروه لاتانید.....	۳۴
۵-۱- نمایش و ارائه.....	۳۷
۶-۱- رادیواکتیویته و ایزوتوپها.....	۴۱
۷-۱- رفتار شیمیایی.....	۴۶
۱-۷-۱- اکسید/اسیون.....	۴۶
۲-۷-۱- نیتريد.....	۴۷
۳-۷-۱- هیدرید.....	۴۷
۴-۷-۱- دی کربید و سسکی کاربرد.....	۴۷
۵-۷-۱- سیلیسید.....	۴۷
۶-۷-۱- واکنش با فلزات نسوز.....	۴۷
۷-۷-۱- واکنش با اسید و باز.....	۴۸
۸-۷-۱- واکنش با آب.....	۴۸
۸-۱- ویژگی‌های مغناطیسی.....	۵۰
فصل دوم: کانی شناسی عناصر نادر خاکی.....	۵۱
۱-۲- مقدمه.....	۵۳
۲-۲- بلور شیمی.....	۵۴
۳-۲- کانیهای اصلی.....	۵۹
۱-۳-۲- مونازیت.....	۵۹
۲-۳-۲- باستنازیت.....	۶۰

- ۶۱..... ۳-۳-۲ زنونائیم
- ۶۳..... ۴-۳-۲ اودیالیت
- ۶۶..... ۴-۲ کانیه‌های فرعی
- ۶۹..... فصل سوم: تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی

- ۷۱..... ۱-۳-۱ مقدمه
- ۷۲..... ۲-۳-۲ فلورسانس اشعه ایکس
- ۷۳..... ۳-۳-۳ طیف‌سنجی تجزیه ناشی از لیزر (LIBS)
- ۷۴..... ۴-۳-۴ روش فعالسازی نوترون (INAA)
- ۷۶..... ۵-۳-۵ طیف‌سنجی انتشار نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)
- ۷۷..... ۶-۳-۶ طیف‌سنجی انتشار اتمی پلاسما میکروویو (MP-AES)
- ۷۸..... ۷-۳-۷ طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)
- ۸۱..... ۸-۳-۸ طیف‌سنجی جرمی تخلیه تابش
- ۸۱..... ۹-۳-۹ فناوری تجزیه درجا

۸۵..... فصل چهارم: طبقه بندی ذخایر عناصر نادر خاکی

- ۸۷..... ۱-۴-۱ مقدمه
- ۸۹..... ۲-۴-۲ ذخایر آذرین آلکالن
- ۹۰..... ۱-۴-۲-۱ کانسار پس مانتین
- ۹۲..... ۲-۴-۲-۲ کانسار بایان ابو
- ۹۴..... ۳-۴-۲-۳ کانسارهای کمپلکس آلکالن ایلیماساق
- ۹۵..... ۱-۴-۲-۴ کانسار کوانفیلد
- ۹۶..... ۲-۴-۲-۴ کانسار کرینگلرن
- ۹۶..... ۴-۴-۲-۴ کانسار متزفلد
- ۹۷..... ۵-۴-۲-۴ کانسار بیلانزبرگ
- ۹۷..... ۶-۴-۲-۴ کانسار استین کامپس کرال
- ۹۸..... ۷-۴-۲-۴ کانسار دریاچه هویداس
- ۹۹..... ۸-۴-۲-۴ کانسار نچالاچو (دریاچه تور)
- ۱۰۰..... ۹-۴-۲-۴ کانسار دریاچه استرنج و دریاچه میسری
- ۱۰۱..... ۱۰-۴-۲-۴ کانسار نولانزبر
- ۱۰۲..... ۱۱-۴-۲-۴ کانسار نورا کار

فهرست ۱۱/

- ۱۰۲..... ۴-۲-۱۲- کانسارهای لووزرو و خیبینا
- ۱۰۳..... ۴-۲-۱۳- ذخیره کربناتیتی نکومبوا هیل و سایر کانسارهای شرق و مرکز آفریقا
- ۱۰۵..... ۴-۲-۱۴- کانسار ماونیوپینگ
- ۱۰۶..... ۴-۲-۱۵- کانسار سارانو
- ۱۰۶..... ۴-۳-۳- ذخایر باقیمانده یا پسماندی
- ۱۰۷..... ۴-۳-۱- کانسار کوه ولد
- ۱۰۸..... ۴-۳-۲- ذخایر جذب یونی چین
- ۱۰۹..... ۴-۳-۳- کانسار دونگ پائو
- ۱۰۹..... ۴-۴-۴- ذخایر پلاستی
- ۱۱۰..... ۴-۵-۵- ذخایر عناصر نادر خاکی در زغال سنگ
- ۱۱۱..... ۴-۶-۶- ذخایر رسوبات فلات قاره و کف اقیانوس
- ۱۱۵..... ۴-۷-۷- ذخایر فرازمینی
- ۱۱۷..... فصل پنجم: فرآوری
- ۱۱۹..... ۵-۱-۱- مقدمه
- ۱۱۹..... ۵-۲-۲- مراحل فرآوری
- ۱۲۰..... ۵-۲-۱- فرآیند غنی سازی یا پرعیارسازی
- ۱۲۵..... ۵-۲-۲- روشهای شیمیایی
- ۱۲۷..... ۵-۲-۳- فرآیند جداسازی
- ۱۲۹..... ۵-۲-۳-۱- استخراج حلالی
- ۱۳۲..... ۵-۴-۳-۲- تبادل یونی
- ۱۳۶..... ۵-۴-۳-۳- سیال فوق بحرانی
- ۱۳۶..... ۵-۴-۳-۴- جذب زیستی
- ۱۳۸..... ۵-۳-۲-۵- فناوری سوپرلیگ
- ۱۳۹..... ۵-۳-۲-۶- اکسیداسیون انتخابی
- ۱۳۹..... ۵-۳-۲-۷- احیای انتخابی
- ۱۴۰..... ۵-۲-۳-۸- تبلور تفریقی
- ۱۴۱..... ۵-۲-۳-۹- رسوبگذاری تفریقی
- ۱۴۲..... ۵-۲-۴-۴- تصفیه یا پالایش
- ۱۴۳..... ۵-۲-۵- مواد زاید مراحل تغلیظ، جدایش و پالایش
- ۱۴۴..... ۵-۳-۳- فرآوری کانیهای عناصر نادر خاکی

۱۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

- ۱۴۴..... ۵-۳-۱- موناژیت
- ۱۴۶..... ۵-۳-۲- باستنناژیت
- ۱۴۸..... ۵-۳-۳- زنونائیم
- ۱۴۹..... ۵-۳-۴- گادولینیت
- ۱۴۹..... ۵-۳-۵- اکسنیت
- ۱۵۰..... ۵-۳-۶- لوپاریت، پیروکلر، فروگسنیت و اسمارسکیت
- ۱۵۰..... ۵-۳-۷- آپاتیت
- ۱۵۱..... ۵-۴- فرآوری ذخایر پلاسری
- ۱۵۳..... فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست محیطی
- ۱۵۵..... ۶-۱- مقدمه
- ۱۵۷..... ۶-۲- کاربرد در صنایع با فناوری بالا
- ۱۶۰..... ۶-۳- اسکاندیم
- ۱۶۰..... ۶-۴- ایتیریم
- ۱۶۱..... ۶-۵- لانتانیم
- ۱۶۲..... ۶-۵-۱- آلیاژ
- ۱۶۲..... ۶-۵-۲- باتری
- ۱۶۲..... ۶-۵-۳- کاتالیست
- ۱۶۲..... ۶-۵-۴- عینکهای نوری مخصوص
- ۱۶۳..... ۶-۵-۵- ابررسانا
- ۱۶۳..... ۶-۵-۶- فسفریها
- ۱۶۳..... ۶-۶- سریم
- ۱۶۳..... ۶-۶-۱- مواد صیقل دهنده
- ۱۶۴..... ۶-۶-۲- کاتالیست شکننده سیال
- ۱۶۴..... ۶-۶-۳- مبدل کاتالیستی
- ۱۶۵..... ۶-۶-۴- سازنده شیشه های مخصوص
- ۱۶۵..... ۶-۶-۵- آلیاژ
- ۱۶۷..... ۶-۶-۶- رنگدانه
- ۱۶۷..... ۶-۶-۷- سایر
- ۱۶۷..... ۶-۷- پرازئودیمیم
- ۱۶۸..... ۶-۸- نئودیمیم

فهرست / ۱۳

۱۷۰	۹-۶ پرومتیم
۱۷۰	۱۰-۶ ساماریم
۱۷۱	۱۱-۶ یورویوم
۱۷۱	۱۲-۶ گادولینیم
۱۷۲	۱۳-۶ تریم
۱۷۲	۱۴-۶ دیسپروسیم
۱۷۳	۱۵-۶ هولمیم
۱۷۳	۱۶-۶ اربیم
۱۷۴	۱۷-۶ تولیم
۱۷۴	۱۸-۶ ایتریم
۱۷۵	۱۹-۶ لوتیم
۱۷۵	۲۰-۶ اثرات زیست محیطی و بهداشتی
۱۸۰	۲۱-۶ عناصر نادر خاکی در کشاورزی
۱۸۱	۲۲-۶ عناصر نادر خاکی در پزشکی
۱۸۳	فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت
۱۸۵	۱-۷ مقدمه
۱۸۵	۲-۷ عرضه و تقاضا
۱۸۸	۳-۷ سناریوهای تقاضا در آینده
۱۸۹	۴-۷ مواد جایگزین و کاهش تقاضا
۱۹۰	۵-۷ بازیافت
۱۹۳	۶-۷ منابعی برای بازیافت
۱۹۸	۱-۶-۷ آهنرباهای دائمی
۲۰۲	۲-۶-۷ لامپهای فوسفوری
۲۰۵	۳-۶-۷ نمایشگرهای CRT و تخت
۲۰۶	۴-۶-۷ دستگاههای صیقل دهنده
۲۰۷	۵-۶-۷ باتریهای هیدرید فلز-نیکل
۲۱۱	۶-۶-۷ زباله های عمده
۲۱۲	۷-۷ جنبه های مثبت و منفی بازیافت
۲۱۵	فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران

- ۸-۱- مقدمه ۲۱۷
- ۸-۲- عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای آهن (مگنتیت- آپاتیت) ۲۱۷
- ۸-۲-۱- کانسار آهن- آپاتیت چادرملو ۲۱۹
- ۸-۲-۲- کانسار مگنتیت- آپاتیت اسفوردی ۲۲۰
- ۸-۲-۳- کانسار آپاتیت- آهن شمال اسفوردی ۲۲۲
- ۸-۲-۴- کانسار آهن- آپاتیت چغارت ۲۲۳
- ۸-۲-۵- کانسار آهن- آپاتیت آنومالی شمالی چغارت ۲۲۴
- ۸-۲-۶- کانسار شمالی چغارت ۲۲۵
- ۸-۲-۷- کانسار آپاتیت- اکسید آهن‌دار گزستان ۲۲۵
- ۸-۲-۸- کانسار آهن- آپاتیت چاه گز ۲۲۷
- ۸-۲-۹- کانسار آهن- آپاتیت شمال چاه گز ۲۲۸
- ۸-۲-۱۰- کانسار آهن- آپاتیت سه چاهون ۲۲۸
- ۸-۲-۱۱- کانسار آپاتیت زریگان ۲۲۹
- ۸-۲-۱۲- کانسار آپاتیت- آهن لکه سیاه ۲۳۰
- ۸-۲-۱۳- کانسار آهن- آپاتیت تلخ آب ۲۳۱
- ۸-۲-۱۴- کانسار آهن- آپاتیت میشدوان ۲۳۱
- ۸-۲-۱۵- کانسار آهن فسفات دار چشمه فیروزی ۲۳۲
- ۸-۲-۱۶- کانسار آپاتیت- آهن شکرآب ۲۳۳
- ۸-۲-۱۷- کانسار آهن- آپاتیت گل‌منده ۲۳۴
- ۸-۲-۱۸- کانسارهای آهن جنوبشرق بافق (مزرعه حوض و تل مبارکه) ۲۳۴
- ۸-۲-۱۹- کانسارهای آهن شمالشرق آریز ۲۳۵
- ۸-۲-۲۰- ذخایر آهن ناریگان ۲۳۶
- ۸-۲-۲۱- اندیسه‌های آهن جنوب و جنوبشرق رباط پشت بادام ۲۳۷
- ۸-۲-۲۲- ذخیره کانیزاسی آهن- آپاتیت همیجان ۲۳۸
- ۸-۲-۲۳- کانسار آهن- آپاتیت جزیره هرمز ۲۳۸
- ۸-۲-۲۴- کانسار آهن گلگهر ۲۴۰
- ۸-۲-۲۵- کانسار مگنتیت- آپاتیت همه کسی ۲۴۰
- ۸-۲-۲۶- کانسار مگنتیت شهرک ۲۴۱
- ۸-۲-۲۷- کانسارهای نوع کایرونا- توده‌های آذرین منطقه تکیه بالا ۲۴۱
- ۸-۲-۲۸- کانسار مگنتیت- آپاتیت دار علی‌آباد- مروارید ۲۴۱

فهرست / ۱۵

- ۲۴۲..... ۱-۲-۲۹- کانسار مگنتیت- آپاتیت دار سرخه دیزج
- ۲۴۲..... ۱-۲-۳۰- کانسار آهن- آپاتیت ذاکر
- ۲۴۳..... ۱-۳-۳- عناصر نادر خاکی همراه با ذخایر فسفات
- ۲۴۶..... ۱-۳-۱- کانسار فسفات جیروود
- ۲۴۶..... ۱-۳-۲- ناقدیس موندون (بلوک های شیخ هابیل، بیدک و جمال الدین)
- ۲۴۶..... ۱-۴-۴- عناصر نادر خاکی همراه با سنگهای آلکالن
- ۲۴۸..... ۱-۴-۱- نفلین سینیت کلیبر و سراب
- ۲۴۸..... ۱-۴-۲- آتشفشان تراکیتی سارای (جزیره اسلامی)
- ۲۴۹..... ۱-۵-۵- عناصر نادر خاکی همراه با آلتراسیونها
- ۲۴۹..... ۱-۶-۶- عناصر نادر خاکی همراه با مونازیت در پلاسرها
- ۲۵۰..... ۱-۶-۱- پتانسیل پلاسری جنوب مروست
- ۲۵۱..... ۱-۶-۲- پتانسیل پلاسری عشاق و علیآباد دموق (همدان)
- ۲۵۲..... ۱-۶-۳- پتانسیل پلاسری جنوب روستای چاه متک و چک چک (یزد)
- ۲۵۲..... ۱-۷-۸- ذخایر همراه با کانسارهای بوکسیت و لاتریتی
- ۲۵۵..... ۱-۷-۱- کانسار بوکسیت جاجرم
- ۲۵۵..... ۱-۷-۲- کانسار لاتریت حیدرآباد:
- ۲۵۶..... ۱-۷-۳- کانسار بوکسیت درزی ولی:
- ۲۵۷..... ۱-۷-۴- کانسار بوکسیت مندان و ده نو
- ۲۵۸..... ۱-۷-۵- کانسار بوکسیت جوانمرد:
- ۲۵۸..... ۱-۷-۶- کانسار لاتریت شیخ ماروت:
- ۲۵۹..... ۱-۷-۷- بوکسیت کانی شیشه
- ۲۶۰..... ۱-۷-۸- نهشته بوکسیت آغاچاری
- ۲۶۰..... ۱-۸-۸- عناصر نادر خاکی همراه با توده های پگماتینی
- ۲۶۱..... ۱-۸-۱- پگماتیت های شیرکوه
- ۲۶۲..... ۱-۸-۲- آپلیت- پگماتیت خواجه مراد مشهد
- ۲۶۲..... ۱-۸-۳- پگماتیت های الوند
- ۲۶۲..... ۱-۸-۴- پگماتیت سامن

پیشگفتار

با کاربرد گسترده عناصر نادر خاکی خودروهای الکتریکی، صفحات خورشیدی، توربین‌های بادی، و دستگاه‌های الکترونیکی جدید انتظار می‌رود که در آینده نزدیک تقاضای زیادی برای عناصر لانتانیدی ایجاد شود. اتحادیه اروپا در سال ۲۰۱۰، عناصر نادر خاکی را به عنوان مواد اولیه بحرانی با بیشترین خطر عرضه گزارش کرده است. در سال ۲۰۱۱، وزارت انرژی ایالات متحده اعلام کرد که پنج عنصر نادر خاکی شامل: نئودیمیم، یوروپیم، تربیم، دیسپروسیم و ایتربیم برای تولید انرژی پاک بسیار مهم هستند. بر اساس گزارش پژوهشگران تقاضا برای نئودیمیم و دیسپروسیم در طی ۲۵ سال آینده، به ترتیب ۷۰۰ و ۲۶۰۰ درصد افزایش خواهد یافت.

با توجه به اهمیت روزافزون عناصر نادر خاکی، در سال‌های اخیر کشورهای مختلف سرمایه‌گذاری هنگفتی بر روی اکتشاف این عناصر ارزشمند نموده‌اند. در ایران نیز سازمان‌های دولتی و شرکتهای خصوصی طرح‌های گسترده‌ای در این زمینه تعریف و اجراء نموده است.

کتاب حاضر با هدف معرفی ویژگی‌های زمین‌شناسی، معدنی و صنعتی عناصر نادر خاکی تهیه شده و تلاش کوچکی است جهت تشویق اکتشاف و توسعه کاربری لانتانیدها در صنایع ملی.

معرفی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی و تکنیک‌های دستگاهی مناسب برای تجزیه شیمیایی آنها در فصل‌های آغازین کتاب ارائه شده‌اند. طبقه‌بندی زایشی ذخایر و فراوری عناصر نادر خاکی به ترتیب در فصل‌های چهارم و پنجم، همراه با مثال‌های از جهان ارائه شده است. کاربردها، اثرات زیست محیطی، پایداری منابع، میزان تقاضا و بازیافت لانتانیدها در فصول ششم و هفتم به تفصیل مورد بحث قرار گرفته‌اند. فصل پایانی کتاب به معرفی ذخایر و مناطق نوید بخش عناصر نادر خاکی در ایران اختصاص یافته است و تلاش شده با جمع‌بندی ویژگی‌های زمین‌شناسی و معدنی عناصر نادر خاکی، راهکارهایی برای طرح‌های اکتشافی آینده ارائه گردد.

در اینجا لازم می‌دانم از همراهی تمامی همکاران و دوستانم که در گردآوری، ترجمه، ویرایش، طراحی و آماده‌سازی این کتاب ما را همراهی نمودند، سپاسگزاری نمایم. از استادان محترم، جناب آقایان دکتر نعمت اله رشیدنژاد عمران و دکتر حبیب اله قاسمی که با مطالعه متن اولیه، نکات ارزشمندی را متذکر شدند کمال سپاسگزاری را دارم. تمام همکارانم در زنجیره آماده‌سازی و انتشار این اثر کوشیده‌اند متنی دقیق و تا حد ممکن صحیح برای خوانندگان گرامی آماده

۱۸/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

کنند، اگرچه بر این امر واقفیم که اشکالات احتمالی کتاب از نگاه تیزبین خوانندگان نکته
سنجمان پوشیده نخواهد ماند.

کتاب حاضر در راستای اجرای طرح شماره ۱۰۴-پ-ط-۱۴۰۰ در پژوهشکده علوم زمین-
سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور انجام شده است.

جلیل قلمقاش

پژوهشکده علوم زمین

فصل اول

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی

پوهنځی و هڅکده علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

۱-۱ - مقدمه

در سال‌های اخیر، تقاضا برای عناصر نادر خاکی (Rare Earth Element: REE) به دلیل ویژگی‌های انحصاری و کاربردهای کلیدی آن‌ها افزایش چشمگیری یافته است. هم‌اکنون، چین به بزرگترین تأمین‌کننده عناصر نادر خاکی در جهان تبدیل شده است و بیش از ۹۵ درصد از کل اکسیدهای عناصر نادر خاکی (REO) را تولید می‌کند. در راستای پیشرفت‌های سال‌های اخیر در فناوری، عناصر نادر خاکی به طور فزاینده‌ای در فناوری‌های الکترونیکی، محیطی، نوری، مغناطیسی و کاتالیزوری استفاده می‌شوند به طوری که هم‌اکنون کاربرد آنها در صنایع بیشتر از فلزات گروه پلاتین (ماکس-هانسن^۱، ۲۰۱۴) و به طور قابل توجهی بیشتر از طلا است (ادوافو^۲، ۲۰۱۳).

علیرغم کاربردهای گسترده و ویژه عناصر نادر خاکی، آگاهی مردم نسبت به این گروه از عناصر زیاد نیست. بسیاری از مردم هرگز چیزی در مورد آنها نشنیده‌اند و یا احتمالاً فقط آنها را به عنوان "دو ردیف زیرین جدول تناوبی عناصر" می‌شناسند. در واقع، این فلزات با وجود کاربردهای زیاد و شگفت‌آوری که دارند تا سال ۲۰۰۹ برای عموم مردم، به نسبت مبهم بودند. در سال ۲۰۰۹، چین، که تقریباً انحصار تولید این عناصر را داشت (۹۷ درصد از تولید جهانی)، راهبرد خود را نسبت به بازار گسترده عناصر نادر خاکی در سراسر جهان تغییر داد. در این راستا، چین سهمیه تولید، سهمیه صادراتی و مالیات صادرات را برای عناصر نادر خاکی تعریف و اعمال نمود. این کشور قوانین زیست محیطی سختگیرانه‌ای را اجرا و صدور مجوزهای استخراج را متوقف نمود (اشنایدر^۳، ۲۰۱۱). این امر باعث اضطراب تولیدکنندگان تجهیزات پیشرفته در سراسر جهان شد، زیرا اجرای بسیاری از برنامه‌های با فناوری بالا، بدون عناصر نادر خاکی امکان‌پذیر نبود. این دوره از سال ۲۰۰۹ شروع شده و به عنوان "بحران عناصر نادر خاکی" شناخته می‌شود که موجب شناخت مردم جهان از این گروه عناصر عجیب و سودمند شد. در پی این اقدام چین، کشورهای مختلف سرمایه‌گذاری گسترده‌ای برای اکتشاف و تولید عناصر نادر خاکی در کشورهای خود نمودند، به طوری که از سال ۲۰۱۵، پنج کشور استرالیا، ایالت متحده، روسیه،

1. Max-Hansen
2. Eduafo
3. Geschneider

۲۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

تایلند و مالزی به تولیدکنندگان اصلی این عناصر ارزشمند اضافه شده‌اند (سازمان زمین‌شناسی آمریکا^۱، ۲۰۱۶).

۱-۲- نامگذاری

عناصر نادر خاکی به نام‌های مختلفی شناخته می‌شوند: فلزات نادر خاکی، عناصر نادر خاکی، یا به اختصار REE. آنها گروهی از ۱۷ عنصر سنگین شامل Sc، Y و لانتانیدها هستند (شکل ۱-۱). در واقع لانتانیدها باید بین عناصر باریوم (Ba) و هافنیم (Hf) قرار گرفته باشند. کشف عناصر نادر خاکی از اواخر قرن ۱۸ میلادی آغاز شد. اولین عنصر ایتیریم، توسط شیمیدان و کانی‌شناس فنلاندی یوهان گادولین^۲ (شکل ۱-۲) کشف شد (گادولین، ۱۹۷۴؛ ویکز^۳، ۱۹۶۸؛ گوپتا و کریشنامورتی^۴، ۲۰۰۵).

Mendeleev's Periodic Table of Elements

Table of Common Polyatomic Ions

acetate	$C_2H_3O_2^-$	silicate	SiO_3^{2-}
chlorate	ClO_3^-	sulfate	SO_4^{2-}
hydroxide	OH^-	thiosulfate	$S_2O_3^{2-}$
nitrate	NO_3^-		
permanganate	MnO_4^-	arsenite	AsO_2^-
carbonate	CO_3^{2-}	phosphate	PO_4^{3-}
chromate	CrO_4^{2-}	ammonium	NH_4^+
dichromate	$Cr_2O_7^{2-}$	hydronium	H_3O^+

Element categories

- Alkali metals
- Alkaline earth metals
- Transition metals
- Other metals
- Hydrogen
- Semiconductors
- Halogens
- Noble gases
- Other nonmetals

State of matter at 25 °C

Gas	Liquid	Solid	Artificially prepared	Unknown
13	14	15	16	17
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA

Selected Oxidation States

Atomic Number

Symbol

Electron Configuration

Atomic Mass

شکل ۱-۱- جدول تناوبی عناصر نادر خاکی یا REE ها و عناصر Sc و Y، با چهار گوشه ای به رنگ قرمز مشخص شده‌اند.

1. USGS
2. Gadolin
3. Weeks
4. Gupta and Krishnamurthy



شکل ۱-۲- یوهان گادولین منبع تصویر ویکی پدیا (۲۰۱۵)
مرجع (Dean and Dean, 1996).

عناصر نادر خاکی در اصل در آربونات‌ها، اکسیدها، فسفات‌ها، هالیدها و سیلیکات‌ها دیده می‌شوند (کانازاوا و کمیتانی^۱، ۲۰۰۶؛ میاواکی^۲، ۱۹۹۳). آن‌ها بر اساس عدد اتمی خود به دو گروه طبقه بندی می‌شوند: عناصر نادر خاکی سبک (LREEs) و عناصر نادر خاکی سنگین (HREEs). عناصر نادر خاکی سبک دارای عدد اتمی از ۵۷ تا ۶۳ (La تا Eu) هستند. در حالی که عناصر نادر خاکی سنگین دارای عدد اتمی از ۶۴ تا ۷۱ (Gd-Lu) می‌باشند. در همین راستا، برخی از محققان اسکاندیم و ایتربیم را در دسته عناصر سنگین طبقه‌بندی کرده‌اند (همفری^۳، ۲۰۱۳؛ یانگ^۴ و همکاران، ۲۰۱۳؛ پوتن^۵، ۲۰۱۴). از سوی دیگر، برخی تأکید کرده‌اند که دسته سوم عناصر نادر خاکی را می‌توان به عنوان نادر خاکی متوسط (MREEs) طبقه‌بندی نمود که به عناصر Sm، Eu و Gd اطلاق می‌شود (هتچ^۶، ۲۰۱۱؛ چن^۷، ۲۰۱۱؛ تاروماراجه و کلتون^۸، ۲۰۱۱).

1. Kanazawa and Kamitani
2. Miyawaki
3. Humphries
4. Yang
5. Pothen
6. Hatch
7. Chen
8. Tharumarajah and Koltun

۲۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

از نگاهی دیگر، اصطلاح "عناصر نادر خاکی" نادرست است. آن‌ها عناصر (قلیایی) خاکی نیستند. در واقع عناصر گروه ۲ جدول تناوبی {بریلیوم (Be)، منیزیم (Mg)، کلسیم (Ca)، استرانسیوم (Sr)، باریوم (Ba) و رادیوم (Ra)} عناصر قلیایی-خاکی هستند و عناصر نادر خاکی متعلق به گروه ۳b (گروه فلزات انتقالی) هستند (شکل ۱-۱). نام عناصر نادر خاکی با کشف آن‌ها ارتباط نزدیکی دارد. بیشتر آن‌ها در قرن نوزدهم {به استثنای ایتیریم (۱۷۹۴)، لوتتیم (۱۹۰۷) و پرومتیم (۱۹۴۳)} کشف شدند. ایتیریم در سال ۱۷۹۴ توسط کانی‌شناس و شیمیدان فنلاندی، یوهان گادولین^۱ (شکل ۱-۲) در ساختمان یک کانی کشف شد که بعدها به افتخار وی، آن کانی گادولینیت^۲ نامگذاری شد. یوهان گادولین یکی از معدود دانشمندانی است که عنصری به افتخار خود دارد. عنصر گادولینیم با استفاده از نام کانی گادولینیت نامگذاری شده است، بنابراین عنصر گادولینیم بطور غیرمستقیم به نام گادولین نامگذاری شده است (ویکس^۳، ۱۹۶۸: ص ۶۸۴ ۶۸۵). ساماریوم عنصر طبیعی دیگری است که به طور غیرمستقیم به نام شخصی نامگذاری شده است. ساماریوم از کانی سامارسکیت اقتباس شده است که به افتخار نام واسیلی سامارسکی-بیخوتس^۴، مهندس معدن روسی، کاشف این کانی نامگذاری شده است. اما چرا این عناصر مهم "نادر" و "عناصر خاکی" نامیده می‌شوند؟

در قرن نوزدهم، تنها یک منبع از عناصر نادر خاکی شناخته شده بود: یک معدن سنگ در نزدیکی شهر ایتیری^۵ در سوئد. بنابراین تصور می‌شد که این عناصر نادر هستند. و عناصر خاکی؟ خوب، بیشتر عناصر نادر خاکی ابتدا به عنوان اکسید استخراج شدند و به زبان فرانسه (زبان علمی اصلی در قرن ۱۹) اکسید یک عنصر به عنوان "terre" شناخته می‌شد و "terre" که معنای واقعی آن "زمین" است. همچنین به زبان آلمانی، دیگر زبان اصلی علمی در آن زمان، اکسید یک عنصر "Erde" (زمین) خوانده می‌شده است (آئور فون ولسباخ^۶، ۱۸۸۳). همان‌طور که قبلاً ذکر شد عناصر نادر خاکی، کمیاب نیستند. به بیان دیگر هر چند تعداد معادن آنها محدود است، اما فراوانی^۷ آن‌ها در پوسته زمین بسیار زیاد است. رایج‌ترین عنصر نادر خاکی سریم (Ce) با فراوانی پوسته‌ای ۶۰ گرم در تن^۸ است که به عنوان بیست و هفتمین عنصر فراوان در پوسته

۱. تولد: آبو (ترکو امروزی)، فنلاند ۵ ژوئن ۱۷۶۰؛ وفات: ویرمو، فنلاند، ۱۵ آگوست ۱۸۵۲.

۲. گادولینیت سیلیکاتی با فرمول شیمیایی (Ce,La,Nd,Y)2FeBe2Si2O10 - مرجع: Mindat.org

3. Weeks

4. Vasili Samarsky-Bykhovets

5. Ytterby

6. Auer von Welsbach

۷. فراوانی (abundance) یک عنصر شیمیایی، اندازه‌گیری میزان نسبتاً متداول (یا نادر) بودن آن عنصر است. یا این‌که چه مقدار از عنصر در یک محیط معین در مقایسه با عناصر دیگر وجود دارد. فراوانی پوسته‌ای یک عنصر، برآورد میانگین غلظت این عنصر در پوسته قاره‌ای است.

8. Part Per Million: ppm

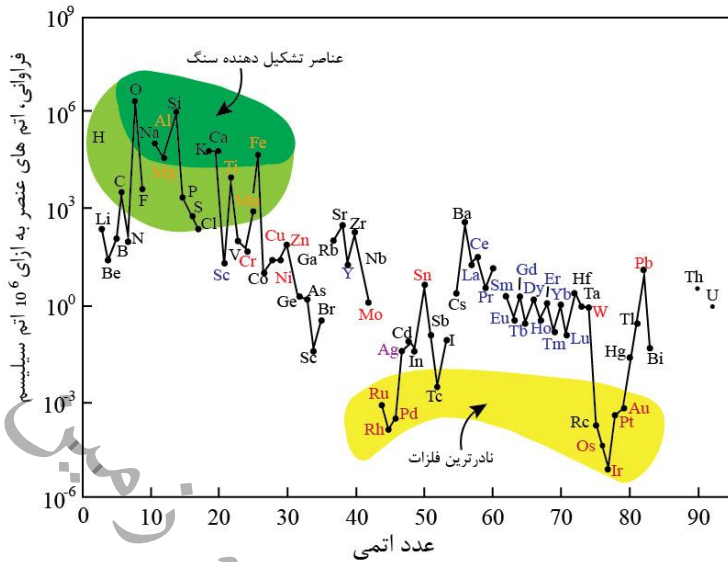
فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۲۵

زمین شناخته می‌شود و فراوانی آن به عنوان مثال از سرب (سی و هفتمین عنصر با فراوانی پوسته‌ای ۱۰ گرم در تن) بیشتر است. یکی از کمیاب‌ترین عناصر نادر خاکی لوتتیم با فراوانی پوسته‌ای ۰/۵ ppm است که ۲۰۰ برابر طلا (۰/۰۰۳۱ ppm) در پوسته زمین فراوانی دارد (هاکسل^۱ و همکاران، ۲۰۰۵).

در پایان قرن نوزدهم، همه عناصر به جزء دو عنصر از عناصر نادر خاکی کشف شده بود. لوتتیم در سال ۱۹۰۷ و در نهایت (پرومتیم) پس از کشف واکنش‌های هسته‌ای در سال ۱۹۴۷ کشف شدند (مارینسکی^۲ و همکاران، ۱۹۴۷). عناصر نادر خاکی شامل: اسکاندیم (Scandium: ²¹Sc)، ایتیریم (Yttrium: ³⁹Y)، لانتانیم (Lanthanum: ⁵⁷La)، سرییم (Cerium: ⁵⁸Ce)، پرازئودیمیم (Praseodymium: ⁵⁹Pr)، نئودیمیم (Neodymium: ⁶⁰Nd)، پرومتیم (Promethium: ⁶¹Pm)، ساماریم (Samarium: ⁶²Sm)، یوروپیم (Europium: ⁶³Eu)، گادولینیم (Gadolinium: ⁶⁴Gd)، تریبیم (Terbium: ⁶⁵Tb)، دیسپرسیم (Dysprosium: ⁶⁶Dy)، هولمیم (Holmium: ⁶⁷Ho)، اربییم (Erbium: ⁶⁸Er)، تولیم (Thulium: ⁶⁹Tm)، ایتربیم (Ytterbium: ⁷⁰Yb)، لوتتیم (Lutetium: ⁷¹Lu) هستند.

نمودار فراوانی عناصر نادر خاکی دارای الگوی دندانهای (شکل ۱-۳) است که بر اساس قانون اودو-هارکینز^۳ (عناصر با عدد اتمی زوج دارای فراوانی بیشتری نسبت به عناصر با عدد اتمی فرد هستند) توجیه می‌شود (ادو^۴، ۱۹۱۳؛ هارکینز^۵، ۱۹۱۷).

-
1. Haxel
 2. Marinsky
 3. Oddo-Harkins-rule
 4. Oddo
 5. Harkins



شکل ۱-۳- فراوانی عناصر در کسری از اتم بر اساس عدد اتمی. در این نمودار عناصر نادر خاکی به رنگ آبی نشان داده شده‌اند (تصویر از هاگسل و همکاران، ۲۰۰۵).

۱-۳- کشف در معدن ایتربی

معدن ایتربی یک معدن فلدسپار (به زبان سوئدی: Ytterby feldspatgruva) بود که در اصل برای استخراج کوارتز و فلدسپار مورد استفاده قرار می‌گرفت. این معدن در یک پگماتیت گرانیته واقع شده است، که به عنوان منبع فلدسپار و کوارتز برای تجارت پورسلان (چینی) با انگلیس و لهستان استفاده شده است. کوارتز در این معدن در سده ۱۵۰۰ برای کارهای آهنی در شمال آپلند^۱ (استان تاریخی یا محوطه‌ای در سواحل شرقی سوئد، در شمال استکهلم) استخراج می‌شد. استخراج فلدسپار از اواخر سده ۱۷۰۰ آغاز و تا سال ۱۹۳۳ ادامه داشت (واندر کروگت^۲، ۲۰۱۴ الف و ب). بسیاری از عناصر نادر خاکی از کانی گادولینیت^۳ $(Ce, La, Nd, Y)_2 FeBe_2Si_2O_{10}$ در ایتربی کشف شده‌اند. به همین دلیل اسامی عناصر اتریم، ایتربییم، تربیم و اربیم از واژه "ایتربی" گرفته شده‌اند. سایر عناصر کشف شده در اینجا عبارتند از: گادولینیم، هولمیم، تالییم، اسکاندیم، لوتیتیوم و تانتال (یا تانتالیوم).

عناصر نادر خاکی نام‌های به نسبت عجیب و غریبی دارند که ریشه آنها در جدول ۱-۱ توضیح داده شده است. در زیر اکتشافات عناصر نادر خاکی و سال اکتشاف آن‌ها ذکر شده است:

1. Upland
2. Van der Krogt

۳. گادولینیت بر اساس میزان عناصر کمیاب به دو گروه تقسیم می‌شوند: گادولینیت Ce و گادولینیت Y

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۲۷

در ابتدا فکر می‌کردند که دو عنصر Pr و Nd یک عنصر به نام دیدیمیم^۱ هستند، اما با کنجکاوی و کنکاش دلافونتین^۲ مشخص شد که آنها دو عنصر مجزا و بسیار مشابه هم هستند. نام "دیدیمیم" از واژه یونانی دیدیموس^۳، به معنی "دوقلو" گرفته شده است. در ابتدا پرازئودیمیم جداسازی و به عنوان "پرازئوگرین" که اشاره به رنگ سبز نمک آن داشت، نامگذاری شد. سپس عنصر دوم با نام نئودیمیم (به معنی عنصر جدید دوقلوها) جداسازی و نامگذاری شد.^۴

جدول ۱-۱- ریشه‌یابی نام عناصر نادر خاکی.

ردیف	عدد اتمی	نماد	نام	ریشه لغت
۱	۲۱	Sc	اسکاندیم	از واژه لاتین اسکاندیا (اسکاندیناوی)، جایی که عناصر نادر خاکی برای اولین بار کشف شدند
۲	۳۹	Y	ایتیریم	از دهکده ایتربی در سوئد
۳	۵۷	La	لاتانیم	از واژه یونانی "lanthanein" به معنی مخفی
۴	۵۸	Ce	سریم	از سیاره کوتوله کرس ^۵ اقتباس از الهه رومی کشاورزی و عشق مادری
۵	۵۹	Pr	پرازئودیمیم	از واژه یونانی "prasios" به معنی سبز و "didymos" به معنی دوقلو
۶	۶۰	Nd	نئودیمیم	از واژه یونانی "neos" به معنی جدید و "didymos" به معنی دوقلو
۷	۶۱	Pm	پرومتیم	از واژه یونانی از خدای آتش پرومئوس ^۶
۸	۶۲	Sm	ساماریم	از کانی سامارسکیت، اقتباس از نام واسیلی سامارسکی - بینخوتس (۱۸۰۳-۱۸۷۰)، کاشف سامارسکیت
۹	۶۳	Eu	یورپیم	اقتباس از قاره اروپا
۱۰	۶۴	Gd	گادولینیم	از کانی گادولینیت، اقتباس از نام یوهان گادولین
۱۱	۶۵	Tb	تریبیم	از دهکده ایتربی در سوئد
۱۲	۶۶	Dy	دیسپروسیم	از واژه یونانی دیسپروسیتوس ^۷ به معنی چیزی که بدست آوردن آن مشکل است

1. didymium
2. Delafontaine
3. didymos

۴. نام‌های اولیه Neodidymium و Praseodidymium بودند که بعداً "دی" آنها حذف شد (Gupta and Krishnamurthy 2005)

5. Ceres
6. god of fire Prometheus
7. dysprositos

از نام لاتین قرون وسطایی استکهلم (هلمیا)	هولمیم	Ho	۶۷	۱۳
از واژه اساطیری تول، شمالی‌ترین مکان زمین	تولیم	Tm	۶۸	۱۴
از دهکده ایتربی در سوئد	اریبیم	Er	۶۹	۱۵
از دهکده ایتربی در سوئد	ایتربیم	Yb	۷۰	۱۶
از واژه لوتتیا، نام لاتین پاریس	لوتتیم	Lu	۷۱	۱۷

برخی از جزئیات در مورد کاشفان عناصر نادر خاکی در جدول ۱-۲ آورده شده است. در نیمه دوم سده نوزدهم، متداول‌ترین روشی که اکتشاف عناصر توسط آن انجام می‌شد؛ روش جدایش طولانی و بسیار خسته‌کننده طیف‌سنجی بود (آور ون ولسباچ، ۱۸۸۵؛ گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). گادولین از طیف‌سنجی استفاده نکرد و در واقع عنصر اتریم را به شکل خالص مورد بررسی قرار نداد صرفاً اکسید اتریم (yttria) را به عنوان یک ترکیب جدید مطالعه و آن را یک عنصر در نظر گرفت. در قرن ۱۸ و تا اوایل قرن نوزدهم، "Earths" به عنوان عنصر در نظر گرفته می‌شد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). سر همفری دیوی^۲ (۱۸۷۸-۱۸۷۸) برای اولین بار فلزات را از "Earths" در سال ۱۸۰۷ با استفاده از الکترولیز جدا کرد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

دلفونتین^۳ از آنالیز طیفی برای اثبات وجود اریبیم و تربیم استفاده کرد، اما در انتشارات خود از این اسم‌ها استفاده نمود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). در سال ۱۹۴۷، پرومیتیم، به عنوان آخرین عنصر نادر خاکی کشف شد (مورفی^۴، ۲۰۰۶) و به تقریب ۱۵۰ سال مطالعه، کوشش و تحقیقات شیمیایی برای جداسازی و شناسایی این عناصر جذاب به اتمام رسید (زابادواری^۵، ۱۹۸۸).

۱-۴- ساختار اتمی

۱-۴-۱- پیکربندی الکترونی عناصر گروه لانتانید

لانتانیدها (عناصر La تا Lu) دارای اربیتال‌های f^6 ، (با ۷ مدار فرعی^۷)، پر شده هستند. هر مدار فرعی دارای دو الکترون است در نتیجه به ۱۵ الکترون نیاز است تا اربیتال f پر شود و

1. Auer von Welsbach
2. Sir Humphrey Davy
3. Delafontaine
4. Murphy
5. Szabadvary
6. orbitals
7. sub-orbitals

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۲۹

عناصر لاتانیدی با ویژگی‌های بسیار نزدیک ایجاد شوند. لاتانیدها همه سه ظرفیتی^۱ (+۳) هستند به استثنای سریم که یون‌های چهار ظرفیتی (+۴) و یوروپیم، ایتربیم و ساماریم که یون‌های دو ظرفیتی (+۲) هم تشکیل می‌دهند. عناصر اسکاندیم و ایتربیم نیز حالت اکسیداسیون +۳ دارند. ویژگی‌های مشابه سری لاتانیدها شامل موارد زیر است:

- ویژگی‌های فیزیکی
- در ترکیبات بلوری حالت اکسیداسیون +۳ دارند. برخی از آن‌ها می‌توانند حالت اکسیداسیون +۲ یا +۴ نیز داشته باشند (هایر و ایرینگ^۲، ۱۹۹۴).
- عدد همسایگی^۳ در این گروه معمولاً بیشتر از ۶ است.
- عدد همسایگی در طول این گروه کاهش می‌یابد.
- مولکول آن‌ها ترجیحاً با عناصر الکترون‌گاتیو قوی مانند اکسیژن یا فلورئور میل ترکیبی دارند.

جدول ۱-۲ فهرست دانشمندان کاشف عناصر نادر خاکی.

ردیف	نام	حیات	همکار اکتشاف	کشور
۱	Carl Auer von Welsbach, also mentioned as: Carl Auer, Baron von Welsbach	1858–1929	Praseodymium, 1885, neodymium, 1885, lutetium, 1907	استرالیا
۲	Jöns Jakob Berzelius	1779–1848	Cerium, 1803	سوئد
۳	Per Theodor Cleve	1840–1905	Thulium, 1879	سوئد
۴	Charles DuBois Coryell	1912–1971	Promethium, 1947	ایالات متحده
۵	Marc Delafontaine	1837–1911	Holmium, 1878	سوئیس
۶	Eugene Anatole Demarcay	1852–1903	Europium, 1901	فرانسه
۷	Johan Gadolin	1760–1852	Yttrium, 1794	فنلاند
۸	Jean Charles Galissard de Marignac	1817–1894	Gadolinium, 1880, ytterbium, 1878	سوئیس
۹	8 Lawrence Elgin Glendenin	1918–2008	Promethium, 1947	ایالات متحده

1. trivalent
2. Haire and Eyring

۳. عدد همسایگی یا عدد هم‌آرایی یا کوئوردیناسیون (Coordination number) در علم شیمی، به معنی تعداد اتم مجاور به اتم مرکزی در یک مولکول می‌باشد.

۳۰/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

انگلیس / ایالات متحده	Erbium (pure), lutetium, 1907	1880–1928	Charles James	۱۰
آلمان	Cerium, 1803	1743–1817	Martin Heinrich Klaproth	۱۱
فرانسه	Samarium, 1879, dysprosium, 1886, gadolinium, 1886	1838–1912	Paul Emile Lecoq de Boisboudran	۱۲
ایالات متحده	Promethium, 1947	1918–2005	Jacob Akiba Marinsky	۱۳
سوئد	Terbium, 1843, yttrium (very pure), lanthanum, 1839, erbium, 1843	1797–1858	Carl Gustav Mosander	۱۴
سوئد	Scandium, 1879	1840–1899	Lars Fredrik Nilson	۱۵
ایالات متحده	Yttrium (very pure)	1873–1952	B. Smith Hopkins	۱۶
سوئیس	Holmium, 1878	1827–1890	Jacques Louis Soret	۱۷
فرانسه	Erbium (pure), 1905, lutetium, 1907	1872–1938	George Urbain	۱۸

همچنین عناصر نادر خاکی دارای خواص مشترک زیر هستند:

- عناصر نادر خاکی فلزاتی نقره‌ای، سفید نقره‌ای یا خاکستری هستند.
 - این فلزات درخشش بالایی دارند اما به راحتی در هوا کدر^۱ می‌شوند.
 - این فلزات از هدایت الکتریکی بالایی برخوردار هستند.
 - تفاوت‌های بسیار کمی در حلالیت و ایجاد کمپلکس بین عناصر نادر خاکی وجود دارد.
 - فلزات نادر خاکی به طور طبیعی همراه با هم در کانی‌ها به وجود می‌آیند.
 - عناصر نادر خاکی معمولاً در حالت اکسیداسیون +۳ با نافلزات یافت می‌شوند.
- از لحاظ تئوری، یک اتم می‌تواند دارای لایه‌های الکترونی^۲ K, L, M, N, O, P, Q یا ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ باشد که در آن K (یا ۱) داخلی‌ترین لایه و P (یا ۷) بیرونی‌ترین لایه هستند. الکترون‌های موجود در لایه‌های بیرونی برای تعیین رفتار شیمیایی و چگونگی رفتار آن‌ها به عنوان هادی، مهم هستند. هر لایه دارای لایه‌های فرعی یا زیرلایه^۳ است که از مدارهای اتمی^۴ تشکیل می‌شود. زیرلایه‌های الکترونی یک اتم دارای برچسب های d, p, s و f هستند که مخفف

1. tarnish
2. electron shell
3. subshell
4. atomic orbital

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی ۳۱/

کلمات (sharp, principal, diffuse, and fundamental) به معنی مشخص، اصلی، پراکنده و اساسی می‌باشند (جنسن^۱، ۲۰۰۷). لایه اول (K) دارای یک زیرلایه به نام 1S است. لایه دوم (L) دارای دو زیر لایه به نام‌های 2S و 2P، لایه سوم (M) دارای ۳ زیرلایه (3S, 3p, 3d) و لایه چهارم (N) دارای ۴ زیرلایه (4S, 4p, 4d, 4f) هستند. تعداد الکترون‌های ممکن در هر مدار در جدول ۱-۳ آورده شده است.

جدول ۱-۳- نحوه پر شدن مدارهای فرعی در اطراف اتم‌های عناصر نادر خاکی.

تعداد کل الکترون‌های ممکن در هر اربیتال	تعداد اربیتال‌ها	لایه فرعی
۲	۱	s
۶	۳	p
۱۰	۵	d
۱۴	۷	f

ترتیب پر شدن این مدارها از قانون $n + 1$ تبعیت می‌کند (قانون مادلانگ^۲). قانون مادلانگ به نام اصل اوفبو^۳ نیز خوانده می‌شود (اوفبو در زبان آلمانی به معنی ساخته شدن، فابریک و ساختار است) که پیکره‌بندی الکترون و پر شدن مدارهای اتمی را توصیف می‌کند. بر اساس این قانون:

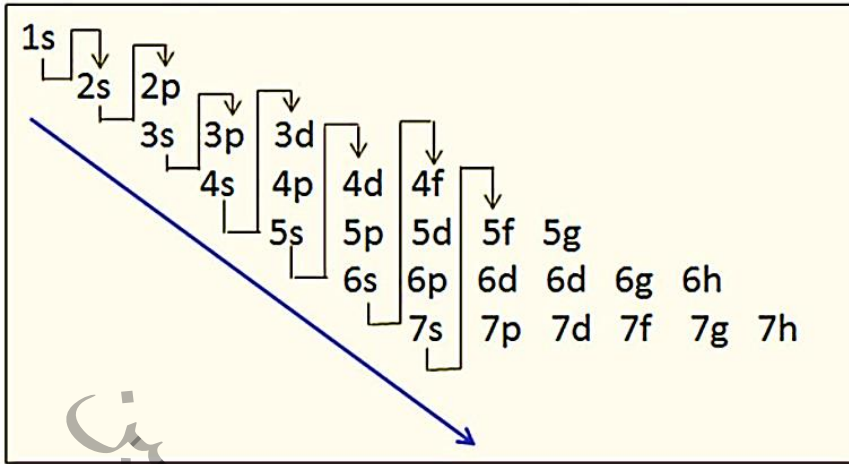
۱. با افزایش $n + 1$ ، انرژی افزایش می‌یابد، در اینجا n عدد کوانتومی اصلی و 1 عدد کوانتومی آزیموتال (سرعت زاویه‌ای مدار) عدد کوانتومی است.

۲. برای مقادیر مشخص $n + 1$ ، با افزایش n ، انرژی افزایش می‌یابد.

در نتیجه، قاعده $\{1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p\}$ برای پر کردن مدارها (از چپ به راست) پدیدار می‌شود. قانون مادلانگ به صورت گرافیکی در شکل ۱-۴ نمایش داده شده است:

1. Jensen
2. Madelung Rule
3. Aufbau principle

2 اقتباس از نام اروین مادلانگ (۱۸۸۱-۱۹۷۲)، فیزیکدان آلمانی



شکل ۱-۴- تصویر گرافیکی از قانون مادلانگ، بازآرایی از <https://thespectrumofriemannium.wordpress.com/?s=Madelung>. ریماننوم "۱" یک عنصر غیر واقعی برای توصیف قانون مادلانگ است.

این پیکربندی الکترونی (شکل ۱-۴) منجر به اثرات زیر می‌شود:

- برای اکثر اتم‌های لانتانید خنثی، پیکربندی الکترونی را می‌توان به عنوان $4f^{n+1}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$ در نظر گرفت.

- از دست دادن یک الکترون f و دو الکترون $6s^2$ منجر به ایجاد ویژگی کاتیون‌های $+3$ می‌شود.

- در بعضی موارد اختلاف انرژی بین $4f$ و الکترون‌های $5d$ آنقدر کوچک است که می‌توان یک الکترون $4f$ را به مدار $5d$ ارتقا داد. در نتیجه، یون‌های پرتوانی مثل Ce^{4+} شکل می‌گیرند.

- همچنین یک الکترون $5d$ ممکن است به یک مدار $4f$ منتقل شود، که منجر به تشکیل اتم‌های دو ظرفیتی (مثل Sm^{2+} ، Eu^{2+} و Yb^{2+}) می‌شود (چوپین^۲ و ریزکالا، ۱۹۹۴). حالت‌های اکسیداسیون احتمالی عناصر نادر خاکی در جدول ۱-۴ آورده شده است.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، عناصر نادر خاکی اغلب به عناصر نادر خاکی سبک (LREEs) و عناصر نادر خاکی سنگین (HREEs) تقسیم می‌شوند. این تعریف بر اساس پیکربندی الکترونی از هر عنصر نادر خاکی است. LREE ها از لانتانیم (با عدد اتمی ۵۷) تا گادولینیم (با عدد اتمی ۶۴) و HREE ها از تربیم (با عدد اتمی ۶۵) تا لوتیتیم (با عدد اتمی ۷۱) تعریف می‌شوند.

1. Riemannium
2. Choppin and Rizkalla

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۳۳

جدول ۱-۴- حالات اکسیداسیون عناصر گروه لانتانید. حالات اکسیداسیون در داخل پرانتز ناپایدار است. زیر رایج‌ترین حالات اکسیداسیون نیز خط کشیده شده است (چوپین و ریزکالا، ۱۹۹۴).

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		(۲)	(۲)		۲	۲			(۲)	(۲)		(۲)	۲	
۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳
	۴	۴	(۴)					۴	(۴)					

ایتریم با عدد اتمی ۳۹ در گروه عناصر نادر خاکی سنگین طبقه‌بندی می‌شود. تفاوت HREE ها با LREE ها در داشتن "الکترون‌های جفت شده (الکترون‌های چرخشی در جهت عقربه‌های ساعت و خلاف جهت عقربه‌های ساعت)" است. ایتریم به دلیل شعاع یونی و ویژگی‌های شیمیایی مشابه، در گروه HREE گنجانده می‌شود. اسکاندیم به اندازه کافی از نظر خواص با LREE و HREE متفاوت است، با این وجود، اغلب (همچنین در اینجا) همراه با عناصر نادر خاکی بحث می‌شود (برای نمونه به: بیودری و گشنیدر^۱، ۱۹۷۸ مراجعه کنید). گاهی اوقات یک گروه میانه، شامل عناصر ساماریوم تا دیسپروسیم با عنوان MREE معرفی می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی^۲، ۲۰۰۵).

مطالعات نشان داده است که با افزایش عدد اتمی Z، فراوانی عناصر نادر خاکی کاهش می‌یابد به عبارت دیگر فراوانی HREEs بسیار کمتر از LREEs است. علاوه بر این، برطبق قانون اودو-هارکینز^۳، عناصر با عدد اتمی زوج از عناصر با عدد اتمی فرد فراوان‌ترند. به عنوان مثال، سریوم (Z = 58) از لانتانیم (Z = 57) و پرازئودیمیم (Z = 59) فراوان‌تر است. سریوم یک عنصر نادر خاکی غالب در LREE است، در حالی که Y عنصر نادر خاکی غالب در HREEs است (بینمانز^۵ و همکاران، ۲۰۱۳).

برای اکثر لانتانیدها، حالت اکسیداسیون +۳ پایدار است و بنابراین تقریباً همه اکسیدهای REE به عنوان REE₂O₃ ارائه می‌شوند. با این حال، برخی از لانتانیدها ممکن است دارای چندین ظرفیت در ترکیب اکسیدی یکسان باشند، بنابراین فرمول‌هایی برای بیان این پدیده ارائه

1. Beaudry and Geschneider
2. Gupta and Krishnamurthy
3. Oddo-Harkins Rule

۴. بر اساس قانون اودو-هارکینز، عناصری که عدد اتمی زوج دارند (مثل کربن)، فراوانی بیشتری از عناصر با عدد اتمی فرد دارند (مثل نیتروژن). مرجع: Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Oddo-Harkins_rule See also Oddo (1914) and Harkins(1917).

5. Binnemans

۳۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

می‌شود. اکسید پرازئودیمیم معمولاً بسته به شرایط شکل‌گیری، حاوی پرازئودیمیم^{۳+} و^{۴+} با نسبت تقریباً متغیر است. فرمول آن به صورت Pr_6O_{11} ارائه شده است. به طور مشابهی Tb_4O_7 یکی از اصلی‌ترین ترکیبات تجاری ترییم است که حاوی مقداری Tb^{+4} به همراه حالت پایدارتر آن، Tb^{+3} می‌باشد. پایدارترین حالت اکسیداسیون سرییم،^{۳+} است و اکسید آن به صورت Ce_2O_3 بیان می‌شود.

۱-۴-۲- پیکربندی الکترونی اسکاندیم و ایتیریم

پیکربندی الکترونی اسکاندیم را می‌توان به برای حالت‌های اکسیداسیون^{۳+} (رایج‌ترین)،^{۲+} و^{۱+} بیان کرد. بنابراین صورت $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ اکسید آن به صورت Sc_2O_3 بیان می‌شود. اسکاندیم همراه با چند عنصر لاتنانید دیگر کشف شده و شباهت زیادی به ایتیریم و عناصر نادر خاکی بیش از شباهت آن به آلومینیم یا تیتانیم دارد لذا یک عنصر نادر خاکی محسوب می‌شود (هاموند^۱، ۲۰۱۵). هرچند این عنصر شباهت زیادی به عناصر انتقالی فرومنیزین دارد اما در محیط‌های آبی، رفتاری مانند عناصر نادر خاکی انجام می‌دهد (مک‌لنن^۲، ۲۰۱۲).

پیکربندی الکترونی ایتیریم در حالت اکسیداسیون^{۳+} را می‌توان به صورت $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ بیان کرد و فرمول اکسیدی آن به صورت Y_2O_3 بیان می‌شود.

۱-۴-۳- انقباض عناصر گروه لاتنانید

در جدول تناوبی، عناصر گروه لاتنانید ایجاد یک پدیده ویژه بنام انقباض لاتنانید^۳ می‌کنند. این پدیده به معنی کاهش تدریجی و شعاع اتمی و شعاع یونی از عدد اتمی پایین‌تر به عدد اتمی بالاتر در سری لاتنانید است. بنابراین، لاتنانیم دارای بزرگترین شعاع اتمی و لوتیتیم دارای کوچکترین عدد اتمی است. در جدول ۱-۵، شعاع یونی لاتنانیدها ارائه شده است. اثر انقباض لاتنانید به وضوح در شکل ۱-۵ نمایان است.

در ردیف‌های جدول تناوبی، الکترون‌های لایه ظرفیت همیشه خود را به شکل ناقصی از بار هسته‌ای محافظت می‌کنند. این امر باعث افزایش بار هسته‌ای مؤثر از چپ به راست در یک ردیف از جدول تناوبی می‌شود. لاتنانیدها به دلیل محافظت ناقص از ظرفیت مدارهای f، انقباض شعاع اتمی و یونی را به خوبی نشان می‌دهند. از آن‌جا که در این مجموعه ۱۴ عنصر وجود دارد، این اثر از سایر سطرهای جدول تناوبی نمایان‌تر است. زیرا با توجه به

1. Hammond
2. McLennan
3. lanthanide contraction

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۳۵

محدودیت مدارهای 4f، اندازه یون‌های عناصر لانتانید توسط مدارهای 5p و 5s آن‌ها تعیین می‌شود (پلات، ۲۰۱۲).

انرژی اتصال یک الکترون به هسته، متناسب با جرم آن است، بنابراین الکترون‌های لانتانیدها با شدت بیشتری به هم متصل می‌شوند و اندازه یونی از آنچه در هنگام افزایش بار هسته‌ای و نفوذ مداری^۲ انتظار می‌رود، بیشتر کاهش می‌یابد (پلات، ۲۰۱۲).

با توجه به افزایش محدود مدار 4f، آن‌ها نمی‌توانند با مدارهای دیگر همپوشانی داشته باشند. این بدان معنی است که پیوند کووالانسی برای لانتانیدها در حالت اکسیداسیون طبیعی عملاً رخ نمی‌دهد و لانتانیدها با تعامل یونی / الکترواستاتیک پیوند ایجاد می‌کنند (پلات، ۲۰۱۲).

هم‌چنین به عنوان یک نتیجه از انقباض عناصر لانتانید، ایتیریم دارای شعاع یونی قابل مقایسه با عناصر نادر خاکی سنگین‌تر مثل هولمیم - اربیم است. اگر شعاع یونی مؤثر^۳ Y^{3+} برابر با 0.90 \AA ، ترسیم شود (شانون^۳ ۱۹۷۶)، بین عنصر ۶۷ (هولمیم) و ۶۸ (اربیم) قرار می‌گیرد. اسکاندیم با شعاع یونی مؤثر 0.745 \AA است؛ در خارج از سری لانتانید قرار می‌گیرد. همان‌طور که بیرونی‌ترین آرایش الکترونی ایتیریم شبیه عناصر نادر سنگین است، این عنصر نیز از نظر شیمیایی مانند عناصر نادر سنگین رفتار می‌کند. این ماده در طی فرآیندهای (ژئو)شیمیایی با عناصر نادر خاکی سنگین‌تر متمرکز می‌شود و جداسازی آن از عناصر نادر خاکی سنگین دشوار است. از طرف دیگر، اسکاندیم شعاع اتمی بسیار کوچکتری دارد و اندازه یونی سه ظرفیتی آن بسیار کوچکتر از اندازه یونی عناصر نادر خاکی سنگین است. بنابراین، اسکاندیم در ساختمان کانی‌های عناصر نادر خاکی قرار نمی‌گیرد و به طور کلی رفتار شیمیایی کاملاً متفاوتی با سایر عناصر نادر خاکی دارد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

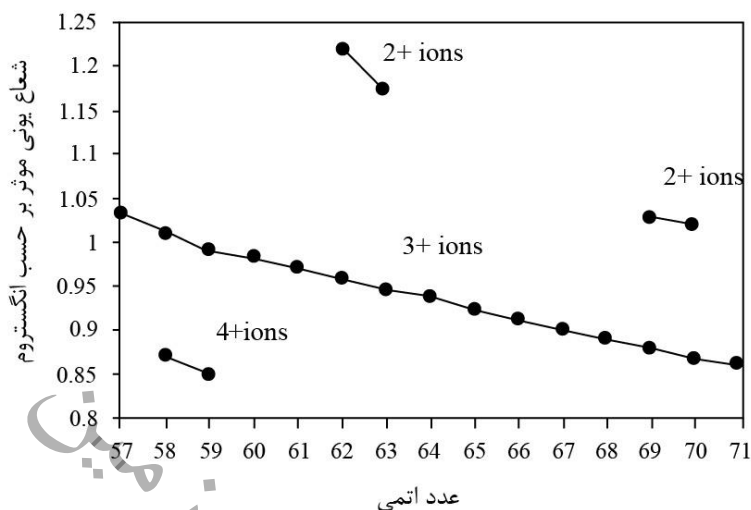
جدول ۱-۵- شعاع یونی لانتانیدها بر اساس کنوردیناسیون ۶ تایی (شانون، ۱۹۷۶). مقادیر جدول بر حسب انگستروم می‌باشند.

عدد اتمی عنصر	La ⁷⁷	Ce ⁷⁸	Pr ⁷⁹	Nd ⁸⁰	Pm ⁸¹	Sm ⁸²	Eu ⁸³	Gd ⁸⁴	Tb ⁸⁵	Dy ⁸⁶	Ho ⁸⁷	Er ⁸⁸	Tm ⁸⁹	Yb ⁹⁰	Lu ⁹¹
یون‌های ۳+						1.22	1.17						1.03	1.02	
یون‌های ۳+	1.032	1.01	0.99	0.983	0.97	0.958	0.947	0.938	0.923	0.912	0.901	0.890	0.880	0.868	0.861
یون‌های ۴+		0.87	0.85												

1. Platt

۲. نفوذ مداری اصطلاحی است که نزدیکی الکترون‌ها در یک مدار را با هسته نشان می‌دهد. اگر نفوذ مداری برای یک الکترون بیشتر باشد، محافظت کمتری را تجربه می‌کند و بنابراین بار هسته‌ای مؤثر بزرگتر است.

3. Shannon



شکل ۱-۵- توالی شعاع یونی موثر لانتانیدها. کاهش شعاع یونی از سمت چپ به راست را انقباض لانتانید می‌نامند. شعاع یونی بر اساس جدول ۱-۵ است.

در سسکی اکسید^۱ (لانتانید Ln_2O_3 , $Ln =$ عدد همسایگی شش است^۲ (شودا و کانگ^۳ ۲۰۰۴). با این حال، انقباض لانتانید برای سایر فلزات انتقالی در پایین‌ترین بخش جدول تناوبی نیز اثر دارد. انقباض لانتانید به اندازه‌های است که باعث شود عناصری که در ادامه سری انتقالی سوم هستند، اندازه‌هایی بسیار شبیه به ردیف دوم عناصر انتقالی داشته باشند. به همین دلیل، به عنوان مثال هافنیم (Hf^{72}) دارای شعاع یونی $+4$ بسیار شبیه شعاع یونی $+4$ زیرکونیم است، که منجر به رفتار مشابه این عناصر می‌شود. به همین ترتیب، عناصر Nb و Ta و عناصر Mo و W اندازه تقریباً یکسان دارند. روتنیم، رودیم و پالادیم اندازه‌های مشابه اوسمیم، ایریدیم و پلاتین دارند. آن‌ها همچنین دارای خواص شیمیایی مشابهی هستند و جداسازی آن‌ها از هم دشوار است. تأثیر انقباض لانتانید تا پلاتین قابل توجه است ($Z = 78$) و پس از آن به دلیل اثر جفت الکترون بی‌اثر^۵، قابل توجه نیست (دانش نامه بریتانیکا^۶، ۲۰۱۵). اثر جفت الکترون بی‌اثر در واقع ترجیح فلزات پس از واسطه^۷ را برای تشکیل یون‌هایی توصیف می‌کند که حالت اکسیداسیون آن‌ها ۲ یا کمتر از ظرفیت گروه است.

1. Sesquioxides:

۲. در علم شیمی اکسیدهای دارای سه اتم اکسیژن در برابر هر دو اتم عنصر دیگر را سسکی اکسید می‌نامند

3. Schweda and Kang

4. Atomic number

5. Inert Pair Effect

6. Encyclopedia Britannica

7. post-transition metals

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۳۷

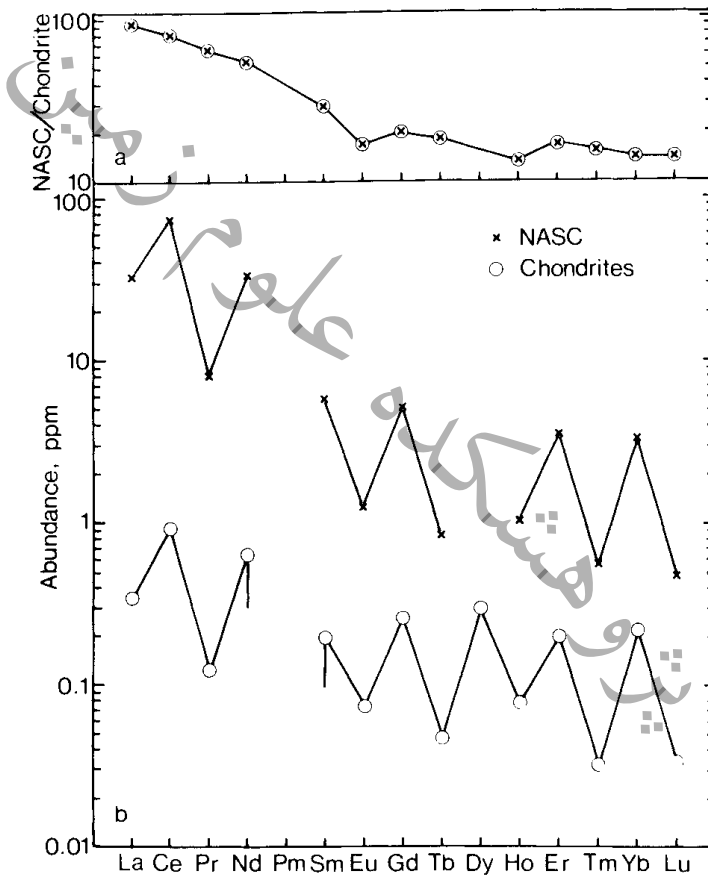
۱-۵- نمایش و ارائه

غلظت یا مقدار عناصر نادر خاکی را می‌توان به دو روش متداول دیگر (به غیر از جدول‌بندی ساده) به صورت گرافیکی ارائه نمود. هر دو روش شامل عادی‌سازی^۱ غلظت عنصر در نمونه نسبت به غلظت همان عنصر، در یک ماده مرجع انتخابی است. برای عادی‌سازی کافی است تا غلظت عنصر در نمونه را بر غلظت همان عنصر در ماده مرجع تقسیم نماییم. برای ارائه نمودار فراوانی عناصر، به صورت لگاریتم و عادی‌سازی شده در مقابل عدد اتمی (یا شعاع یونی) نمایش داده می‌شود.

جدول ۱-۶- فراوانی طبیعی (درصد اتمی) و نیمه عمر (سال) ایزوتوپ‌های REEs

	Abundance	$T_{1/2}$		Abundance	$T_{1/2}$
¹³⁸ La	0.089	1.05×10^{11}	¹⁵⁹ Tb	100	
¹³⁹ La	99.91		¹⁵⁶ Dy	0.052	2×10^{14}
¹³⁶ Ce	0.193		¹⁵⁸ Dy	0.090	
¹³⁸ Ce	0.250		¹⁶⁰ Dy	2.29	
¹⁴⁰ Ce	88.48		¹⁶¹ Dy	18.88	
¹⁴² Ce	11.07	$> 5 \times 10^{16}$	¹⁶² Dy	25.53	
¹⁴¹ Pr	100		¹⁶³ Dy	24.97	
¹⁴² Nd	27.17		¹⁶⁴ Dy	28.18	
¹⁴³ Nd	12.20		¹⁶⁵ Ho	100	
¹⁴⁴ Nd	23.79	2.1×10^{15}	¹⁶² Er	0.136	
¹⁴⁵ Nd	8.29		¹⁶⁴ Er	1.56	
¹⁴⁶ Nd	17.18		¹⁶⁶ Er	33.41	
¹⁴⁸ Nd	5.748		¹⁶⁷ Er	22.94	
¹⁵⁰ Nd	5.625		¹⁶⁸ Er	27.07	
¹⁴⁴ Sm	3.075		¹⁷⁰ Er	14.88	
¹⁴⁷ Sm	15.00	1.06×10^{11}	¹⁶⁹ Tm	100	
¹⁴⁸ Sm	11.24	8×10^{15}	¹⁶⁸ Yb	0.135	
¹⁴⁹ Sm	13.82	$> 1 \times 10^{16}$	¹⁷⁰ Yb	3.03	
¹⁵⁰ Sm	7.38		¹⁷¹ Yb	14.31	
¹⁵² Sm	26.74		¹⁷² Yb	21.82	
¹⁵⁴ Sm	22.75		¹⁷³ Yb	16.13	
¹⁵¹ Eu	47.82		¹⁷⁴ Yb	31.84	
¹⁵³ Eu	52.18		¹⁷⁶ Yb	12.73	
¹⁵² Gd	0.20	1.1×10^{14}	¹⁷⁵ Lu	97.41	
¹⁵⁴ Gd	2.15		¹⁷⁶ Lu	2.59	2.6×10^{10}
¹⁵⁵ Gd	14.73				
¹⁵⁶ Gd	20.47				
¹⁵⁷ Gd	15.68				
¹⁵⁸ Gd	24.87				
¹⁶⁰ Gd	21.90				

روش اول: عادی‌سازی نسبت به یک مرجع خارج از سیستم مورد بررسی ترکیب شهاب سنگ‌های کندریتی، یک سنگ رسوبی، یا نمونه میانه فرضی از پوسته زمین نمونه‌هایی از ترکیب مرجع برای عادی‌سازی هستند. رایج‌ترین روش، عادی‌سازی نسبت به ترکیب یک شهاب سنگ کندریتی است که نتیجه به صورت نمودار فراوانی (شکل ۶-۱) ارائه می‌شود که گاهی اوقات به عنوان نمودار ماسودا-کوریل از آن نام برده می‌شود زیرا ماسودا (۱۹۶۲) و کوریل و همکاران (۱۹۶۳) این روش را پیشنهاد کردند.



شکل ۱-۶-۱ (a) نمودار توزیع عناصر نادر خاکی شیل آمریکای شمالی (به اختصار NASC) عادی‌سازی شده بر اساس ترکیب کندریت، (b) نمودار فراوانی عناصر شیل آمریکای شمالی (هاسکین و همکاران، ۱۹۶۸) و کندریت معمولی بدون عادی‌سازی (واکیتا و همکاران، ۱۹۷۱).

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۳۹

مزایای روش این است که: ۱) تفاوت فراوانی بین REEs با عدد اتمی فرد و زوج حذف می‌شود و ۲) فقط میزان فراوانی عناصر مختلف نادر خاکی نمونه نمایش داده می‌شود زیرا در نظر گرفته می‌شود که هیچ تفریقی بین REE سنگین و سبک در کندریت‌ها وجود نداشته است. برای تشخیص و ارائه فراوانی یک عنصر نادر خاکی از دیگری، می‌توان آنها را به شکل نسبت عناصر عادی‌سازی شده با کندریت بیان نمود (به عنوان مثال $(La/Lu)_{cn}$). در این روش در صورتی که، فراوانی عناصر نادر خاکی به صورت یک خط تقریباً مستقیم (بدون شیب منفی یا مثبت) باشد، نسبت $(La/Lu)_{cn}$ برابر یک می‌باشد. در غیر این صورت (نسبت با مقادیر بزرگتر یا کوچکتر از یک) این نسبت به عنوان مقیاسی از شیب کلی نقاط عادی‌سازی شده بوده و میزان تفریق LREE از HREE را نشان خواهد داد. نسبت‌های $(La/Sm)_{cn}$ و $(Gd/Lu)_{cn}$ اطلاعات قابل مقایسه‌ای را به ترتیب برای فراوانی LREE و HREE می‌دهند. این نسبت‌ها و نسبت‌های مشابه، برای نمایش ماهیت، نمودارهای فراوانی REE عادی‌سازی شده با کندریت مفیدند، اما باید مراقب استفاده از آنها بود. برای مثال نسبت $(La/Lu)_{cn}$ برخی پریدوتیت‌ها و دونیت‌ها نزدیک به ۱ است، اما این مقدار هیچ نشانه‌ای از ماهیت تقعر قابل توجه در برخی نمودارهای (عادی‌سازی شده با کندریت) آنها را نشان نمی‌دهد.

موقعیت ترسیم شده برخی عناصر (برای نمونه Eu) گاهی اوقات از روند خطی دیگر REEs ها، در نمودار فراوانی عادی‌سازی شده بر اساس کندریت فاصله (بالا آمدگی یا فرورفتگی) دارد که با نام آنومالی مثبت یا منفی (مثلاً یوروپیم) خوانده می‌شود و در صورتی که Eu_{cn} بزرگتر از Gd_{cn} و Sm_{cn} باشد، "آنومالی مثبت" و برعکس آن را "آنومالی منفی" می‌نامند. میزان آنومالی توسط نسبت $[Eu]/[Eu^*]$ تعریف می‌شود که در آن $[Eu]$ غلظت یوروپیم و $[Eu^*]$ مقداری است که از درونبایی خط مستقیم از محل نقاط Gd و Sm بر روی نمودار فراوانی به دست می‌آید. آنومالی‌های مشابه، گاهی برای عناصر نادر خاکی دیگر (به‌ویژه Ce) ثبت شده‌اند.

در مطالعات ژئوشیمی عناصر نادر خاکی شوربختانه، ترکیب‌های مرجع متعددی توسط دانشمندان ارائه شده است و شوربختانه پذیرش عمومی تنها برای یک مجموعه توافق شده به عنوان ترکیب مرجع (مثلاً کندریت) وجود ندارد (جدول ۱، ۵)، اگرچه از برخی مراجع بسیار بیشتر استفاده شده است. مجموعه‌هایی که توسط واکیتا و همکاران (۱۹۷۱) ارائه شده‌اند و میانگین ۹ کندریت ارائه شده توسط هاسکین و همکاران (۱۹۶۸) بسیار رایج و شبیه یکدیگر هستند. در سال‌های اخیر، ترکیب ارائه شده توسط بوینتون (۱۹۷۴) و سان و مکدونک^۱

۴۰ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

(۱۹۸۹) کاربرد بیشتری داشته‌اند. هر مجموعه جدید «توصیه شده» به عنوان مقادیر عادی سازی (مانند موارد پیشنهادی توسط بوینتون، ۱۹۷۴) باید در سطح بین المللی مورد توافق قرار گیرد.

جدول ۱-۷- فراوانی عناصر نادر خاکی در شهاب سنگ‌های کندریتی و شیل‌های آمریکای شمالی. منابع داده‌های مرجع: (a) واکیتا و زلمر^۱ چاپ شده در واکیتا و همکاران (۱۹۷۱)، (b) هاسکین^۲ و همکاران (۱۹۶۸)، (c) ماسودا^۳ و همکاران (۱۹۷۳)، (d) ناکامورا^۴ و همکاران (۱۹۷۴)، (e) ایونس^۵ و همکاران (۱۹۶۸).

	Composite of 12 chondrites ^a	Composite of 9 chondrites ^b	Leedy chondrite ^c	Average of 10 chondrites ^d	Average of C1 chondrites ^e	NASC ^b
La	0.34	0.330	0.378	0.329	0.2446	32
Ce	0.91	0.88	0.976	0.865	0.6379	73
Pr	0.121	0.112	—	—	0.09637	7.9
Nd	0.64	0.60	0.716	0.630	0.4738	33
Sm	0.195	0.181	0.280	0.203	0.1540	5.7
Eu	0.073	0.069	0.0866	0.0770	0.05802	1.24
Gd	0.26	0.249	0.311	0.276	0.2043	5.2
Tb	0.047	0.047	—	—	0.03745	0.85
Dy	0.30	—	0.390	0.343	0.2541	—
Ho	0.078	0.070	—	—	0.05670	1.04
Er	0.20	0.200	0.255	0.225	0.1660	3.4
Tm	0.032	0.030	—	—	0.02561	0.50
Yb	0.22	0.200	0.249	0.220	0.1651	3.1
Lu	0.034	0.034	0.0387	0.0339	0.02539	0.48

روش دوم: عادی سازی با استفاده از مرجعی که بخشی از سیستم مورد بررسی است. در این روش ماده مرجع، می‌تواند یک سنگ یا کانی خاص باشد. به عنوان مثال، غلظت عناصر نادر خاکی در کانی را می‌توان با غلظت عناصر مشابه در سنگی که از آنها تشکیل شده

1. Wakita and Zellmar
2. Haskin
3. Masuda
4. Nakamura
5. Evensen

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی ۴۱/

است، عادی‌سازی کرد. این روش می‌تواند مقادیری که کانی‌های مختلف REE را از یکدیگر جدا می‌کنند را به وضوح نشان دهد. یک مثال در شکل ۵-۱ آورده شده است که می‌توان با نمودار عادی‌سازی شده با کندریت در شکل ۵-۱، مقایسه کرد. توجه کنید که از شعاع یونی به عنوان یک پارامتر در هر دو روش نباید استفاده کرد زیرا شعاع هر یون تابعی از عدد همپایگی و بار یونی است، اولی از یک کانی به کانی دیگر و دومی برای برخی یون‌های REE که در بیش از یک حالت در یک سیستم سنگی وجود دارند. متفاوت است.

۱-۶- رادیواکتیویته و ایزوتوپ‌ها

در بین عناصر نادر خاکی، تنها یک عنصر رادیواکتیو است که ایزوتوپ پایدار ندارد. دیگر عناصر این گروه دارای ایزوتوپ‌های پایدار هستند. اگرچه، ایزوتوپ‌های چندین عنصر، از پایداری محدودی برخوردار هستند که با توجه به نیمه عمر بسیار طولانی پایدار در نظر گرفته می‌شوند. عنصر پرومتیم (Pm) عنصر رادیواکتیو بدون ایزوتوپ پایدار است که به صورت عنصر آزاد (چه به عنوان یک فلز و چه به صورت ترکیب) در زمین وجود ندارد. این ماده به دلیل کاربردهای عملی، به صورت مصنوعی در راکتورهای هسته‌ای تولید می‌شود.

لانتانیم (La) در طبیعت، دارای یک ایزوتوپ پایدار (^{139}La) و یک ایزوتوپ رادیواکتیو (^{138}La) است. ایزوتوپ پایدار ^{139}La فراوان‌ترین ایزوتوپ لانتانیم (۹۹/۹۱ درصد) در طبیعت است. برای این عنصر در مجموع ۳۸ رادیوایزوتوپ یافت شده است. پایدارترین آن‌ها ^{138}La با نیمه عمر $10^9 \times 10^2$ سال، ^{137}La با نیمه عمر ۶۰,۰۰۰ سال و ^{140}La با نیمه عمر ۱/۶۷۸۱ روز است. بقیه ایزوتوپ‌های رادیواکتیو لانتانیم نیمه عمر کمتر از یک روز (اغلب با نیمه عمر کمتر از ۱ دقیقه) دارند (جدول ۱-۸).

جدول ۱-۸- ایزوتوپ‌های لانتانیم

ایزوتوپ	جرم اتمی (u)	فراوانی (%)
^{138}La	137.907107	0.090
^{139}La	138.906348	99.910

سرمیم (^{140}Ce) به طور طبیعی دارای ۴ ایزوتوپ شامل: ^{142}Ce ، ^{140}Ce ، ^{138}Ce ، ^{136}Ce است که فراوان‌ترین آن‌ها ^{140}Ce (با فراوانی طبیعی ۸۸/۴۸ درصد) است. ایزوتوپ‌های دیگر سرمیم شامل ^{135}Ce ، ^{137}Ce ، ^{139}Ce ، ^{141}Ce و ^{143}Ce با نیمه عمر متفاوت از ۱۰۰ نانو ثانیه تا حدود ۱۳۷/۶ روز رادیواکتیو هستند (جدول ۱-۹).

جدول ۱-۹ ایزوتوپهای سرییم

ایزوتوپ	جرم اتمی (u)	فراوانی (%)
^{136}Ce	۱۳۵/۹۰۷۱۴۴	۰/۱۸۵
^{138}Ce	۱۳۷/۹۰۵۹۸۶	۰/۲۵۱
^{140}Ce	۱۳۹/۹۰۵۴۳۴	۸۸/۴۵۰
^{142}Ce	۱۴۱/۹۰۹۲۴۰	۱۱/۱۱۴

پرازئودیمیم به طور طبیعی تنها یک ایزوتوپ پایدار (^{141}Pr) دارد. سی و هشت رادیوایزوتوپ آن شناخته شده است، که ^{143}Pr با نیمه عمر ۱۳,۵۷ روز و ^{142}Pr با نیمه عمر ۱۹,۱۲ ساعت پایدارترین آنها هستند. تمام ایزوتوپهای دیگر دارای نیمه عمر کوتاه‌تر از ۶ ساعت و برای بسیاری کوتاه‌تر از ۳۳ ثانیه هستند.

نئودیمیم در طبیعت دارای ۵ ایزوتوپ پایدار ^{142}Nd ، ^{143}Nd ، ^{145}Nd ، ^{146}Nd و ^{148}Nd است از این میان، ^{142}Nd فراوان‌ترین (با فراوانی طبیعی ۲۷/۲ درصد) است. سی و سه رادیوایزوتوپ نئودیمیم شناخته شده است که پایدارترین آن‌ها ^{144}Nd (نیمه عمر $1.0^{15} \times 2,29$ سال) و ^{150}Nd (نیمه عمر $1.0^{18} \times 7$ سال) هستند. ایزوتوپهای رادیواکتیو باقیمانده دارای نیمه عمر کمتر از ۱۱ روز هستند (جدول ۱-۱۰).

جدول ۱-۱۰ ایزوتوپهای نئودیمیم

ایزوتوپ	جرم اتمی (u)	فراوانی (%)
^{142}Nd	141.907719	27.2
^{143}Nd	142.909810	12.2
^{144}Nd	143.910083	23.8
^{145}Nd	144.912569	8.3
^{146}Nd	145.913112	17.2
^{148}Nd	147.916889	5.7
^{150}Nd	149.92088	5.6

پرومتیم تنها لاتانیدی است که هیچ ایزوتوپ پایدار یا حتی با نیمه عمر طولانی ندارد. پرومتیم، مانند سایر عناصر با عدد اتمی فرد $Z^{\text{odd}} \geq 9$ ، باید دارای یک یا دو ایزوتوپ پایدار نسبت به واپاشی بتا^۱ باشد (قبلاً به عنوان ایزوتوپهای بتا-پایدار^۲ نامیده می‌شدند). این دو ایزوتوپ

1. beta decay
2. beta-stable isotopes

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۴۳

پرومتیم با اعداد اتمی فرد، باید دارای یک مقدار متوسط M^{odd} بین M^{odd} های مربوط به ایزوتوپ‌های بتا-پایدار نئودیمیم و ساماریم باشند. با این حال، بررسی ایزوتوپ‌های بتا-پایدار نئودیمیم و ساماریم نشان می‌دهد که اعداد اتمی پیاپی آن‌ها (^{149}Sm ، ^{147}Sm ، ^{145}Nd ، ^{143}Nd) موجب باقی نماندن امکانی (یا عدد اتمی خالی) برای ظهور ایزوتوپ‌های بتا-پایدار Pm می‌شود. در نتیجه ^{145}Pm و ^{147}Pm ایزوتوپ‌های بتا-پایدار نیستند. به این صورت که ^{145}Pm با واپاشی جذب الکترون به ^{145}Nd و ^{147}Pm توسط واپاشی بتا به ^{147}Sm تبدیل می‌شوند. رادیواکتیویته عنصر مصنوعی تشنیتیم^۲ (غیر REE) را می‌توان با روشی مشابه توضیح داد. توضیحی که در بالا آورده شد قوانین ایزوبار ماتوخ^۳ نیز نامیده می‌شود^۴ (ماتوخ، ۱۹۳۴).

عنصر پرومتیم (Pm^{61}) دارای ۲۸ رادیو ایزوتوپ است. در میان آن‌ها دو ایزوتوپ ^{145}Pm (با وزن اتمی ۱۴۴/۹۱۲۷ و نیمه عمر ۱۷/۷ سال) و ^{147}Pm (با وزن اتمی ۱۴۶/۹۱۵۱ و نیمه عمر ۲/۶۲۳ سال) به نسبت پایدار هستند (ویزر و برگلوند^۵، ۲۰۰۶). با توجه به نیمه عمر به نسبت کوتاه این دو ایزوتوپ، پرومتیم در طبیعت وجود ندارد و فقط می‌توان آن را به طور مصنوعی تولید نمود. بیشتر ایزوتوپ‌های دیگر پرومتیم نیمه عمر کمتر از ثانیه دارند. کوتاه‌ترین نیمه عمر مربوط به ^{163}Pm است که تقریباً ۲۰۰ میلی ثانیه است. رادیوایزوتوپ‌های پرومتیم محصولات فروپاشی اولیه، ایزوتوپ‌های نئودیمیم و ساماریم هستند. ایزوتوپ پرومتیم ۱۴۶ در اثر واپاشی به نئودیمیم (^{146}Nd) و ^{146}Sm تبدیل می‌شود. ایزوتوپ‌های سبک‌تر عموماً از طریق واپاشی پوزیترون^۶ و گرفتن الکترون به نئودیمیم تبدیل می‌شوند، و ایزوتوپ‌های سنگین‌تر از طریق فروپاشی بتا به ساماریم تبدیل می‌شوند. دو ایزوتوپ ^{130}Pm و ^{131}Pm استثناء هستند که از طریق انتشار پوزیترون به Pr (به ترتیب ^{129}Pr و ^{130}Pr) تبدیل می‌شوند. ایزوتوپ ^{132}Pm از طریق انتشار پوزیترون به ^{132}Nd و ^{131}Pr فروپاشی می‌کند، اگرچه بیشتر منجر به تشکیل ^{132}Nd می‌شود (الیویرا^۷، ۲۰۱۱).

ساماریم دارای هفت ایزوتوپ شامل: ^{144}Sm ، ^{147}Sm ، ^{148}Sm ، ^{149}Sm ، ^{150}Sm ، ^{152}Sm و ^{154}Sm است. از این تعداد، چهار ایزوتوپ پایدار (^{144}Sm ، ^{150}Sm ، ^{152}Sm و ^{154}Sm) و سه ایزوتوپ رادیواکتیو با نیمه عمر بسیار طولانی (^{147}Sm ، ^{148}Sm و ^{149}Sm)، با نیمه عمر بزرگتر از 10^{11} سال) هستند (جدول ۹-۱).

1. odd atomic numbers
2. technetium
3. Mattauch Isobar Rule
4. ایزوبار در اینجا به اتم‌های (نوکلیدهای) عناصر شیمیایی مختلفی اشاره دارد که تعداد هسته‌های یکسانی دارند (ذرات موجود در هسته، یعنی پروتون یا نوترون). به همین ترتیب، ایزوبارها در عدد اتمی (یا تعداد پروتون‌ها) متفاوت هستند، اما عدد جرمی یکسانی دارند.
5. Wieser and Berglund
6. positron
7. Oliveira

جدول ۱-۱-۱۱- ایزوتوپهای ساماریوم

ایزوتوپ	جرم اتمی (u)	فراوانی (%)
¹⁴⁴ Sm	143.911995	3.07
¹⁴⁷ Sm	146.914893	14.99
¹⁴⁸ Sm	147.914818	11.24
¹⁴⁹ Sm	148.917180	13.82
¹⁵⁰ Sm	149.917271	7.38
¹⁵² Sm	151.919728	26.75
¹⁵⁴ Sm	153.922205	22.72

یوروپیم دارای دو ایزوتوپ ¹⁵¹Eu با جرم اتمی ۱۵۰/۹۱۹۸۴۶ و ¹⁵³Eu با جرم اتمی ۱۵۲/۹۲۱۲۲۶ است. ایزوتوپ ¹⁵³Eu پایدار است، در حالی که دیگر ایزوتوپ‌هایی که اخیراً پیدا شده‌اند؛ با نیمه عمر بسیار طولانی ($10^{18} \times 4/62$ سال) ناپایدارند (کاسلی و همکاران، ۲۰۱۴). گادولینیم طبیعی از شش ایزوتوپ پایدار (¹⁵⁴Gd، ¹⁵⁵Gd، ¹⁵⁶Gd، ¹⁵⁷Gd، ¹⁵⁸Gd و ¹⁶⁰Gd) و یک رادیوایزوتوپ (¹⁵²Gd) با نیمه عمر 10^{12} سال تشکیل شده است (جدول ۱-۱۲).

جدول ۱-۱۲-۱- ایزوتوپهای گادولینیم

ایزوتوپ	جرم اتمی (u)	فراوانی (%)
¹⁵² Gd	151.919788	0.20
¹⁵⁴ Gd	153.920862	2.18
¹⁵⁵ Gd	154.922619	14.80
¹⁵⁶ Gd	155.922120	20.47
¹⁵⁷ Gd	156.923957	15.65
¹⁵⁸ Gd	157.924101	24.84
¹⁶⁰ Gd	159.927051	21.86

ترمیم طبیعی دارای یک ایزوتوپ پایدار ¹⁵⁹Tb با جرم اتمی ۱۵۸،۹۲۵۳۴۳ است. برای ترمیم ۳۶ رادیو ایزوتوپ مشخص شده است. پایدارترین آن‌ها ¹⁵⁸Tb (با نیمه عمر ۱۸۰ سال)، ¹⁵⁷Tb (با نیمه عمر ۷۱ سال) و ¹⁶⁰Tb (با نیمه عمر ۷۲،۳ روز) هستند. بقیه رادیوایزوتوپ‌های ترمیم نیمه عمر کوتاه تر از ۷ روز دارند.

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۴۵

دیسپروسیم دارای هفت ایزوتوپ پایدار است. این عنصر دارای ۲۹ رادیو ایزوتوپ است که پایدارترین آنها ^{154}Dy (با نیمه عمر ۳ میلیون سال)، ^{159}Dy (با نیمه عمر ۱۴۴/۴ روز) و ^{166}Dy (با نیمه عمر ۸۱٫۶ ساعت) هستند. تمام ایزوتوپ‌های رادیواکتیو دیگر، نیمه عمر کمتر از ۱۰ ساعت دارند (جدول ۱-۱۳).

جدول ۱-۱۳ ایزوتوپ‌های پایدار دیسپروسیم

ایزوتوپ	جرم اتمی (u)	فراوانی (%)
Dy ۱۵۶	۱۵۵/۹۲۴۲۷۸	۰/۰۶
Dy ۱۵۸	۱۵۷/۹۲۴۴۰۵	۰/۱۰
Dy ۱۶۰	۱۵۹/۹۲۵۱۹۴	۲/۳۴
Dy ۱۶۱	۱۶۰/۹۲۶۹۳۰	۱۸/۹۱
Dy ۱۶۲	۱۶۱/۹۲۶۷۹۵	۲۵/۵۱
Dy ۱۶۳	۱۶۲/۹۲۸۷۲۸	۲۴/۹۰
Dy ۱۶۴	۱۶۳/۹۲۹۱۷۱	۲۸/۱۸

هولمیم در طبیعت دارای یک ایزوتوپ پایدار ^{165}Ho با جرم اتمی ۱۶۴/۹۳۰۳۱۹ است. این عنصر دارای ۳۶ رادیوایزوتوپ است که پایدارترین آن‌ها ^{163}Ho (با نیمه عمر ۴۵۷۰ سال) است. تمام رادیوایزوتوپ‌های دیگر، نیمه عمر کوتاه‌تر از ۱/۲ روز دارند.

اربیم در طبیعت دارای شش ایزوتوپ است. هر چند به طور آزمایشگاهی ۳۰ رادیوایزوتوپ از این عنصر شناخته شده که پایدارترین آن‌ها ^{169}Er با نیمه عمر ۹/۴ روز است. رادیوایزوتوپ‌های دیگر اربیم نیمه عمر کوتاه‌تر از ۵۰ ساعت (بیشتر نیمه عمر کوتاه‌تر از ۴ دقیقه) دارند (جدول ۱-۱۴).

جدول ۱-۱۴ ایزوتوپ‌های پایدار اربیم

ایزوتوپ	جرم اتمی (u)	فراوانی (%)
^{162}Er	۱۶۱/۹۲۸۷۷۵	۰/۱۴
^{164}Er	۱۶۳/۹۲۹۱۹۷	۱/۶۱
^{166}Er	۱۶۵/۹۳۰۲۹۰	۳۳/۶۱
^{167}Er	۱۶۶/۹۳۲۰۴۵	۲۲/۹۳
^{168}Er	۱۶۷/۹۳۲۳۶۸	۲۶/۷۸
^{169}Er	۱۶۹/۹۳۵۴۶۰	۱۴/۹۳

۴۶ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

تولیم در طبیعت یک ایزوتوپ پایدار ^{169}Tm با جرم اتمی ۱۶۸,۹۳۴۲۱۱ دارد. برای تولیم ۳۴ رادیو ایزوتوپ شناسایی شده است. پایدارترین آن‌ها ^{171}Tm (با نیمه عمر ۱,۹۲ سال)، ^{170}Tm (با نیمه عمر ۱۲۸,۶ روز)، ^{168}Tm (با نیمه عمر ۹۳,۱ روز) و ^{167}Tm (با نیمه عمر ۹,۲۵ روز) هستند. تمام ایزوتوپ‌های رادیواکتیو دیگر، دارای نیمه عمر کمتر از ۶۴ ساعت (بیشتر کمتر از ۲ دقیقه) دارند. ایتربیم دارای ۷ ایزوتوپ پایدار و ۲۷ رادیوایزوتوپ شناخته شده است. پایدارترین آن‌ها ^{169}Yb (با نیمه عمر ۳۲,۰۲۶ روز)، ^{1۷۵}Yb (با نیمه عمر ۴,۱۸۵ روز) و ^{166}Yb (با نیمه عمر ۵۶,۷ ساعت) هستند. بقیه ایزوتوپ‌های رادیواکتیو ایتربیم نیمه عمر کوتاهتری دارند. در طبیعت لوتتیم از دو ایزوتوپ ^{175}Lu و ^{176}Lu تشکیل شده است (جدول‌های ۳-۱۱ و ۳-۱۲) که حالت دوم رادیواکتیو است، اما دارای نیمه عمر بسیار طولانی $10^{10} * ۳/۷۸$ سال است. در کل ۳۴ رادیوایزوتوپ لوتتیم شناسایی شده‌اند که علاوه بر ^{176}Lu ، پایدارترین آن‌ها ^{174}Lu (با نیمه عمر ۳,۳۱ سال) و ^{173}Lu (با نیمه عمر ۱,۳۷ سال) هستند. تمام ایزوتوپ‌های رادیواکتیو باقیمانده دارای نیمه عمر کمتر از ۹ روز هستند. توضیح این که نیمه عمر بسیاری از آن‌ها حتی کمتر از نیم ساعت است.

۱-۷ - رفتار شیمیایی

عناصر نادر خاکی الکتروپوزیو قوی هستند و ترکیبات یونی را تشکیل می‌دهند. بنابراین از نظر کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی اکسیدها، هالیدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و سیلیکات‌ها، بورات‌ها یا ارسنات‌ها را تشکیل می‌دهند، اما به صورت سولفید یافت نمی‌شوند (هندرسون^۱، ۱۹۹۶). حالت اکسیداسیون آن‌ها در جدول ۳-۲ آورده شده است.

۱-۷-۱ - اکسیداسیون

تمام فلزات نادر خاکی در معرض هوا و در دمای اتاق، با شدت و سرعت متفاوت اکسید می‌شوند. REE‌های سبک (به ویژه یوروپیم، لانتانیم و نتودیمیم) خیلی سریع تیره می‌شوند. در هوای مرطوب و در دماهای بالا، اکسیداسیون حتی با سرعت بیشتری پیش می‌رود. وقتی رطوبت نسبی از ۱ به ۷۵ درصد افزایش یابد، میزان اکسیداسیون تا ده برابر افزایش می‌یابد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). ساختار اکسیدهای نادر خاکی نیز یکسان نیست، به این معنا که در برخی از آن‌ها در تماس با لکه‌های بخار آب، پوششی از اکسید روی سطح فلز تشکیل می‌شود، اما برخی دیگر، یک لایه محکم و با دوام ایجاد می‌کنند که از اکسیداسیون بیشتر جلوگیری می‌کند. اکسیدهای نادر خاکی دارای انرژی آزاد منفی بسیار زیاد (منفی‌ترین انرژی آزاد در کل جدول تناوبی) هستند، در نتیجه، اکسیدهای آنها از پایدارترین اکسیدهای عناصر در جدول تناوبی به شمار می‌آیند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۱-۷-۲- نیتريد

عناصر نادر خاکی هم‌چنين وابستگی شدیدی به نیتروژن دارند. مونونیتريدهای عناصر نادر بسیار پایدارند و از نظر پایداری با تیتانیوم یا زیرکونیم قابل مقایسه هستند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). با این وجود واکنش با نیتروژن کند است و برای پیشبرد واکنش با سرعت قابل توجه، به درجه حرارت بالا نیاز است. نیتريد‌ها هم‌چنين یک لایه پایدار بر روی سطح تشکیل می‌دهند و هرگونه نیتريد شدن بیشتر، را مسدود می‌کند. ایجاد محلول‌های جامد با نیتروژن نیز ممکن است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۱-۷-۳- هیدرید

فلزات نادر خاکی به آسانی در دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، هیدریدها را تشکیل می‌دهند. بسیاری از آن‌ها به نسبت آسان تجزیه و گاززدایی^۱ می‌کنند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۱-۷-۴- دی کربید و سسکی کربید

تمام عناصر نادر به راحتی با کربن ترکیب و دی کربیدها را تشکیل می‌دهند. $(REEC_2)$ تعداد زیادی از آن‌ها (La-Sm) و (Gd-Ho) نیز قابلیت تشکیل سسکی کربیدها^۲ (REE_2C_3) را دارند. محلول جامد کربن نیز در عناصر نادر خاکی نیز به راحتی ایجاد می‌شوند. هم‌چنين کربیدهای عناصر نادر خاکی، ظرفیت تشکیل محلول‌های جامد با نیتروژن و اکسیژن را دارند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۱-۷-۵- سیلیسید

تمام عناصر نادر خاکی در ترکیب با سیلیسیم، سیلیسید و محلول‌های جامد تشکیل می‌دهند. سیلیسیدها به طور کلی، دی سیلیسید ($REESi_2$) هستند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۱-۷-۶- واکنش با فلزات نسوز

نیوبیم، مولیبدنیم، تانتال^۳ و تنگستن فلزات نسوز^۴ هستند و در برابر حمله فلزات نادر خاکی مایع مقاومت نشان می‌دهند. در نوشتار این فلزها معمولاً بر اساس کاهش حلالیت در فلزات نادر مایع (در درجه حرارت‌های بالا) ذکر می‌شوند. تنگستن دارای کم‌ترین حلالیت است. با این حال، تنگستن شکننده است و دارای خواص مکانیکی ضعیفی در مقایسه با تانتال است که از نظر حلالیت در مرحله بعد از تنگستن قرار می‌گیرد. از ظروف تانتال در تصفیه فلزات نادر مایع استفاده می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

1. decompose and degas
2. sesquicarbides
3. Tantalum
4. refractory metals

۱-۷-۷- واکنش با اسید و باز

عناصر نادر خاکی به آسانی در اسیدهای رقیق معدنی حل می‌شوند. اسید سولفوریک غلیظ اثر کمی بر فلزات عناصر کمیاب دارد. این فلزات در برابر HF مقاوم هستند، زیرا یک لایه نازک از $REEF_3$ بر روی فلز تشکیل و از انحلال آن جلوگیری می‌کند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۱-۷-۸- واکنش با آب

واکنش عناصر نادر خاکی با آب، بسته به نوع فلز متفاوت است. واکنش LREEs با آب در دمای اتاق، آهسته و در دماهای بالاتر، تندتر است. واکنش HREEs با آب بسیار آهسته است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). در سیستم‌های آبی، عناصر نادر خاکی سه ظرفیتی، معمولاً ویژگی یونی قوی را نشان می‌دهند.

Ce (IV) تنها گونه عناصر نادر خاکی چهار ظرفیتی است که در محلول‌های آبی و در مواد جامد پایدار است. عناصر نادر خاکی سه ظرفیتی نمک‌هایی را با تعداد زیادی آنیون تشکیل می‌دهند. در حلالیت چنین نمک‌هایی تنوع گسترده‌ای وجود دارد. عناصر نادر خاکی حاوی یون‌هایی مانند CO_3^{2-} یا $C_2O_4^{2-}$ هستند که از نظر حرارتی ناپایدارند و هنگام گرم شدن اول به مشتق بازی، و در نهایت به اکسید تبدیل می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). کلریدها، برمیدها، نیترات‌ها، برمات‌ها و نمک‌های پرکلرات عناصر نادر خاکی، همه در آب محلول هستند و در هنگام تبلور در نتیجه تخییر، به شکل نمک‌های کریستالی هیدراته در می‌آیند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). لومینسانس انتشار نور از یک توده که می‌تواند ناشی از گرما باشد (به عنوان مثال هنگامی که آهن تا دمای بالا گرم شود دارای درخشندگی به رنگ قرمز و زرد می‌شود) اینکاندسانس نامیده می‌شود. لومینسانس انتشار نور توسط ماده بدون گرمایش یا اشعه توده‌ی سرد است. لومینسانس لانتانیدها در دامنه طیفی از ماوراء بنفش (UV) تا نزدیک مادون قرمز (NIR) (طول موج ۰/۷۵ تا ۱/۴ میکرومتر) است که در شکل ۱-۶ نمایش داده شده است.

بسیاری از یون‌های لانتانید دارای ویژگی طیفی منحصر به فرد در دامنه مرئی طیف الکترومغناطیسی هستند، که منجر به داشتن رنگ‌های درخشان و قابل تشخیص می‌گردد (آندرس و چاوین^۲، ۲۰۱۲). بسیاری از کاربردهای مبتنی بر این ویژگی برای بازتولید^۳ رنگ و درخشندگی است که فسفرها و LED در میان آن‌ها قرار دارند. یکی دیگر از کاربردهای مورد مطالعه، تبدیل انرژی است. یون لانتانیدها یکی از انواع انرژی تحریک شده (UV یا IR)

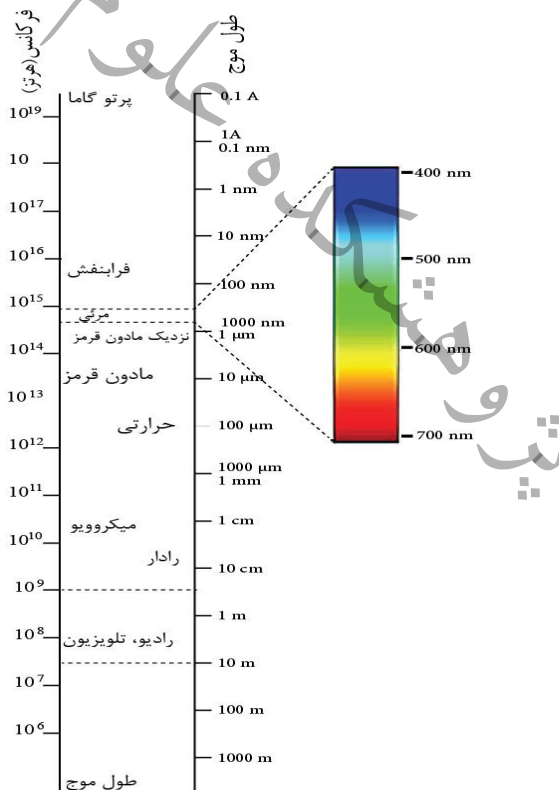
1. incandescence
2. Andres and Chauvin
3. reproduction

فصل اول: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۴۹

را به انرژی قابل مشاهده تبدیل می‌کند که به راحتی توسط یک وسیله حساس نوری (به عنوان مثال سلول خورشیدی) جذب می‌شود (آندرس و چاوین، ۲۰۱۲).

با توجه به میزان لومینسانس، یوروییم و تربیم بیشترین لاتانیدهای مورد استفاده برای انتشار نور قرمز و سبز (تربیم) هستند. همچنین این عناصر در صنایع تولید رنگ (جایی که رنگ‌ها از ترکیب رنگ قرمز، سبز و آبی تولید می‌شوند) کاربرد دارند. لومینسانس دیسپروسیم به رنگ زرد و ساماریوم به رنگ نارنجی جالب توجه است اما میزان انتشار آن‌ها ضعیف‌تر از انتشار یوروییم و تربیم است. تولید (قرمز، آبی، طیف نزدیک مادون قرمز) و پرازئودیمیم سایر عناصر نادر خاکی با خاصیت لومینسانس هستند، که هنوز به طور کامل مورد بررسی قرار نگرفته‌اند (آندرس و چاوین، ۲۰۱۲).

در طیف نزدیک مادون قرمز، بهترین لاتانیدها ایتربیم، اربیم و نئودیمیم هستند. هر چند هولمیم کمتر مورد بررسی قرار گرفته است، اما طیف‌هایی با اوج قرمز و اوج مادون قرمز منتشر می‌نماید. در نهایت، یورویوم دو ظرفیتی، در رنگ آبی طیف مرئی لومینسانس را نشان می‌دهد (آندرس و چاوین، ۲۰۱۲). رنگ‌های انتشار و شدت آن‌ها در جدول ۱-۱۵ خلاصه شده است.



شکل ۱-۷- محدوده فرکانس و طول موج.

جدول ۱-۱۵- فهرست خاصیت و شدت انتشار نور مرئی یون‌های لانتانید (آندرس و چاوین، ۲۰۱۲).

یون لانتانید سه ظرفیتی	رنگ لومینانس مرئی	شدت انتشار
Eu	قرمز - نارنجی	قوی
Tb	سبز	قوی
Dy	زرد	متوسط
Sm	نارنجی - قرمز	متوسط
Pr	قرمز	ضعیف
Er	سبز	ضعیف
Ho	قرمز	ضعیف
Tm	آبی	ضعیف

۱-۸- ویژگی‌های مغناطیسی

دمای کوری شناخته شده برای بیشتر عناصر لانتانید معمولاً بسیار پایین است، که منجر به خاصیت پارامغناطیسی این فلزات در دمای اتاق می‌شود. گادولینیم (Gd) استثناء است که با دمای کوری ۲۹۲ K (۱۸,۹ درجه سانتیگراد) خاصیت فرومغناطیسی دارد. تنها لانتانید دیگر با دمای کوری به نسبت زیاد، تربیم است که دارای دمای کوری ۲۲۲ K (۵۱,۱- درجه سانتیگراد) است. مقادیر شناخته شده کمتر از ۸۷K (۱۸۶- درجه سانتیگراد) هستند. در جدول ۱-۱۴، دمای کوری شناخته شده لانتانیدها آورده شده است.

جدول ۱-۱۴- دمای کوری لانتانیدها، داده‌ها از جانسن و مکینتاش^۱ (۱۹۹۱).

نام عنصر	(نقطه کوری) (K)	انواع مغناطیس
La	موجود نیست	پارامغناطیس
Ce	موجود نیست	پارامغناطیس
Pr	موجود نیست	پارامغناطیس
Nd	موجود نیست	پارامغناطیس
Pm	نا شناخته	نا شناخته
Sm	موجود نیست	پارامغناطیس
Eu	موجود نیست	پارامغناطیس
Gd	۲۹۳ کلوین	فرومغناطیس
Tb	۲۲۰ کلوین	پارامغناطیس
Dy	۸۹ کلوین	پارامغناطیس
Ho	۲۰ کلوین	پارامغناطیس
Er	۲۰ کلوین	پارامغناطیس
Tm	۲۲ کلوین	پارامغناطیس
Yb	موجود نیست	پارامغناطیس
Lu	موجود نیست	پارامغناطیس
Y	موجود نیست	پارامغناطیس

فصل دوم

کانی شناسی عناصر نادر خاکی

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

۲-۱- مقدمه

عناصر نادر خاکی به دلیل واکنش پذیری بالا، به صورت فلزات طبیعی خالص مانند طلا، مس و نقره یافت نمی‌شوند، در عوض در بسیاری از کانه‌ها/ کانی‌های فرعی به صورت سازنده اصلی یا فرعی وجود دارند. اگرچه عناصر نادر خاکی در طیف وسیعی از کانی‌ها از جمله سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، اکسیدها و فسفات‌ها حضور دارند، اما کانی‌های باستانزیت، مونازیت و لوپاریت و رس‌های جذب یون لاتریتی منابع اقتصادی اصلی آنها به شمار می‌آیند. بیش از ۲۵۰ کانی وجود دارد که دارای عناصر نادر خاکی به صورت ترکیبات مهم در فرمول شیمیایی و ساختار بلوری خود هستند (دوستال^۱، ۲۰۱۷). در جدول ۲-۱ فهرستی از برخی از کانی‌های مهم عناصر نادر خاکی آورده شده است.

جدول ۲-۱- نام و فرمول برخی از کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی مهم.

کانی	فرمول
آلانیت	$(Y, Ln, Ca)_2(Al, Fe_3p)_3(SiO_4)_3(OH)$
آپاتیت	$(Ca, Ln)_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
باستانزیت	$(Ln, Y)(CO_3)F$
اودیالیت	$Na_4(Ca, Ln)_2(Fe_2p, Mn_2p, Y)ZrSi_8O_{22}(OH, Cl)_2$
فرگوسونیت	$(Ln, Y)NbO_4$
گیتین سیت	$CaZrSi_2O_7$
لیمورلیت	$Y_2(SiO_4)(CO_3)$
کاینوزیت	$Ca_2(Y, Ln)_2Si_4O_{12}(CO_3).H_2O$
لوپاریت	$(Ln, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$
مونازیت	$(Ln, Th)PO_4$
موساندربیت	$(Na, Ca)_3Ca_3Ln(Ti, Nb, Zr)(Si_2O_7)_2(O, OH, F)_4$
پاراسیت	$Ca(Ln)_2(CO_3)_3F_2$
پیروکلر	$(Ca, Na, Ln)_2Nb_2O_6(OH, F)$

رینکیت	$(Ca, Ln)_4Na(Na, Ca)_2Ti(Si_2O_7)_2(O, F)_2$
استین استروپین	$Na_{14}Ln_6Mn_2Fe_2(Zr, Th)(Si_6O_{18})_2(PO_4)_7 \cdot 3H_2O$
سین چیسیت	$Ca(Ln)(CO_3)_2F$
زنوتایم	YPO_4
زیرکن	$(Zr, Ln)SiO_4$

۲-۲- بلور شیمی

کانی‌های عناصر نادر خاکی به کانی‌هایی گفته می‌شود که سازنده اصلی آنها لاتانیدها (REEs) باشد. بر اساس مصوبه انجمن بین‌المللی کانی‌شناسی (IMA): در نام صحیح یک کانی عنصر نادر خاکی، باید نام گروه آن عنصر نوشته و به دنبال آن علامت شیمیایی عنصر نادر خاکی "اصلی" در داخل پرانتز آورده شود؛ برای مثال مونازیت لاتان دار $LaPO_4$ و مونازیت سریم دار $CePO_4$. بنابراین، کانی‌هایی به عنوان "کانی‌های عناصر نادر خاکی" نامگذاری و تعریف شده‌اند که در مواضع بلوری - ساختاری آنها درصد اتمی کل عناصر نادر خاکی (Y و)، بیشتر از هر عنصر دیگری باشد. برای این رده‌بندی، دانستن ساختار بلوری و نیز ترکیب شیمیایی ضروری است.

ظرفیت ۳، در عناصر نادر خاکی سه ظرفیتی (REE^{3+})، بیشترین ظرفیت قابل مشاهده در کانی‌های این عناصر است. شعاع یونی در یون‌های سه ظرفیتی عناصر نادر خاکی، حدود یک آنگستروم و قابل مقایسه با یون‌های Na^+ ، Ce^{2+} و Th^{4+} است. این یون‌ها، بسیار بزرگتر از یون‌های سه ظرفیتی دیگر مانند B^{3+} ، Al^{3+} و Fe^{3+} و... هستند (شکل ۱-۲). حالت اکسایش بالا، همراه با شعاع یونی بزرگ، دلیل رفتار خاص عناصر نادر خاکی در ساختارهای بلوری و فرآیندهای زمین‌شناسی است.

عناصر نادر خاکی از نظر شیمی بلوری به سادگی به دو گروه شامل: ۱) گروه سریم (مرکب از لاتانیدها از La تا Eu) و ۲) گروه Y (متشکل از Y و لاتانیدها از Ga تا Lu) تقسیم می‌شوند. همان‌طوری که در فصل اول اشاره شد گروه اول، به عنوان "عناصر نادر خاکی سبک" و گروه بعدی (به استثنای ایتیریم) به عنوان "عناصر نادر خاکی سنگین" معروف هستند. بر حسب توزیع عناصر نادر خاکی، کانی‌های این عناصر را می‌توان به سه دسته تقسیم نمود: نوع اول) بلورهای عنصر نادر خاکی بزرگتر گروه سریم، و انواع دوم و سوم) بلورهای که عناصر گروه Y و گروه

1. Monazite- (La)
2. Monazite- (Ce)

فصل دوم: کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی / ۵۵

Ce را می‌پذیرند: مانند گادولینیت ایتريم‌دار $[Y_2FeBe_2Si_2O_{10}]$ و گادولینیت سريم‌دار $(Ce_2FeBe_2Si_2O_{10})$ (میاواکی و ناکابی، ۱۹۹۳) است.

ساختار بلوری حدود نیمی از کانی‌های عناصر نادر خاکی شناخته شده، تجزیه و گزارش شده است. بررسی ساختاری کانی‌ها نشان داده است که بسیاری از کانی‌های عناصر نادر خاکی، در صورت برآورده شدن ملاحظات شعاع یونی، ترکیب‌هایی به صورت محلول جامد، شامل یون‌های عناصر نادر خاکی و یون‌های چند ظرفیتی دیگر مانند Na^+ ، Ca^{2+} و Th^{4+} ، دارند. اکنون می‌دانیم که شباهت شعاع یونی و الکترونگاتیوی، عوامل مهمی برای جانشینی هم‌ریخت هستند. در حالی که شباهت خصوصیات شیمیایی تا این حد اهمیت ندارد. از سوی دیگر، جبران بارهای ناچور، برای جانشینی یون‌های عناصر نادر خاکی سه ظرفیتی و یون‌های دیگر با ظرفیت‌های مختلف ضروری است. مطالعات انجام شده روی جانشینی هم‌ریخت یون‌های عناصر نادر خاکی و یون‌های دارای ظرفیت‌های ناچور موجود در کانی‌های عناصر نادر خاکی، برای فهم رفتار عناصر نادر خاکی در جامدات اهمیت زیادی دارد. کانی‌های عناصر نادر خاکی را می‌توان بر اساس "نوع گروه آنیونی" در ساختار بلوری آنها، به شش رده تقسیم کرد:

۱. کانی‌هایی با ساختار بلوری شامل گروه آنیونی سه گوش مجزا: کربنات‌ها مانند لانتانیت-لانتانیم‌دار $[La_2(CO_3)_2 \cdot 8 H_2O]$ و باستانازیت سريم‌دار $[Ce(CO_3)F]$ ؛
۲. کانی‌هایی با ساختار بلوری شامل فقط گروه‌های آنیونی چهاروجهی مجزا: فسفات‌ها مانند زئوتايم ایتريم‌دار $[YPO_4]$ و مونازیت سريم‌دار $[CePO_4]$ ؛
۳. کانی‌هایی با ساختار بلوری شامل گروه‌های آنیونی یون‌های چهاروجهی: سیلیکات‌ها مانند تالینت ایتريم‌دار $[Y_3Si_3O_{10} (OH)]$ و سريت سريم‌دار $[Ce_9 (\square, Ca) (Fe, Mg) (SiO_4)_6 (SiO_3OH) (OH)_3]$ ؛
۴. کانی‌هایی با ساختار بلوری شامل گروه‌های آنیونی یون‌های چهاروجهی و هشت وجهی: آلومینوسیلیکات‌ها و تیتانوسیلیکات‌ها مانند آلانیت سريم‌دار $[Ca(Ce, Ca)Al (Al, Fe) (Fe, Mg) (Si_2O_7) (SiO_4) O (OH)]$ و موزآندريت $[Na (Na, Ca)_2 (Ca, Ce)_4 (Ti, Nb, Zr) Al (Si_2O_7) (SiO_4) O (OH)]$ ؛
۵. کانی‌هایی با ساختار بلوری شامل گروه آنیونی یون‌های هشت وجهی: تیتانات‌ها و نیوبات‌ها مانند آشی‌نیت سريم‌دار $[(Ce, Ca, Fe, Th) (Ti, Nb)_2 (O, OH)_6]$ و فرگوسونیت ایتريم‌دار $[YNbO_4]$ ؛
۶. کانی‌هایی با ساختار بلوری فاقد گروه‌های آنیونی: فلوریدها و اکسیدهای ساده مانند فلوتوسريت سريم‌دار $[CeF_3]$ و سريانیت سريم‌دار $[(Ce, Th)O_2]$.

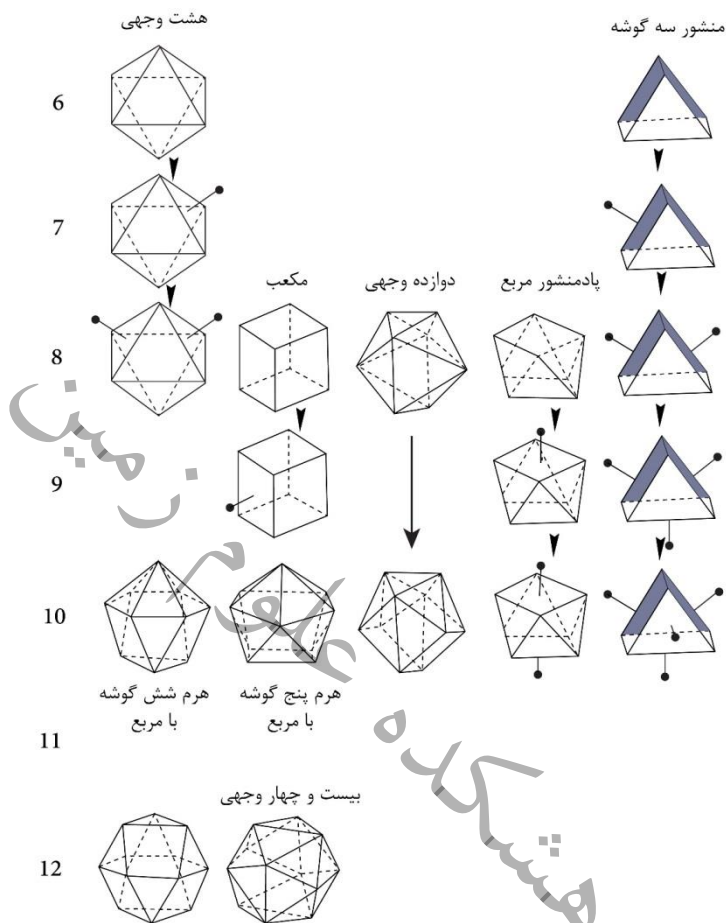
۲-۲- چندوجهی هم‌آرایی اتم‌های عناصر نادر خاکی

عناصر نادر خاکی دارای هفت نوع عدد هم‌آرایی (عدد هم‌سایگی یا یا کوئوردیناسیون) بین ۶ و ۱۲ هستند. تقریباً هیچ‌وقت چندوجهی هم‌آرایی اتم‌های عناصر نادر خاکی، چند وجهی منظم نبوده بلکه به صورت چند وجهی واپیچیده است. پیوندهای شیمیایی بین عناصر نادر خاکی و آنیون‌ها خصلت یونی داشته و زاویه پیوند یونی، به وسیله شکل اوربیتال مولکولی ساده به گونه‌ای پیوندهای کووالانسی نشان داده نمی‌شوند. این امر یکی از دلایل واپیچش چندوجهی هم‌آرایی است. به این ترتیب، چند وجهی هم‌آرایی مرکب از عناصر نادر خاکی (REEs) و آنیون‌های اطراف (X) را می‌توان در گروه‌هایی که در شکل ۲-۲ نشان داده شده است رده‌بندی کرد.

هشت وجهی REX_6 ، یک چندوجهی هم‌آرایی شاخص برای عناصر نادر خاکی دارای هم‌آرایی ۶ است. مثال این گونه، مکان‌های بلوری هم‌آرایی گروه Y در ایتريالیت ایتريمدار $[(Y, Th)_2Si_2O_7]$ و متترگیانیت ایتريمدار $[Na_4K_2Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O]$ است. اگرچه بخشی از مکان بلوری کلسیم هشت وجهی با عناصر نادر خاکی گروه سریم جانشین می‌شود و این حالت در آگرلیت $[Na, (Ca, Ce, Na)_2Si_4O_{10}F]$ و دولاسیت سریم‌دار $[(Ca, Ce) (Si_2O_7) - (SiO_4)(OH) F] Mg_2Al (Ce, Ca)$ دیده می‌شود، ولی گزارش مبنی بر اینکه مکان هشت وجهی به طور غالب با خاک‌های نادر گروه سریم پر شده باشد، منتشر نشده است. مکان هشت وجهی برای عناصر نادر خاکی بزرگتر گروه سریم، بسیار کوچک است. همچنین هیچ گونه منشور سه‌گوش، به عنوان چندوجهی هم‌آرایی یک عنصر خاکی کمیاب گزارش نشده است.

دو نوع چندوجهی برای اتم‌های عناصر نادر خاکی با عدد هم‌آرایی ۷ گزارش شده است: هشت وجهی REX_7 تک پوشه و منشور سه‌گوش REX_7 تک پوشه. این چندوجهی‌های هم‌آرایی را می‌توان با افزودن یک گوشه به یکی از وجوه، به ترتیب از یک هشت‌وجهی و یک منشور سه‌گوش به دست آورد. به‌هر حال شکل‌های واپیچیده این چندوجهی‌ها مشابه یکدیگرند و اغلب به طور واضح تشخیص داده نمی‌شوند. هم‌آرایی اتم Ce در ساژینیت سریم‌دار $[Na_2Ce(Si_6O_{14}OH) \cdot nH_2O]$ به عنوان هشت وجهی تک پوشه و ایتروتنگستیت سریم‌دار $[YW_2O_7 \cdot OH \cdot H_2O]$ به عنوان منشور سه‌گوش تک پوشه توصیف شده‌اند.

فصل دوم: کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی / ۵۷



شکل ۱-۲- چندوجهی هم‌آرایی پیرامون کاتیون‌های عناصر نادر خاکی موجود در کانی آنها. ارقام سمت چپ اعداد هم‌آرایی است (برگرفته از کتاب کانی‌های خاک‌های کمیاب؛ یعقوب پور، ۱۳۸۰).

چندوجهی‌های هم‌آرایی ۸ که به صورت هشت وجهی دو پوشه REX_8 ، مکعبی، بیست و چهار وجهی، منشور مربعی معکوس و منشور سه گوشه دو پوشه وجود دارند، رایج‌ترین چندوجهی‌ها عناصر نادر خاکی هستند. هشت وجهی دو پوشه در ساختار ویتوزیت سریم‌دار $[Na_3Ce(PO_4)_2]$ ، فرگوسونیت ایتریم‌دار، $[YNbO_4]$ و کانی‌های گروه زیرکونولیت دارای هم‌آرایی‌های مکعبی واپیچیده مکان عناصر نادر خاکی در ساختار هستند. حالت بیست و چهار وجهی D_{2d} (یا D_{2d}) یکی از فراوان‌ترین چندوجهی‌های متداول برای مکان بلوری عناصر نادر خاکی با هم‌آرایی ۸ است، مانند مکان ایتریم در زنونایت ایتریم‌دار $[YPO_4]$ و مکان بلوری سریم

در سریت سریم‌دار $[Ce_9(\square, Ca)(Fe, Mg)(SiO_4)_6(SiO_3OH)(OH)_3]$. چندوجهی‌های هم‌آرایی مکان‌های (Ca, Ce, Na) در آکرلیت $[Na]$. $[Ca, Ce, Na)_2Si_4O_{10}F]$ و یکی از مکان‌های عنصر ایتیریم در اشکروفیتیت ایتیریم‌دار $[K_5Na_5(Y, Ca)_{12}Si_{28}O_{70}(OH)_2]$ را می‌توان به صورت منشور سه گوش دو پوشه در نظر گرفت. منشور سه مربعی معکوس تغییر شکل داد. منشورهای مربعی معکوس اغلب در کانی‌های عناصر نادر خاکی مانند گادولینیت ایتیریم‌دار $[Y_2FeBe_2Si_2O_{10}]$ و آشی‌نیت ایتیریم‌دار $[(Y, Ca, Th)(Ti)$ $(Nb)_2(O, OH)_6]$ یافت می‌شود. چندوجهی هم‌آرایی بیست و چهار وجهی D_{2d} ، منشور مربعی معکوس و مکعب در مکان‌های بلوری عناصر گروه سریم و نیز ایتیریم یافت می‌شود.

منشورهای سه گوش سه پوشه REX_9 به فراوانی در مکان با هم‌آرایی ۹ عناصر نادر خاکی یافت می‌شود. مثال شاخص این حالت، چندوجهی متقارن $YO_6(OH)_4$ در آگاردیت سریم‌دار $[CeCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O]$ است. این نوع چند وجهی در ساختارهای بلوویت سریم‌دار $[Sr_3NaCe(PO_4)_3(OH)]$ و گاکارینیت ایتیریم‌دار $[(Y, Ca)_2(Na, \square)F_6]$ نیز یافت شده است. ساختار بلوری بوی‌تیت ایتیریم‌دار $[Ca_{14}Y_5F_{43}]$ دارای منشور مربعی معکوس تک پوشه REX_9 و ساختار بلوری ساهامالیت سریم‌دار $[Mg, Fe)Ce_2(CO_3)_2]$ دارای مکعب تک پوشه REX_9 است. منشور سه گوشه چهار پوشه REX_{10} در ساختار بلور کربوسرنائیت $(Sr, Ce, Ba)(Ca)$ $Na(CO_3)_4$ دیده می‌شود. چند وجهی‌های خاک‌های نادر در لاتنایت لاتنایم‌دار $[La_2(CO_3)_3]$ $8H_2O]$ را می‌توان به صورت منشور مربعی معکوس دو پوشه REX_{10} و یا بیست و چهار وجهی دو پوشه REX_{10} توصیف کرد. چندوجهی خاک‌هایی کمیاب در هونگوئیت سریم‌دار $[BeCe(CO_3)_2F]$ یک هرم شش گوش REX_{10} با یک سه گوش است. مکان B در بوربانیکیت $(Sr, Na, Ca, \square)_3$ $(CO_3)_5$ با اتم‌های کلسیم و عناصر نادر خاکی اشغال می‌شود که مخلوطی از هرم پنج گوش با یک مربع را تشکیل داده‌اند. هیچ گونه مثالی از این چند وجهی‌های بزرگتر که با خاک‌های کمیاب کوچکتر گروه ایتیریم پر شده باشد، گزارش نشده است.

مکعب چهار پوشه REX_{12} که شامل یک شش گوش و دو سه گوش است، برای مکان لاتان در داویدیت لاتنایم‌دار $[(La, Ca, Th)(Y, U, Fe)(Ti, Fe)_{20}(O, OH)_{38}]$ گزارش شده است. این چند وجهی بسیار نزدیک به دوزنقه وجه (ایکوزاهد) است. عدد هم‌آرایی اتم‌های عناصر نادر خاکی، به ترتیب از سیلیکات به فسفات به کربنات افزایش می‌یابد. این عمل با کاهش توان پیوند اتم‌های اکسیژن در یون‌های SiO^{4-} ، PO^{43-} و CO^{32-} مطابقت دارد که به ترتیب دارای بار منفی ۱-، ۳/۴- و ۲/۳- به ازای هر اتم اکسیژن هستند.

۲-۳- کانی‌های اصلی

در زمان حاضر، مونازیت، باستنازیت و زنونایت کانی‌های معدنی اصلی عناصر نادر خاکی هستند. اولین کانی عناصر نادر خاکی گادولینیت بود که مورد استفاده قرار گرفت و چند عنصر نادر خاکی از آن جدا شد که در مقیاس صنعتی قابل کاربرد نبودند. مونازیت اولین کانی معدنی بود که عناصر نادر خاکی از آن برای مصارف صنعتی استخراج شد.

۲-۳-۱- مونازیت

مونازیت دارای فرمول شیمیایی کلی $CePO_4$ است. نام آن از کلمه یونانی مونازی^۱ به معنای "تنها بودن" (به احتمال به خاطر بلورهای منفرد مونازیت) گرفته شده است. در واقع زمانی که برای اولین بار کشف شد، بسیار نادر بود (شکل ۲-۲). در مونازیت افزون بر Ce، سایر عناصر نادر خاکی نیز یافت می‌شوند که بیشتر از نوع عناصر نادر خاکی سبک (لانتانیم، سریم، پرازئودیمیم، نتودیمیم و ساماریم) هستند. در این کانی همیشه مجموعه‌ای از عناصر نادر خاکی وجود دارد و استفاده از پسوند سریم، لانتانیم، نتودیمیم یا پرازئودیمیم برای مشخص کردن عنصر نادر خاکی غالب است. معمولاً مونازیت حاوی توریم و یا اورانیم است اما به دلیل پایین بودن مقادیر آنها، امکان استخراج به عنوان محصول جانبی با ارزش وجود ندارد.



شکل ۲-۲- مونازیت یولند ستزدال^۲ نروژ. از مجموعه مرکز تنوع زیستی لیدن هلند، نمونه RGM412064. (عکس از نچرالیس^۳، با کسب اجازه).

1. Monzei
2. Iveland Setesdal
3. Naturalis

به طور کلی مونازیت به صورت کانی فرعی در گرانیته‌ها و گرانودیوریت‌ها و پگماتیت‌های همراه وجود دارد. هم‌چنین در بسیاری از سنگ‌های دگرگونی تشکیل می‌شود زیرا مونازیت:

الف) یک کانی سنگین با وزن مخصوص بین ۴/۸ تا ۵/۵ (میانگین ۵/۱۵) است (وب مینرال^۱، ۲۰۱۴)،

ب) در برابر هوازدگی بسیار مقاوم است. و در اثر فرسایش سنگ آذرین یا دگرگونی میزبان و حمل‌ونقل، به صورت کانی‌های سنگین پلاستی (در اندازه ماسه) متمرکز می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی^۲، ۲۰۰۵).

۲-۳-۲- باستانزیت

باستانزیت (شکل ۲-۳) اولین بار توسط شیمیدان سوئدی ویلیام هیسینگر به عنوان پایه فلوتور - سریم در معدن باستاناس^۳ (نزدیک ریدارهیطان و استمان لند^۴ سوئد) توصیف شد (هایسنگر^۵، ۱۸۳۸). فرمول کلی باستانزیت $Ce(CO_3)F$ است. باستانزیت یکی دیگر از کانه‌های اصلی عناصر نادر خاکی است که غالباً شامل عناصر نادر خاکی سبک (سریم، لانتانیم، پرازئودیمیم و نئودیمیم) می‌باشد. از میان عناصر نادر خاکی سنگین، تنها ایتیریم به طور منظم در این کانی یافت می‌شود. پسوند سریم، لانتانیم، نئودیمیم یا ایتیریم همیشه به اسم اضافه می‌شود تا غالب بودن نوع عنصر نادر خاکی را نشان دهد. مقدار کمتری از دیگر عناصر نادر خاکی سنگین نیز در این کانی حضور دارند. هم‌چنین انواع هیدروکسیل‌دار مثل: هیدروکسیل باستانزیت - سریم و هیدروکسیل باستانزیت - نئودیمیم نیز در طبیعت وجود دارد. در این کانی عناصر اورانیوم و توریم وجود ندارد لذا جایگزین مناسبی برای مونازیت، به عنوان کانی اولیه عناصر نادر خاکی سبک به‌شمار می‌آید. کانی‌های مشابهی نیز ممکن است از جانشینی یون‌های فلورین و کربنات به‌وجود آیند. باستانزیت یک کانی متداول است اگرچه هرگز در مقادیر زیاد کشف نشده است.

1. Webmineral
2. Gupta and Krishnamurthy
3. Bästnas
4. Riddarhyttan, Västmanland
5. Hisinger



شکل ۲-۳- باستانزیت (ماده زرد رنگ). معدن پس ماتین کالیفرنیا. نمونه از مجموعه مرکز نوع زیستی لیدن هلند، نمونه ST 82224 (عکس توسط فونکن^۱ با کسب اجازه).

این کانی در انواع سنگ‌های آذرین مثل کربناتیت‌ها^۲، کانسارهای رگه‌ای، سنگ‌های دگرگونی مجاورتی و پگماتیت‌ها (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵) وجود دارد. کانسارهای اصلی باستانزیت در توده‌های نفوذی کربناتیتهای وابسته به مجموعه‌های نفوذی قلیایی یافت می‌شود.

۲-۳-۳- زنوتایم

زنوتایم (شکل ۲-۴) برای اولین بار توسط برزلیوس^۳ در یک نمونه دستی از هیدرا فلککفیورد^۴ نروژ توصیف شد (برزلیوس، ۱۸۲۴ و ۱۸۲۵). نام آن از کلمه یونانی "زنوس"^۵ به معنی "خارجی" و "تایم" به معنی "افتخار"^۶ گرفته شده است. YPO_4 فرمول شیمیایی کلی زنوتایم است. زنوتایم بر خلاف مونازیت و باستانزیت، علاوه بر ایتربیم مقدار قابل توجهی از عناصر نادر خاکی سنگین (ایتربیم، تریبیم، دیسپرسیم، هولمبیم، اربیم، تولیم، ایتربیم و لوتتیم) دارد. این کانی بیش از ۶۷ درصد وزنی اکسید عناصر نادر خاکی دارد که غالباً از نوع عناصر سنگین‌تر شامل: دیسپرسیم، ایتربیم، اربیم و گادولینیم هستند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). مقادیر کمتری از تریبیم، هولمبیم، تولیم و لوتتیم در زنوتایم وجود دارد. هر چند منبع اصلی عناصر نادر خاکی سنگین است (جدول ۲-۱)، اما مثل مونازیت، مقداری از

1..J.H.L. Voncken

۲. کربناتیت یک سنگ آذرین کربناتی نادر است (تقریباً همواره نفوذی) که دارای بیش از ۵۰ درصد کانی‌های کربناتی است. در سراسر جهان، تنها یک نمونه از سنگ‌های بیرونی شناخته شده است: سنگ‌ها و گدازه‌های آتشفشان Ol Doinyo Tanzania. Lengai

3. Berzelius

4. Hidra (Hitterø), Flekkefjord

5. Xenos

6. honor

۶۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

عناصر توریم و یا اورانیوم نیز دارد که با توجه به محل کانسار و غلظت آنها، ممکن است به صورت یک محصول جانبی یا ناخالصی مزاحم به شمار آیند. برای مثال فورستر^۱ (۱۹۹۸ الف و ب) تغییرات ترکیبی زئوتایم و مونازیت‌های ایزرگبیرگ/ فیچتلگبیرگ^۲ را فهرست کرد و نشان داد که زئوتایم تمایل به تمرکز عناصر نادر خاکی سنگین (گادولینیوم، ترییم، دیسپرسیوم، هولمیوم، اربیوم، ایتربیوم، لوتیم) و مونازیت تمایل به تمرکز عناصر نادر خاکی سبک (لاتانیوم، سریوم، پرازئودیمیوم، نتودییمیوم، ساماریوم) دارند.



شکل ۲-۴- زئوتایم ماداکاسکار. از مجموعه مرکز تنوع زیستی لیدن هلند، نمونه RGM412055 (عکس از نچرالایس با کسب اجازه).

زئوتایم در سنگ‌های دگرگونی متداول است اما در پگماتیت‌ها و دیگر سنگ‌های آذرین (غیر بازیک) به مقدار کم و جزئی^۳ وجود دارد. این کانی خیلی شبیه مونازیت است (گراتز و هنریچ^۴، ۱۹۹۷) و به دلیل وزن مخصوص بالا (حدود ۵/۱-۴/۴ و میانگین ۴/۷۵) پس از هوازدگی و فرسایش سنگ‌های میزبان در کانی‌های سنگین پلاسری (در اندازه ماسه) به مقدار محدود یافت می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). در جدول ۲-۲ نمونه‌هایی از ترکیب شیمیایی معمول مونازیت، زئوتایم و باستانزیت آورده شده است.

با توجه ویژگی‌های شیمیایی توریم و اورانیوم به عنوان عناصر اکتیدی، مونازیت تمایل به تمرکز توریم دارد، در حالی که زئوتایم تمایل به تمرکز اورانیوم دارد اما می‌تواند مقادیر قابل توجهی از توریم را به خود اختصاص دهد. بر طبق نظر دیر^۵ و همکاران (۲۰۱۳) انواع متداول

1. Forster
2. Erzgebirge/Fichtelgebirge
3. accessory mineral
4. Gratz and Heinrich
5. Deer

فصل دوم: کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی / ۶۳

متداول مونازیت ۱۲-۴ درصد مولی ThO_2 دارند در حالی که مقدار اورانیم آن‌ها جزئی است. ون امدن^۱ و همکاران (۱۹۹۷) گزارش کرده‌اند که مقدار ThO_2 مونازیت ۲۱/۹-۱/۲ درصد وزنی است در حالی که مقادیر UO_2 در این کانی از ۰/۷۵ درصد وزنی فراتر نمی‌باشد. نتایج تجزیه زنونیم نشان می‌دهد که مقدار UO_2 در این کانی، از حد تشخیص تا ۵/۸۲ درصد وزنی متغیر می‌باشد در حالی که ThO_2 از حد تشخیص تا ۸/۴۴ درصد وزنی متغیر است. فهرست تهیه شده ترکیبات مونازیت توسط وات^۲ (۱۹۹۵) نشانگر وجود ۲۱/۴۱-۵/۱۷ درصد وزنی توریم و ۳/۱۷-۰/۲۲ درصد وزنی اکسید اورنیم (UO_2) در این کانی است.

۲-۳-۴- اودیالیت

اودیالیت (شکل ۲-۵) اولین بار توسط کلاپروث^۳ (۱۸۱۰) توصیف شده اودیالیت یک سیکلوسیلیکات با فرمول کلی $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{Cl})_2$ است. نام آن از کلمه یونانی به معنی "تجزیه راحت" با اشاره به انحلال ساده آن در اسیدها می‌آید (کتاب راهنمای معدنی^۴، ۲۰۰۱؛ آتونی^۵ و همکاران، ۲۰۱۴؛ مین دات^۶، ۲۰۱۴). اودیالیت آذرین در توده‌های نفوذی آلکان تحت اشباع از سیلیس و پگماتیت‌های همراه تشکیل می‌شود (دیر^۷ و همکاران، ۱۹۸۶ الف). ترکیب شیمیایی معمول دو نمونه اودیالیت در جدول ۲-۳ آورده شده است (کتاب راهنمای معدنی، ۲۰۰۱). هریس^۸ و همکاران (۱۹۸۲) غلظت‌های زیر را برای عناصر نادر خاکی موجود در اودیالیت‌های غنی از عناصر نادر خاکی از جزیره آسنژن^۹ آورده است (جدول ۲-۴).

جدول ۲-۲- ترکیب شیمیایی کانی‌های مونازیت، زنونیم و باستانزیت (وب مینرال^{۱۰}، ۲۰۱۴).

عنصر	مونازیت-سریم	مونازیت-لانتانیم	زونوتایم-ایتريوم
La_2O_3	16.95	33.95	-
Ce_2O_3	34.16	17.10	-
ThO_2	5.50	5.50	-
P_2O_5	29.55	29.58	38.60

1. Van Emden
2. Watt
3. Klaproth
4. Handbook of Mineralogy
5. Anthony
6. Mindat
7. Deer
8. Harris
9. Ascension
10. Webmineral

۶۴ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

Nd ₂ O ₃	14.01	14.03	-
Y ₂ O ₃	-	-	61.40
CO ₂	-	-	-
F	-	-	-
O = F ₂	-	-	-
کل	100.17	100.17	100.00
عنصر	باستانزیت - سریم	باستانزیت - لانتانیم	باستانزیت - ایتريوم
La ₂ O ₃	-	74.76	
Ce ₂ O ₃	74.90	-	
ThO ₂	-	-	
P ₂ O ₅	-	-	
Nd ₂ O ₄	-	-	
Y ₂ O ₃	-	-	67.24
CO ₂	20.08	20.20	26.21
F	8.67	8.72	11.31
O = F ₂	-3.65	-3.67	-4.76
کل	100.00	100.00	100.00



شکل ۲-۵ - اودیالیت (ماده متمایل به قرمز)، کانگردلوگسافورد، گرینلند. از مجموعه مرکز تنوع زیستی لیدن هلند، نمونه RGM1055008 (عکس از نچرالایس، باکسب اجازه).

فصل دوم: کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی / ۶۵

جدول ۲-۳- ترکیب شیمیایی دو نمونه اودیالیت (کتاب راهنمای معدنی، ۲۰۰۱).

اکسید/عنصر	دریاچه کیپاوا، کانادا (درصد وزنی)	مسیو خبینی، روسیه (درصد وزنی)
SiO ₂	50.35	50.14
TiO ₂	0.38	0.46
ZrO ₂	11.80	11.83
Al ₂ O ₃	0.44	0.07
RE ₂ O ₃	6.40	0.37
Fe ₂ O ₃	0.19	0.50
Nb ₂ O ₅	0.69	0.11
FeO	2.41	5.32
MnO	1.34	0.60
MgO	0.13	0.24
CaO	9.74	11.18
SrO	0.11	0.47
Na ₂ O	12.53	14.06
K ₂ O	0.43	1.39
F	0.23	-
Cl	1.47	1.82
H ₂ O ⁺	1.64	1.07
H ₂ O ⁻	0.12	-
P ₂ O ₅	0.03	-
S	0.04	-
O = (F, Cl) ₂	0.43	0.41
جمع کل	99.88	99.38

جدول ۲-۴- مقدار عناصر نادر خاکی اودیالیت (هریس و همکاران، ۱۹۸۲).

اکسید عناصر نادر خاکی	درصد وزنی
Y ₂ O ₃	3.61
La ₂ O ₃	1.13
Ce ₂ O ₃	2.37
Pr ₂ O ₃	0.27
Nd ₂ O ₃	1.12
Sm ₂ O ₃	0.29
Gd ₂ O ₃	0.69
Dy ₂ O ₃	0.52
Er ₂ O ₃	0.48
Yb ₂ O ₃	0.18
جمع کل	10.66

۲-۴- کانی‌های فرعی

کانی‌های فراوان دیگری حاوی عناصر نادر خاکی در طبیعت وجود دارد که از نظر استخراج صنعتی عناصر نادر خاکی بی‌اهمیت هستند. در جدول ۲-۵ فهرستی از کانی‌های دیگر عناصر نادر خاکی شناخته شده تا زمان حاضر آورده شده است (تاسمان متالز^۱، ۲۰۱۴ الف؛ مین دات. ارگ^۲، ۲۰۱۴؛ وب مینرال. کام، ۲۰۱۴). همانند کانی‌های اصلی عناصر نادر خاکی، بسیاری از کانی‌های فرعی آنها نیز شباهت‌هایی دارند، زیرا ممکن است چند عنصر نادر خاکی جایگزین یکدیگر شوند.

جدول ۲-۵- کانی‌های فرعی عناصر نادر خاکی.

اسم کانی	فرمول
Aeschynite	$(\text{Ce, Ca, Fe})(\text{Ti, Nb})_2(\text{O, OH})_6$
Aenigmatite	$(\text{Na, Ca})_4(\text{Fe, Ti, Mg})_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{40}$
Allanite (Orthite)	$(\text{Ca, Ce})(\text{Al, Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$
Ancylite	$\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ آپاتیت به عنوان یک کانی نادر خاکی نیست اما REEها ممکن است در آن متمرکز شوند، در این حالت جایگزین کلسیم می‌شوند.
Brannerite	$(\text{U, Ca, Ce})(\text{Ti, Fe})_2\text{O}_6$
Britholite	$\text{Ca}_2(\text{Ce, Ca})_3(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH, F})$
Cerite	$(\text{Ce, La, Ca})_9(\text{Mg, Fe})(\text{SiO}_4)_3(\text{HSiO}_4)_4(\text{OH})_3$
Cerianite	$(\text{Ce, Th})\text{O}_2$
Cheralite	$(\text{Ca, Ce})(\text{Th, Ce})(\text{PO}_4)_2$
Churchite	$\text{YPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Euxenite	$(\text{Y, Ce, Ca})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$
Fergusonite	$\text{Y}(\text{Nb, Ti})\text{O}_4$
Florencite	$(\text{Ce, La})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Gadolinite	$\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Huanghoite	$\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Hydroxylbastnaesite	$(\text{Ce, La, Nd})\text{CO}_3(\text{F, OH})$
Kainosite	$\text{Ce}_2(\text{Y, Ce})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Loparite	$(\text{Na, Ce, Ca, Sr, Th})(\text{Ti, Nb, Fe})\text{O}_3$
Mosandrite	$\text{Na}(\text{Na, Ca})_2(\text{Ca, Ce, Y})_4(\text{Ti, Nb, Zr})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O, F})_2\text{F}_3$
Parisite	$\text{Ca}(\text{Ce, La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Rinkite	$(\text{Na, Ca})_3(\text{Ca, Ce})_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$
Samarskite	$(\text{Y, Fe}^{3+}, \text{U})(\text{Nb, Ta})_5\text{O}_4$
Synchisite	$\text{Ca}(\text{Ce, Nd, Y})\text{CO}_3\text{F}$

فصل دوم: کانی‌شناسی عناصر نادر خاکی / ۶۷

Steenstrupine	$(Zr; Th) (Si_6O_{18})_2(PO_4)_{7.3} (H^+ Fe_2^{2+} Mn^{3+} Na_{14} Ce_6 Mn^2_2O)$
Tengerite	$Y_2(CO_3)_3 \cdot 2-3(H_2O)$
Thalenite	$Y_3Si_3O_{10}(OH)$
Yttrotantalite	$(Y, U, Fe)(Ta, Nb)O_4$
Zircon	ZrSiO ₄ زیرکن نیز کانی نادر خاکی نیست اما مثل آپاتیت، ممکن است REE ها را متمرکز کند که در این صورت آن‌ها جایگزین زیرکنیم می‌شوند.

عنصر نادر خاکی غالب در هر کدام از کانی‌های جدول ۲-۵ با یک پسوند مشخص می‌شود برای نمونه در مورد آسچنایت: می‌توان کانیهای آسچنایت - سریم، آسچنایت - نئودیمیم و آسچنایت - ایتیریم را نام برد که هر یک، کانی خاصی هستند. آلانیت (یا مترداف آن اورتیت) یک کانی دی‌سیلیکات (سوروسیلیکات) از گروه اپیدوت با فرمول عمومی (Al, Ca, Ce)(Si₂O₇)(SiO₄)O(OH) Fe²⁺ است. این کانی توسط کانی‌شناس اسکاتلندی توماس آلن^۱ (۱۸۳۳-۱۷۷۷) نامگذاری و توسط تامسون (۱۸۱۰) توصیف شد. آلانیت آذرین در توده‌های نفوذی (گرانیت، گرانودیوریت، مونزونیت و سینیت) یافت می‌شود. این کانی احتمالاً بیش از ۲۰ درصد وزنی از عناصر نادر خاکی، به صورت REE₂O₃ دارد که بیشتر به صورت La₂O₃ + Ce₂O₃ است. اگرچه از عناصر نادر خاکی سبک (برای نمونه Nd₂O₃) نیز با غلظت بیش از ۳ درصد وزنی در آن گزارش شده است (دیر^۲ و همکاران، ۱۹۸۶ ب). دیگر عناصر نادر خاکی موجود در آلانیت شامل: اکسید دیسپرسیم (Dy₂O₃) (بیشینه تا ۰/۲۱ درصد وزنی؛ البته دیر و همکاران یک آنالیز از ۱۹۴۰ با مقدار غیر محتمل ۶/۹۶ درصد وزنی نیز گزارش کرده‌اند)، ساماریم و گادولینیم (بیش از ۱/۲ درصد وزنی REE₂O₃) هستند. آلانیت ممکن است بیشینه تا ۵ درصد وزنی اکسید توریم (ThO₂) و یا بیشینه تا ۰/۵ درصد وزنی اکسید اورانیوم (UO₂) داشته باشد (دیر و همکاران، ۱۹۸۶ ب، ۲۰۱۳). شایان ذکر است که در آلانیت، عناصر نادر خاکی جانشین کلسیم می‌شوند.

1. Thomas Allan
2. Deer

پروہشکادہ علوم زمین

فصل سوم

تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

۳-۱- مقدمه

تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی برای مطالعات زمین‌شناسی، اکتشاف، معدنکاری، استخراج، بررسی کیفیت مواد اولیه و محصولات نهایی در صنعت و همچنین نظارت بر سلامت محیط زیست ضروری است. شباهت‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی، تجزیه و اندازه‌گیری آن‌ها را دشوار و پیچیده نموده است. در گذشته تعیین دقیق آنها در مواد معدنی، با استفاده از روش‌های کلاسیک مانند وزن‌سنجی، سن‌سنجی، طیف‌سنجی نوری، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله^۱ (F-AAS) و طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیت^۲ (GF-AAS) بسیار دشوار و وقت‌گیر بود (ونگرت^۳ و همکاران، ۱۹۵۲؛ اونشی^۴ و همکاران، ۱۹۶۲؛ ساکسنا^۵، ۱۹۷۰؛ آندریو^۶ و همکاران، ۱۹۷۴). اما اکنون با در دسترس بودن فناوری‌های نوین، این کار ساده‌تر شده است. در میان روش‌های موجود، تجزیه به روش فعال‌سازی نوترونی^۷ (INAA) و ICP-MS (از جمله HR-ICP-MS) معمولاً برای تعیین عناصر نادر خاکی در مواد مختلف، به دلیل قابلیت تجزیه چند عنصری، حساسیت بالا و تداخل کمتر، با سهولت و دقت انجام می‌شود. افزون بر آنها، تکنیک‌های مانند فلورسانس اشعه ایکس^۸ (XRF)، طیف‌سنجی انتشار نوری پلاسما به روش القایی (ICP-OES)، طیف‌سنجی جرمی تخلیه تابشی (GD-MS)، طیف‌سنجی تجزیه ناشی از لیزر^۹ (LIBS) و طیف‌سنجی انتشار اتمی پلاسما میکرووی^{۱۰} (MP-AES)، نیز در چنین تحقیقاتی بسیار ارزشمند است. اگرچه در گذشته برای تجزیه و اندازه‌گیری عناصر نادر خاکی به‌ویژه در زمین‌شناسی از تکنیک‌هایی مانند محلول ایزوتوپی طیف‌سنجی جرمی یونیزاسیون حرارتی (ID-TIMS) و طیف‌سنجی جرمی (SSMS) استفاده شده است، اما در حال حاضر کاربرد آن‌ها به دلیل نیاز به روش‌های

1. Flame Atomic Absorption Spectroscopy: FAAS
2. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy: GF-AAS
3. Wengert
4. Onishi
5. Saxena
6. Andreev
7. Instrumental Neutron Activation Analysis: INAA
8. X-Ray Fluorescence: XRF
9. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS
10. Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry: MP-AES

آماده سازی خسته کننده نمونه و هزینه زیاد محدود شده است (جوکوم^۱ و همکاران، ۱۹۸۸؛ کلینخامر^۲ و همکاران، ۱۹۹۴). از طرف دیگر، روش القایی طیف سنج جرمی-پلاسمایی (MC-ICP-MS) از نظر تکرارپذیری تحلیلی در مقایسه با روش طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی ICP-MS یا با تکنیک‌های ID-TIMS بر روشهای دیگر برتری دارد. دقت کمتر از ۰,۴ درصد را می توان برای همه این عناصر به دست آورد (بیکر^۳ و همکاران، ۲۰۰۲). برخی از تکنیک‌های مهم و کاربرد آنها برای تجزیه عناصر نادر خاکی در ادامه به طور خلاصه مورد بررسی قرار می گیرد.

۳-۲- فلورسانس اشعه ایکس

طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس (XRF) یک روش مطمئن برای تجزیه و تحلیل عناصر کمیاب بر حسب میکروگرم بر گرم (یا قسمت در میلیون: ppm) است، اگرچه این روش برای اندازه گیری عناصر نادر خاکی نسبتاً حساس نیست. با این حال، به عنوان یک روش تحلیلی متداول برای تجزیه این عناصر، از نظر دقت، سرعت و هزینه، نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد. با توجه به روش‌های تحریک، پراش و تشخیص می توان فلورسانس اشعه ایکس را به فلورسانس اشعه ایکس با پراش طول موج^۴ (WD-XRF) و فلورسانس اشعه ایکس با پراش انرژی^۵ (ED-XRF) طبقه بندی کرد (پاتز و وب^۶، ۱۹۹۲). هر دو فرم با موفقیت برای اندازه گیری عناصر نادر خاکی در نمونه های زمین شناسی و زیست محیطی استفاده می شود. با اجرای مراحل جداسازی و پیش تغلیظ نمونه، می توان دقت تشخیص تمامی عناصر نادر خاکی را بالاتر برد (دی ویتو^۷ و همکاران، ۲۰۰۰). به عنوان مثال، ژوراس^۸ و همکاران (۱۹۸۷) یک روش سریع و حساس برای تجزیه و تحلیل عناصر نادر خاکی در نمونه های با ترکیبی از سنگ های اولترامافیک تا ریولیت توسط XRF پس از جدایش تمام عناصر نادر خاکی از سایر مواد سازنده با روش تبادل یونی پیشنهاد کرده اند. طبق گزارش وو^۹ و همکاران (۲۰۱۰) روش XRF را در صنعت نادر خاکی چین برای تجزیه و اندازه گیری این گروه از عناصر در کانه، خاک، کنسانتره، فلزات، آلیاژ، مواد کاربردی،

-
1. Jochum
 2. Klinkhammer
 3. Baker
 4. Wave Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer: WD-XRF
 5. Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer: ED-XRF
 6. Potts and Webb
 7. De Vito
 8. Juras
 9. Wu

فصل سوم: تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۷۳

تجزیه و تحلیل سریع در فرآیند جداسازی و غیره به کار گرفته می‌شود. اسمولینسکی^۱ و همکاران (۲۰۱۶) از روش WD-XRF برای اندازه‌گیری مقدار عناصر نادر خاکی در چندین نمونه خاکستر زغال سنگ از معادن لهستان استفاده کرده است. اخیراً، از XRF قابل حمل (نوع ED-XRF) برای اندازه‌گیری عناصر La، Ce، Pr و Nd و همچنین رهگیره آنها در مطالعات اکتشافی ژئوشیمیایی (از جمله Nb، Th، Y) با موفقیت استفاده شده است (بالارم، ۲۰۱۷). این روش‌های سریع و درجا بسیار با ارزش هستند؛ زیرا با اندازه‌گیری سریع، مراحل بعدی اکتشاف با سرعت آغاز می‌شود. همچنین در مطالعات سلامتی محیط زیست راهگشا خواهند بود.

۳-۳- طیف‌سنجی تجزیه ناشی از لیزر (LIBS)

طیف‌سنجی تجزیه ناشی از لیزر یا طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS) یک روش طیف‌سنجی انتشار با استفاده از یک پلاسما تولید شده توسط لیزر برای کاهش و تحریک اتم‌های نمونه (معمولاً به صورت جامد) است، اگرچه نمونه‌های مایع نیز قابل تجزیه و تحلیل هستند (رادزیسکی و کرمز^۲، ۲۰۱۳؛ بالارم، ۲۰۱۷). لیزر از مواد جامد یا مایعات، می‌تواند به طور مستقیم از عناصر اصلی از طریق انتشار طیف‌های نوری عبور کند. حد تشخیص برای اکثر عناصر نادر خاکی بین ۱۰ تا ۱۰۰ میکروگرم بر گرم در کاربردهای معمول با دقت‌های مختلف از ۳ تا ۵ درصد و اغلب برای مواد همگن، بیشتر از ۲ درصد است (کرمز و رادزیسکی^۳، ۲۰۰۶). تکنیک LIBS در مقایسه با سایر تکنیک‌ها دارای مزایای بی‌شماری است، زیرا امکان اندازه‌گیری بسیار سریع را فراهم می‌کند و می‌تواند در صحرا نیز به کار گرفته شود، نیازی به آماده‌سازی نمونه ندارد و فقط مقدار کمی از نمونه را مصرف می‌کند. بزرگترین مزیت LIBS توانایی آن در شناسایی واقعی فلزات مختلف از جمله REEs و همچنین غیر فلزات در عرض چند ثانیه است (بات^۴ و همکاران، ۲۰۱۸). این ویژگی در عملیات بازیافت و بازیابی اجزای REEs از قطعات الکترونیکی قراضه اهمیت ویژه‌ای دارد. دقت اندازه‌گیری عناصر جامد با استفاده از LIBS اغلب با XRF مقایسه می‌شود، که می‌تواند عناصر جامد را نیز اندازه‌گیری کند. با توجه به دقت کلی، می‌توان گفت که مناسب بودن LIBS برای تجزیه و تحلیل با XRF قابل مقایسه است (تاکاهاشی و تورنتون^۵، ۲۰۱۷).

1 Smolinski

2. Radziemski and Cremers

3. Cremers and Radziemski

4. Bhatt

5. Takahashi and Thornton

۳-۴- روش فعال‌سازی نوترون (INAA)

یک روش تحلیلی با حساسیت بالا و همه کاره برای تعیین غلظت عناصر اصلی، فرعی و کمیاب است. یک نمونه کوچک ۵ تا ۱۰۰ میکروگرمی در یک راکتور هسته‌ای تحت شار نوترونی قرار می‌گیرد. هسته‌های پایدار نوترون‌ها را جذب و به نوکلئیدهای رادیواکتیو ناپایدار تبدیل می‌کند و در نتیجه نوکلئیدهای رادیواکتیو با انتشار ذرات یا مهم‌تر از همه اشعه گاما (معرف عنصری است که از آن ساطع می‌شود) تجزیه می‌شوند. از انرژی پرتوهای گامای ساطع شده برای شناسایی نوکلئید و از شدت تابش برای تعیین فراوانی آن استفاده می‌شود. به طور معمول از ردیاب‌های تابش نیمه‌هادی برای اندازه‌گیری کمی استفاده می‌شود. مقایسه شدت پرتوهای گاما با اشعه‌های ساطع شده توسط یک استاندارد، اجازه اندازه‌گیری کمی غلظت‌های مختلف نوکلئیدها را می‌دهد. این روش بسیار محبوب است زیرا واکنش‌های هسته‌ای و فرایندهای تجزیه در طی تابش و پس از آن تحت تأثیر ساختار شیمیایی و فیزیکی مواد قرار نمی‌گیرند. پژوهشگران بسیاری از روش INAA برای تعیین عناصر نادر خاکی در غلظت‌های بسیار کم در نمونه‌های مختلف زمین و محیط‌زیست استفاده کرده‌اند (ووکوتیک^۱، ۱۹۸۳؛ بایدیا^۲ و همکاران، ۱۹۹۹؛ بونویرا و همکاران، ۲۰۰۷؛ الحربی و الطاهر^۳، ۲۰۱۶). راولسانکار^۴ و همکاران (۲۰۰۶) عناصر نادر خاکی را در ماسه‌های ساحل تامیل نادو^۵، هند توسط روش INAA بررسی کرده است تا رفتار ژئوشیمیایی آن‌ها را درک کند. جدول ۸-۱ نتایج آنالیز نمونه مرجع (۲۳۸۸) نودول پلی متال از اقیانوس هند را نشان می‌دهد (پندی^۶، ۱۹۹۲) که توسط روش INAA در مقایسه با سایر روش‌های تحلیلی مشهور، تعیین شده است. از آنجا که داده‌های تأیید شده برای چند عنصر از جمله عناصر نادر خاکی برای ماده مرجع منحصر به فرد هندی موجود نیست، این داده‌ها برای ارائه مقادیر تأیید شده برای این عناصر در آینده ارزشمند خواهند بود.

اگرچه INAA یک روش حساس و چند عنصری است، اما محدودیت‌های خاصی دارد. برای تعیین دقیق‌تر، INAA نیاز به مواد مرجع منطبق با ماتریکس برای کالیبراسیون اشعه X ساطع شده، دارد که تحت شرایط یکسان در نمونه تضعیف شده قرار می‌گیرند. از این رو استانداردهای مصنوعی تهیه شده توسط مخلوط‌های عناصر نادر خاکی مناسب نیستند مگر اینکه ماتریکس نیز با نمونه مطابقت داشته باشد. در جدول ۸-۲ غلظت (میکروگرم بر گرم) عناصر نادر خاکی به

1. Vukotic
2. Baidya
3. Alharbi and ElTaher
4. Ravisankar
5. Tamil Nadu
6. Pandey

فصل سوم: تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۷۵

دست آمده توسط INAA در پوسته فرومگنز (پوسته کبالت) نمونه‌های جمع آوری شده از کوه‌های آفانسی نیکتین^۱ در اقیانوس هند شرقی، با استفاده از روش فیگولردو و مارکز^۲ (۱۹۸۹) آورده شده است. کالیبراسیون نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از نمونه‌های مرجع پلی متال بین المللی، Nod-A-1 و Nod-P-1 انجام شده است. INAA یک تکنیک بسیار حساس است و برای اندازه‌گیری عناصر نادر خاکی در مواد زمین‌شناسی و محیط زیست بسیار ارزشمند است. علیرغم این مزایا، INAA مطمئناً یک روش تحلیلی رایج نیست زیرا زمان‌بر است، مستقل نیست و به یک راکتور در نزدیکی آن احتیاج دارد و برای عناصر خاص زمان خنک سازی طولانی‌تری نیاز دارد.

جدول ۳-۱- مقایسه غلظت عناصر نادر خاکی (میکروگرم بر گرم) در ماده مرجع نودول پلی متال هندی، ۲۳۸۸ که توسط روش‌های مختلف (INAA، ICP-OES، ICP-MS و ICP-TOF-MS) اندازه‌گیری شده است.

Elements	INAA	ICP-OES	ICP-MS	ICP-TOF-MS
La	194 ± 4	223.27	187.70	203.31
Ce	798 ± 24	851.68	806.70	841.26
PGR	-	-	45.12	58.35
Nd	144 ± 5	243.60	182.40	212.00
Sm	45.0 ± 0.9	-	43.80	48.48
Eu	12.4 ± 0.4	13.32	10.43	9.99
Gd	-	43.65	44.52	45.22
Tb	7.9 ± 1.1	7.26	7.42	8.18
Dy	-	-	40.20	42.32
Ho	-	-	7.31	7.80
Er	-	22.10	19.81	18.61
Tm	-	-	2.91	2.95
Yb	16.0 ± 1.3	18.7	17.85	17.60
Lu	2.1 ± 0.2	3.75	3.13	2.96
Y	-	113.10	107.1	133.83
Sc	10.6 ± 0.5	9.80	11.1	-

اندازه‌گیری به روش INAA در انستیتوی تحقیقات انرژی و هسته‌ای سائو پائولو، برزیل انجام شده است: ICP-OES؛ اندازه‌گیری مستقیم، بدون جداسازی یا پیش تغلیظ (بالارم و همکاران، ۱۹۹۵). ICP-MS؛ بالارم و همکاران (۱۹۹۵)؛ ICP-TOF-MS؛ بالارم و همکاران (۲۰۱۳). الف-ب).

1. Afanasy Niktin Seamount (ANS)
2. Figuelredo and Marques

جدول ۳-۲- غلظت عناصر نادر خاکی (میکروگرم بر گرم) اندازه گیری شده به روش INAA در پوسته فرومگنز (پوسته کبالت) نمونه‌های جمع آوری شده از کوه‌های آفانسی نیکتین در اقیانوس هند شرقی.

Elements	CC2-ADR24 Ferro manganese crust	CC2-ADR25 Ferro manganese crust	CC1-DR-12 Ferro manganese crust
La	217 ± 3	189 ± 3	236 ± 5
Ce	1163 ± 34	1186 ± 35	1041 ± 31
Nd	232 ± 8	122 ± 5	185 ± 6
Sm	35.4 ± 0.7	27.0 ± 0.5	39.0 ± 0.8
Eu	8.5 ± 0.3	6.4 ± 0.2	9.2 ± 0.2
Tb	6.8 ± 0.8	4.7 ± 0.6	6.5 ± 0.7
Yb	17.3 ± 1.5	15.5 ± 1.3	19 ± 2
Lu	2.4 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.5 ± 0.2
Sc	8.8 ± 0.4	9.0 ± 0.4	11.0 ± 0.5

۳-۵- طیف‌سنجی انتشار نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)

یک روش تحلیلی چند عنصری است که برای تعیین دقیق غلظت عناصر اصلی، فرعی و کمیاب در مواد مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک نمونه مایع به آئروسول تبدیل می‌شود و به پلاسمای دما بالا القایی انتقال داده می‌شود. در پلاسمای نمونه تحت تخریب، تبخیر، اتمیزه و یونیزاسیون قرار می‌گیرد. سپس اتم‌ها و یون‌ها انرژی را از پلاسمای جذب می‌کنند که باعث می‌شود الکترون‌های درون آن‌ها از یک سطح انرژی به سطح دیگر منتقل شوند. وقتی الکترون‌ها به حالت پایه می‌رسند، نوری با طول موج مخصوص هر عنصر ساطع می‌شود. سپس شدت انتشار اندازه‌گیری شده با شدت مواد مرجع با غلظت‌های شناخته شده مقایسه، تا غلظت‌های اصلی مربوطه را در یک نمونه ناشناخته تعیین گردد (گرین فیلد^۱ و همکاران، ۱۹۶۴؛ وندت و فاسل^۲، ۱۹۶۵). این تکنیک می‌تواند همزمان ۶۰ عنصر را با حساسیت بالا و یک دامنه دینامیکی خطی فوق‌العاده گسترده اندازه‌گیری کند که شاید برجسته‌ترین ویژگی روش ICP-OES باشد (بالارم و همکاران، ۱۹۹۵). بنتلین و پوزبن^۳ (۲۰۱۰) پس از انتخاب مناسب‌ترین خطوط طیفی، غلظت‌های پایین لانتانیدهای طبیعی را مستقیماً توسط ICP-OES تعیین کرده‌اند. اما به طور کلی، به دلیل تداخل طیفی متعددی که در هنگام تعیین عناصر نادر خاکی در مواد زمین‌شناسی مشاهده می‌شود، لازم است قبل از تعیین آن‌ها توسط ICP-OES، یک روش جداسازی و پیش تغلیظ را انجام دهیم. اندازه‌گیری دقیق عناصر کمیاب در حضور غلظت زیاد

1. Greenfield
2. Wendt and Fassel
3. Bentlin and Pozebon

فصل سوم: تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۷۷

عناصر نادر خاکی در یک نمونه چالش برانگیز است؛ زیرا طیف‌های مختلف توسط عناصر نادر خاکی منتشر می‌شوند. چاسو^۱ و همکاران (۲۰۱۴) نتایج بسیار با کیفیتی برای مواد مغناطیسی اکسید سریم، اکسید گادولینیوم و NdFeB با استفاده از ICP-OES به دست آورده‌اند. به طور کلی، به دلیل پیچیدگی‌های طیفی و غلظت‌های نسبتاً کم عناصر نادر خاکی در انواع مختلف سنگ‌ها، جداسازی آن‌ها از طریق تبادل یونی پس از هضم نمونه، قبل از تجزیه و تحلیل توسط ICP-OES توصیه می‌گردد که این مرحله باعث می‌شود این روش کاربرد کمتری داشته باشد (والش^۲ و همکاران، ۱۹۸۱؛ جارویس و جارویس^۳، ۱۹۸۵؛ بالارام و همکاران، ۱۹۹۵). کلاریس و همکاران (۲۰۱۷) عناصر نادر خاکی را در مواد معدنی و کشاورزی با استفاده از ICP-OES با اندازه‌گیری سیگنال‌های انتشار شعاعی و همچنین مشاهده حالت دوگانه برای به دست آوردن تاریخچه تشکیل ژئوشیمیایی، وضعیت تغذیه گیاه، و احتمال آلودگی تعیین کرده‌اند.

۳-۶- طیف‌سنجی انتشار اتمی پلاسما مایکروویو (MP-AES)

تکنیک تحلیلی MP-AES در سال ۲۰۱۱ معرفی شده است که به نظر می‌رسد جایگزین جذابی برای ICP-OES است در جهت اندازه‌گیری عناصر نادر خاکی باشد. سیستم MP-AES با استفاده از گاز نیتروژن برای تولید پلاسمای مایکروویو با درجه حرارت بالا، با طراحی نسبتاً جدیدی، از مشعل پلاسما استفاده می‌کند (هامر^۴، ۲۰۰۸). کارایی MP-AES برای اندازه‌گیری عناصر کمیاب در نمونه‌های مختلف زمین‌شناسی و زیست محیطی (از جمله پساب‌های صنعتی، آب، رسوبات، خاک، سنگ و کانه) در ۵ سال گذشته تایید شده است (بالارام و همکاران، ۲۰۱۳ الف، ۲۰۱۴؛ کامالا^۵ و همکاران، ۲۰۱۴؛ سرینیواسولو^۶ و همکاران، ۲۰۱۷). هلمچی^۷ و همکاران (۲۰۱۶) یک روش جدید برای هضم سریع کانه‌های دارای عناصر نادر خاکی ابداع و مقدار عناصر REE را توسط MP-AES و سلول واکنش پویا ICP-MS اندازه‌گیری کردند. نتایج به دست آمده با استفاده از روش‌های MP-AES و ICP-MS یکسان بود. توپاز^۸ و همکاران (۲۰۱۵) اسکاندیم را با استفاده از MP-AES در یک نمونه لاتریت بررسی و نشان داد که نتایج این روش با نتایج بدست آمده از ICP-MS قابل مقایسه هستند. در حال حاضر MP-AES یک روش تحلیلی بالقوه برای مواد غیرآلی در انواع زمین‌شناسی و زیست محیطی است، زیرا دارای

1. Chausseau
2. Walsh
3. Jarvis and Jarvis
4. Hammer
5. Kamala
6. Sreenivasulu
7. Helmeczi
8. Tupaz

چندین مزیت آشکار نسبت به تکنیک‌هایی مانند F-AAS و ICP-OES می‌باشد. با توجه به شباهت سیستم‌های معرفی نمونه بین MP-AES و ICP-OES معمولی، پیش‌بینی می‌شود که معرفی نمونه و استراتژی‌های پیش‌تغلیظ نمونه که قبلاً برای ICP-OES معرفی شده‌اند، برای MP-AES نیز به همان اندازه کارا باشند، اما MP-AES را به دلیل ارزان‌تر بودن در آینده به یک روش جایگزین جذاب تبدیل خواهد شد.

۳-۷- طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)

ICP-MS به دلیل سادگی، حساسیت عالی، تداخل‌های بسیار محدود، دقت و صحت، در آزمایشگاه‌های تجزیه مدرن جایگاه بسیار مهمی دارد (بالارم، ۱۹۹۵). در گذشته، تا زمان ظهور ICP-MS، تعیین عناصر نادر خاکی در نمونه‌های زمین‌شناسی یک کار دشوار و گران بود که شامل جداسازی آن‌ها با استفاده از روش‌های زمان‌بر مانند ته‌نشینی، استخراج انحلالی و تبادل یونی، قبل از تجزیه توسط تکنیک‌هایی مانند XRF و ICP-OES بود. حتی روش INAA برای تعیین این عناصر نیز به دلیل نیاز به تابش و خنک‌کننده نمونه زمان‌بر بود. اما ارتباط موفقیت آمیز ICP با طیف‌سنج جرمی چهار قطبی، ارزشمندترین افزودنی را به روش‌های موجود برای تجزیه بنیادی در اختیار پژوهشگران قرار داده است (هوک^۱ و همکاران، ۱۹۸۰). منبع ICP اتم‌های عناصر موجود در نمونه را به یون تبدیل می‌کند. نمونه‌ها، معمولاً به صورت محلول پس از عبور از محفظه به صورت آئروسول به پلاسمای می‌رسند. معرفی سیستم‌های مختلف مانند لیزر ابلیشن و تکنیک‌های مختلف کروماتوگرافی اجازه تجزیه مستقیم مواد جامد را ایجاد نمود. در دمای بالا به دست آمده در منبع پلاسمای، اکثر عناصر از جمله آن‌هایی که دارای پتانسیل یونیزاسیون بالاتر هستند می‌توانند تقریباً کاملاً اتمیزه و یونیزه شوند. سپس بخشی از یون‌های تولید شده توسط طیف‌سنج جرمی جدا و شناسایی و بر اساس نسبت‌های m/z مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرند. طی ۳۵ سال گذشته، ICP-MS به عنوان یک روش آزمایشگاهی قدرتمند برای تجزیه سریع چند عنصری شناخته شده است. توانایی تشخیص بسیار پایین، تعداد بالای نمونه، نیاز به مقادیر بسیار کم، تطبیق‌پذیری عناصر (اصلی، فرعی، کمیاب و فوق‌العاده کمیاب) و قابلیت تشخیص ایزوتوپی برخی از ویژگی‌های بسیار مهمی است که ICP-MS را به یک روش اندازه‌گیری عالی برای تجزیه انواع مواد تبدیل کرده است (بالارم و همکاران، ۱۹۹۵).

پژوهشگران زیادی در سراسر جهان حد تشخیص عناصر نادر خاکی را در انواع مختلف مواد با استفاده از ICP-MS تعیین کرده‌اند (دیت و گری^۲، ۱۹۸۵؛ جارویس و جارویس، ۱۹۸۵؛ لیچته^۳

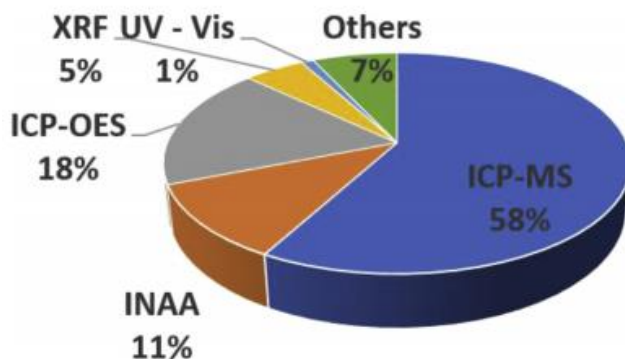
1. Houk
2. Date and Grey
3. Lichte

فصل سوم: تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۷۹

و همکاران، ۱۹۸۷؛ بالارم، ۱۹۹۶؛ دی^۱ و همکاران، ۲۰۱۸). این فناوری می‌تواند داده‌های بسیار دقیق ایزوتوبی را در مواد مختلف از جمله زمین‌شناسی به پژوهشگران نماید (تاناکا^۲ و همکاران، ۲۰۱۸). اکنون روش ICP-MS (از جمله HR-ICP-MS) در مقایسه با سایر تکنیک‌های تحلیلی معروف مانند INAA، ICP-OES، و طیف‌سنجی نوری، برای تعیین دقیق REE به طور گسترده برای مواد مختلف (شکل ۸-۱) استفاده می‌شود. در جدول ۳-۸ نتایج اندازه‌گیری غلظت عناصر نادر خاکی (میکروگرم بر گرم) در مواد مرجع گره‌کهای منگنز سازمان زمین‌شناسی ایالات متحده توسط روش‌های تجزیه مختلف (از جمله ICP-MS) جهت مقایسه آورده شده است (نات و همکاران، ۱۹۹۲).

ابداع ICP-TOF-MS در چند وقت اخیر، بعد دیگری در تجزیه و تحلیل عناصر کمیاب ایجاد کرده است (مایرز و هیفتجه^۳، ۱۹۹۳؛ ماهونی^۴ و همکاران، ۱۹۹۷؛ بالارم و همکاران، ۲۰۱۳ ب). ICP-TOF-MS سرعت جمع‌آوری داده‌ها، انتقال یون بالا و اندازه‌گیری همه توده‌ها از منبع یونی استخراج شده ارائه می‌دهد که منجر به حدهای تشخیص بهتری نسبت به ICP-MS می‌شود. در جدول ۸-۱ داده‌های عناصر نادر خاکی (میکروگرم بر گرم) ماده مرجع پلی متال هندی (به دست آمده توسط ICP-TOF-MS در مقایسه با نتایج سایر روش‌های تحلیلی مانند INAA و ICP-MS ارائه شده است. در سال‌های اخیر از بین اشکال مختلف ICP-MS، سامانه HR-ICP-MS به دلیل حساسیت و توانایی فوق‌العاده بالای آن در تشخیص چندین تداخل طیفی، توسط جامعه علمی اعتبار ویژه‌ای پیدا کرده است. در فناوری HR-ICP-MS یک منبع ICP را با یک تجزیه‌کننده مغناطیسی دو کانونی، برای آنالیز فلز کمیاب / فوق‌العاده کمیاب و / یا اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوبی ترکیب نموده‌اند (بالارم، ۲۰۱۸؛ ساتیانارایانان^۵ و همکاران، ۲۰۱۸ الف؛ سینگ^۶ و همکاران، ۲۰۱۸). این روش را می‌توان با وضوح بالا برای آشکارسازی تداخل‌های پیچیده (بردشاو^۷ و همکاران، ۱۹۸۹) یا حتی در وضوح پایین‌تر برای ایجاد حدود تشخیص بسیار کم استفاده کرد. فناوری فعلی HR-ICP-MS قدرت آشکارسازی تا ۱۰،۰۰۰ را دارد که معمولاً در تنظیمات تعیین شده دستگاه با وضوح پایین، متوسط و زیاد کار می‌کند (والدر و فریمن^۸، ۱۹۹۲؛ ساتیانارایانان و همکاران، ۲۰۱۸ ب). این حساس‌ترین تکنیک تجزیه موجود برای اندازه‌گیری مواد غیر آلی است که در داده‌های جدول ۳-۸ حدود تشخیص آن در مقایسه با برخی از تکنیک‌های دیگر نمایان است.

1. Dey
2. Tanaka
3. Mayers and Hieftje
4. Mahoney
5. Satyanarayanan
6. Singh
7. Bradshaw
8. Walder and Freedman



شکل ۳-۱- کاربرد تکنیک‌های مختلف تحلیلی برای اندازه‌گیری REE در مواد زمینی و محیط زیست (ICP-MS شامل HR-ICP-MS نیز می‌باشد).

جدول ۳-۳- مقایسه غلظت REE (میکروگرم بر گرم) در مواد مرجع گرهکهای منکنز Nod-، USGS، A-1 و Nod-P-1 توسط روش‌های تحلیلی مختلف.

Elements	Nod-A-1 (collected from Atlantic Ocean)				Nod-P-1 (collected from Pacific Ocean)				
	ICP-MS	ICP-OES	INAA	SSMS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	INAA	SSMS
La	115	112	133	130	105	103	107	120	82
Ce	656	676	668	>300	318	288	296	289	280
Pr	21.7	-	-	23.0	27.5	-	-	-	27.0
Nd	94	105	85.3	94	114	135	143	113	110
Sm	20.4	24.7	20.9	21.0	27.2	33.8	35.3	30.4	28.0
Eu	5.81	6.10	4.48	4.80	7.44	7.75	9.04	6.57	6.80
Gd	34.3	23.6	26.5	22.0	33.8	27.0	32.5	29.4	24.0
Tb	4.20	-	-	3.80	4.53	-	-	-	4.20
Dy	25.80	22.40	-	22.0	25.99	29.20	27.00	-	25.00
Ho	5.09	4.70	-	5.30	4.73	5.13	4.93	-	5.10
Er	15.6	14.4	-	15.0	13.3	15.2	13.4	-	13.0
Tm	2.19	-	-	-	1.72	-	-	-	-
Yb	15.40	11.80	16.30	13.50	13.26	12.30	11.50	13.8	13.00
Lu	2.21	1.92	2.16	-	1.75	1.89	1.66	1.85	-

ICP-MS: نات و همکاران (۱۹۹۲)؛ ICP-OES: اینگری و پونتر^۱ (۱۹۸۷)؛ INAA: فلانگان و گوتفريد^۲ (۱۹۸۰)؛ SSMS: رانکین و گلاسی^۳ (۱۹۷۹).

فناوری MC-ICP-MS ترکیبی از ICP-MS و یک منبع پلاسما (ICP)، یک فیلتر انرژی، یک آنالیزر مغناطیسی و چند مجموعه برای اندازه‌گیری همزمان ایزوتوپ‌های مختلف است. این

1. Ingri and Ponter
2. Flanagan and Gottfried
3. Rankin and Glasby

فصل سوم: تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۸۱

سامانه قدرتمند نسبت‌های دقیق چند ایزوتوپ را به طور همزمان اندازه‌گیری می‌کند که پیشرفت قابل توجهی در درک ما از فرآیندهای زمین‌شناسی، بیولوژیکی، هسته‌ای و فیزیکی در محیط‌های زمینی و فرازمینی را فراهم می‌نماید (بالارم، ۲۰۱۸). این روش احتمالاً بهترین روش موجود برای تعیین دقیق نسبت عناصر نادر خاکی و ایزوتوپی است. اگرچه محلول ایزوتوپی با استفاده از طیف‌سنجی جرمی یونیزاسیون حرارتی (TIMS) بهترین روش برای تشخیص و تثبیت پرتوهای یونی برای این عناصر است (به عنوان مثال ماسودا^۱ و همکاران، ۱۹۷۳) ما فقط MC-ICP-MS داده‌های تجدیدپذیر (۲۰/۲ درصد) را برای همه این عناصر در نمونه‌های زمین‌شناسی، خیلی سریع فراهم می‌کند (بیکر^۲ و همکاران، ۲۰۰۲). داده‌های بسیار دقیق، با عدم اطمینان تحلیل < ۱٪ را می‌توان با استفاده از روش ایزوتوپی MC-ICP-MS به دست آورد (کنت^۳ و همکاران، ۲۰۰۴).

۳-۸- طیف‌سنجی جرمی تخلیه تابش

طیف‌سنجی جرمی تخلیه تابش^۴ (GD-MS) ترکیبی از روش تخلیه تابش و طیف‌سنجی جرمی است. اساس این روش مشابه طیف‌سنجی نشر اتمی تخلیه تابش (GD-AES) است با این تفاوت که در طیف‌سنجی نشر اتمی فوتون‌های نشری اتم برای اندازه‌گیری استفاده می‌شود ولی در طیف‌سنجی جرمی m/z اتم‌ها جهت شناسایی کمی و کیفی آنها به کار می‌رود. طیف‌سنجی جرمی تخلیه تابش (GD-MS) نیز به روشی تحلیلی برای تجزیه و تحلیل ترکیبات اصلی، فرعی، کمیاب و بسیار کمیاب در یک دامنه وسیع (ng / g تا ۱۰۰)، برای مواد جامد از جمله متالورژی زمین‌شناسی و مواد نیمه هادی (رسانا و غیر رسانا) با کاربری گسترده تبدیل شده است (کینگ^۵ و همکاران، ۱۹۹۵؛ بکر و دیتزه^۶، ۲۰۰۳). اولین مدل تجاری GD-MS، مدل مغناطیسی VG 9000 (Thermo Elemental، وینسفورد^۷ - انگلستان) در سال ۱۹۸۵ ساخته شد. با در نظر گرفتن محدودیت‌های تشخیص برای عناصر نادر خاکی مختلف به سطوح زیر میکروگرم بر گرم، این روش برای بررسی سطح خلوص اکسیدهای نادر خاکی ارزشمند است.

۳-۹- فناوری تجزیه درجا

میکرو آنالیز غلظت‌های اساسی نمونه‌های جامد یک روش جذاب در توسعه علوم آزمایشگاهی بوده است. گری^۸ (۱۹۸۵) اولین کسی بود که امکان آنالیز مستقیم جامدات توسط ICP-MS را با

1. Masuda
2. Baker
3. Kent
4. Glow Discharge Mass Spectrometry
5. King
6. Becker and Dietze
7. Winsford
8. Gray

استفاده از لیزر ایلیشن (LA-ICP-MS) نشان داد. در مقایسه با محلول نیولاسیون ICP-MS برای آنالیز نمونه‌های زمین‌شناسی، تجزیه و تحلیل LA-ICP-MS مزایای مختلفی از جمله زمینه بسیار کم، سطوح کم تداخل اکسید و هیدروکسید، روش آماده‌سازی ساده‌تر نمونه، تجزیه سریع و مقرون به صرفه بودن را دارد. به عنوان مثال، از همین نمونه‌های تهیه شده برای تجزیه XRF می‌توان برای تعیین عناصر اصلی، فرعی و برخی از عناصر کمیاب مثل عناصر نادر خاکی توسط روش LA-ICP-MS استفاده کرد. جان^۱ و همکاران (۱۹۹۳) یک روش سریع برای تجزیه این عناصر و چند عنصر کمیاب دیگر را مستقیماً بر روی سنگ کل ذوب شده، با استفاده از روش لیزری ICP-MS پیشنهاد کردند. در این روش، تمام عناصر نادر خاکی از جمله Y و Sc را می‌توان در حد زیر میکروگرم بر گرم اندازه‌گیری کرد. در یک مطالعه، تاناکا^۲ و همکاران (۲۰۰۷) غلظت این عناصر را در نمونه‌های کربناتی با استفاده از LA-ICP-MS تعیین کرده‌اند. اثر ماتریکس در تجزیه LA-ICP-MS با استفاده از شیشه‌های NIST و CaCO₃ مصنوعی همراه با عناصر نادر خاکی به عنوان استانداردهای کالیبراسیون بررسی شدند. تأثیر ماتریکس در تجزیه با فناوری LA-ICP-MS نسبتاً کم است. لیو^۳ و همکاران (۲۰۱۳) یک بررسی عالی برای کاربرد LA-ICP-MS برای آنالیز عناصر اصلی، فرعی و چند عنصر کمیاب از جمله عناصر نادر خاکی در نمونه‌های زمین‌شناسی انجام دادند. طیف‌سنج جرمی یونی ثانویه^۴ (SIMS) یا Ion-Microprobe یکی از بهترین تکنیک‌ها برای تجزیه و تحلیل این عناصر در مواد زمین‌شناسی است (سانو^۵ و همکاران، ۱۹۹۹). SIMS برای تولید یون‌های analyte به پدیده فیزیکی "sputtering" متکی است. یک پرتوی اولیه از یون‌ها (به طور کلی O یا Cs) با پتانسیل چند کیلوولت به یک نمونه جامد شتاب می‌دهد. تأثیر این یون‌های اولیه به تدریج در سطح نمونه پراکنده می‌شوند. به این ترتیب، بخشی از نمونه یونیزه شده و به صورت یون ثانویه پدیدار می‌شوند. یون‌های "ثانویه" (گونه‌های analyte) معرف ویژگی‌های نمونه هستند که برای شناسایی و کمی‌سازی بعدی به طیف‌سنج جرمی وارد می‌شوند (میر^۶ و همکاران، ۱۹۸۷). این روش هم قادر به تجزیه و تحلیل نسبت ایزوتوپی و هم تجزیه و تحلیل اولیه با دقت کمتر از میکروگرم بر گرم با وضوح بسیار بالا هستند. وضوح SIMS (۱۰-۵ میلی متر) بهتر از LA-ICP-MS است که به طور معمول بیش از ۱۰ میلی متر است. با این حال، SIMS یک روش تحلیلی سریع‌تر و پیچیده‌تر از LA-ICP-MS است. روش تحلیلی مشابه و بسیار پیشرفته،

1. John

2. Tanaka

3. Liu

4. Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS

5. Sano

6. Muir

فصل سوم: تکنیک‌های تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی / ۸۳

میکروپروپ یونی (SHRIMP) با وضوح بالا (تقریباً ۲۵ میلی‌متر) است که بیشتر برای تعیین نسبت‌های ایزوتوپی با دقت بالا کاربرد دارد. برای تعیین توزیع عناصر نادر خاکی در شیشه‌های خاکستر، برای آزمایش این عناصر نسبت به شیشه، در مطالعات مربوط به استخراج آن‌ها از خاکستر زغال سنگ نیز استفاده می‌شود (ایرلند^۱ و همکاران، ۲۰۱۸؛ کلکر^۲ و همکاران، ۲۰۱۷).

پژوهشگاه علوم زمین

1. Ireland
2. Kolker

پروہشکادہ علوم زمین

فصل چهارم
طبقه بندی ذخایر عناصر نادر خاکی

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

۴-۱- مقدمه

اگرچه عناصر نادر خاکی در پوسته زمین نسبتاً فراوان هستند، اما برخلاف بیشتر فلزات، به ندرت در کانسارهای قابل استخراج متمرکز می‌شوند.

ذخایر جهانی عناصر نادر خاکی در کشورهای چین، برزیل، ویتنام، روسیه و هند در حدود ۱۳۰ میلیون تن گزارش شده است (سازمان زمین‌شناسی ایالات متحده، ۲۰۱۸) (جدول ۴-۱) که از نظر زایشی در چهار محیط زمین‌شناسی شامل: کربناتیت‌ها، سنگ‌های آذرین قلیایی، کانسارهای رسی-جذب یونی و کانسارهای پلاسری قرار دارند.

به این ترتیب، کانسارهای عناصر نادر خاکی را با توجه به منشأ، کانی‌شناسی و شکل می‌توان در کانسارهای اولیه و ثانویه طبقه‌بندی نمود. کانسارهای اولیه آن‌هایی هستند که در اثر یکی از فرآیندهای ماگمایی و یا گرمایی شکل گرفته‌اند. این کانسارها معمولاً مرتبط با سنگ‌های آذرین قلیایی و کربناتیت‌ها بوده و در محیط‌های کشتی جای گرفته‌اند. کانسارهای ثانویه در اثر فرسایش و هوازدگی ایجاد می‌شوند و ممکن است به صورت پلاسری، لاتریت و بوکسیت شناسایی شوند. (جدول ۳-۲). سوئرباتز^۲ (۲۰۱۷) کانسارهای مهم عناصر نادر خاکی را از نظر اقتصادی به چهار گروه شامل: (۱) سنگ‌های آذرین قلیایی؛ پگماتیت‌ها و کربناتیت‌ها، (۲) کانسارهای باقی‌مانده، (۳) پلاسره‌های کانی سنگین، و (۴) زغال سنگ‌ها طبقه‌بندی نموده است. افزون بر آنها در نوشته حاضر، ذخایر عناصر نادر خاکی در رسوبات حوضه‌های اقیانوسی و منابع فرازمینی نیز به طور مختصر معرفی خواهند شد. همچنین در شرح انواع ذخایر و کانسارهای عناصر نادر خاکی، نمونه‌هایی از مناطق مختلف جهان معرفی ارائه خواهد شد.

جدول ۴-۱- فهرست کانسارهای عناصر نادر خاکی توصیف شده در این فصل.

کانسار	محل	نوع	عناصر نادر خاکی اصلی	کانی های عناصر نادر خاکی
Mountain Pass	California, USA	Carbonatite	La, Ce, Nd	Bastnaesite
Bayan Obo	Inner Mongolia, China	Carbonatite/hydrothermal	LREE	Bastnaesite, parisite, monazite
Mount Weld	SW-Australia	Laterite/carbonatite	LREE	Apatite, monazite, synchysite, churchite, plumbogummite-group minerals
Ilímaussaq (Kvanefield, Kringlerne, Motzfeldt Sø)	Greenland (Denmark)	Peralkaline igneous	La, Ce, Nd, HREE	Eudialyte, steenstrupine
Pilanesberg	South Africa	Peralkaline igneous	Ce, La	Eudialyte
Steenkampskraal	South Africa	Vein	La, Ce, Nd	Monazite, apatite
Hoidas Lake	Canada	Vein	La, Ce, Pr, Nd	Apatite, allanite
Thor lake	Canada	Alkaline igneous	La, Ce, Pr, Nd, HREE	Bastnaesite
Strange Lake and Misery Lake	Canada	Alkaline igneous / hydrothermal	La, Ce, Nd, HREE	Gadolinite, bastnaesite
Nolans Bore	Australia	Vein	La, Ce, Nd	Apatite, allanite
Norra Kärr	Sweden	Peralkaline igneous	La, Ce, Nd, HREE	Eudialyte
Khibina and Lovozero	Russia, Kola Peninsula	Peralkaline igneous	LREE + Y, minor HREE	Eudialyte, apatite
Nkwombwa Hill	Zambia	Carbonatite	LREE	Monazite, bastnaesite
Kagankunde	Malawi	Carbonatite	LREE	Monazite-Ce, bastnaesite-Ce
Tundulu	Malawi	Carbonatite	LREE	Synchesite, parisite, bastnaesite
Chinese ion adsorption deposits	South China	Soils	La, Nd, HREE	Clay minerals
Maoniuping	Sichuan, China	Carbonatite	LREE	Bastnaesite
Dong Pao	Vietnam	Carbonatite	LREE	Bastnaesite, parisite

۴-۲- ذخایر آذرین آلکالن

سنگ‌های آذرین آلکالن در اثر ذوب‌بخشی سنگ‌های عمیق گوشته ایجاد و پس از صعود، در پوسته زمین جای گیر می‌شوند. این سنگ‌ها بر اساس مقدار عناصر آلکالی (Na_2O + K_2O) و سیلیس تعریف می‌شوند (برای تعاریف دقیق به سورنسن^۱ (۱۹۷۴) و اشتریکایزن^۲ (۱۹۶۷، ۱۹۸۰) مراجعه کنید). فراوانی سنگ‌های آذرین آلکالن کمتر از یک درصد حجم سنگ‌های آذرین را تشکیل می‌دهند اما به دلیل کانی‌شناسی خاص و همراهی عناصر لیتوفیل بزرگ یون (یا LILE)، از جمله عناصر نادر خاکی و عناصر Sr، Ta، Nb، Zr، Ba و Li اهمیت دارند. هم‌چنین ممکن است با کانسارهای اقتصادی آپاتیت و الماس نیز در ارتباط باشند (فیتون و آپتون^۳، ۱۹۸۷). ماگمای آلکالن هنگام صعود در پاسخ به فعل و انفعالات پیچیده از جمله دما، فشار و شیمی سنگ‌های اطراف، از نظر شیمیایی تغییر می‌کند این فعل و انفعالات پیچیده، منجر به شکل‌گیری انواع مختلفی از کانسارهای عناصر نادر خاکی می‌شود (ری و شوکلا^۴، ۲۰۰۴). سنگ‌های میزبان آلکالن شامل طیفی از سینیت‌های نفلین‌دار، تراکیت‌ها تا گرانیت‌های پرآلکالن هستند که در محیط‌های تکتونیکی درون قاره‌ای، همراه ماگماتیسم مناطق ریفتی، گسل‌های محلی یا نقاط داغ تظاهر دارند.

کانی‌سازی عناصر نادر خاکی نیز در مجموعه‌های آلکالن لایه‌ای، استوک‌های گرانیتی، و دایک‌های تأخیری و به ندرت در تراکیت و کانسارهای ولکانو کلاستیکی وجود دارند (داستال^۵، ۲۰۱۷). نمونه‌هایی از کانسارهای عناصر نادر خاکی مرتبط با سنگ‌های آذرین آلکالن، پس مانتین کالیفرنیا، بایان ابو چین و یتربی^۶، سوئد و... هستند که در ادامه شرح داده می‌شوند. کانسار بایان ابو چین، بزرگ‌ترین کانسار عناصر نادر خاکی، یک کانسار کربناتی مرتبط با سنگ آذرین درجه بالا است که حدود ۸۰ درصد از عناصر نادر خاکی سبک جهان را تأمین می‌کند (ورپلانک^۸ و همکاران، ۲۰۱۴). کربناتیت‌های مجموعه کربناتی آلکالن الترامافیک دره سونگ^۹، مناطق جایتیا هیلز^{۱۰} غربی و خاسی هیلز^{۱۱} شرقی از مقالات^{۱۲}، در شمال شرق هند توسط سینگ و همکاران (۲۰۱۴) همراه با مقادیر

1. Sörensen
2. Streckeisen
3. Fitton and Upton
4. Ray and Shukla
5. Dostal
6. Bayan Obo
7. Ytterby
8. Verplanck
9. Sung Valley
10. Jaintia Hills
11. Khasi Hills
12. Meghalaya

۹۰/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

دلگرم کننده برای عناصر نادر خاکی {مجموع عناصر نادر خاکی سبک از ۸۹۵,۱۷ تا ۱۲۶۴,۸۵ (میکروگرم بر گرم) و مقادیر مجموع عناصر نادر خاکی سنگین از ۶۰,۹۸ تا ۸۱,۹۲ (میکروگرم بر گرم)} شناسایی شده‌اند.

۴-۲-۱- کانسار پس مانتین

برای مدت طولانی، کانسار پس مانتین^۱ در کالیفرنای آمریکا، اصلی ترین کانسار عناصر نادر خاکی جهان بود (شکل ۳-۱). اکتشاف زمین شناسی در این منطقه از سال ۱۸۶۱ آغاز شد. اما مهم ترین ذخایر معدنی غنی از عناصر نادر خاکی بعدها کشف شد. در مراحل اکتشاف اورانیوم در سال ۱۹۴۹، رخنمون یک رگه به شدت پرتوزا نزدیک معدن طلا و سولفید سرب کویین^۲ یافت شد که دارای مقادیر زیادی کانی سنگین قهوه‌ای رنگ به نام باستانزیت بود (شکل ۳-۲). پس از پیدا کردن رگه‌های پرتوزا دیگر، پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که مقدار زیادی باستانزیت همراه با برخی کانی‌های توریم دار در این منطقه وجود دارد (هوت^۳، ۱۹۵۴).



شکل ۴-۱- موقعیت کانسار پس مانتین (بالون نارنجی) بر روی تصویر- نقشه گوگل مپ (۲۰۱۵).
شهر لس آنجلس در مرکز و پایین نقشه است.

1. Pass
2. Queen
3. Hewett



شکل ۴-۲- باستانازیت (ماده زرد رنگ). پس مانتین کالیفرنیا. نمونه از مجموعه مرکز تنوع زیستی لیدن هلند، نمونه ST 82224 (عکس توسط فونکن^۱ با کسب اجازه).

شرکت مولیبدنیوم آمریکا^۲ در فوریه سال ۱۹۵۰ مجوزهای لازم برای مطالعه توده‌های کانهدار را تهیه و عملیات حفاری را آغاز کرد (هوت، ۱۹۵۴). طی این مطالعات رگه‌های بسیاری همراه با کانی‌های نادر خاکی در اطراف تپه‌های منطقه پس مانتین یافت شد. در سال ۱۹۵۰، ج. س. السون از سازمان زمین‌شناسی آمریکا و د. ف. هوت^۳ شروع به تهیه نقشه زمین‌شناسی منطقه کردند. آن‌ها توده بزرگی از یک سنگ کربناته همراه با مقدار به نسبت بالایی باریت (در حدود ۲۰ درصد) کشف و آن را توده کربناتی-سولفیدی کویین نامیدند. تحقیقات آزمایشگاهی نشان داد که بخش بزرگی از سنگ‌های کربناته- باریت دار، دارای ۱۵-۵ درصد باستانازیت هستند.

برای سنگ‌های کربناته پس مانتین در کنار منشأ ماگمایی، یک منشأ رسوبی نیز در نظر گرفته می‌شد، اما سرانجام مشخص شد که منشأ توده‌های کربناتی، آذرین بوده است (السون^۴ و همکاران، ۱۹۵۴). ترکیب میانگین کنسانتره پس مانتین در جدول ۴-۳ آورده شده است. شکل ۴-۲ نمونه ای از سنگ کربناتی به نام سوویت^۵ را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۲- ترکیب میانگین کنسانتره پس مانتین (کاستر^۶، ۲۰۰۸).

اکسید	درصد وزنی
La ₂ O ₃	33.79
CeO ₂	49.59
Pr ₆ O ₁₁	4.12
Nd ₂ O ₃	11.16
Sm ₂ O ₃	0.85
Eu ₂ O ₃	0.105

1. J.H.L. Voncken
2. Molybdenum Corporation of America
3. J. C. Olson of the USGS and D.F. Hewett
4. Olson
5. Sovite
6. Castor

Gd ₂ O ₃	0.21
Tb ₄ O ₇	0.016
Dy ₂ O ₃	0.034
Ho ₂ O ₃	0.034
Er ₂ O ₃	0.006
Tm ₂ O ₃	0.002
Yb ₂ O ₃	0.002
Y ₂ O ₃	0.13
جمع کل	100.049



شکل ۴-۳- کمپلکس آلکالن و کربناتیبی سوویت، سوئد. از مجموعه مرکز تنوع زیستی مرکز لیدن هلند، نمونه RGM387008.0. (عکس از ج.ا.چ.ل. فونکن^۱، با کسب مجوز).

۴-۲-۲- کانسار بایان ابو

مغولستان داخلی یک منطقه مستقل از چین است که با روسیه و مغولستان هم مرز است. محل بایان ابو^۲ در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. بزرگترین معدن- شهر در استان است. نام بایان ابو به صورت Baiyun-Obo یا Baiyun Ebo تلفظ می‌شود (دانشنامه انگلیسی آنلاین^۳، ۲۰۱۴؛ میندات^۴، ۲۰۱۴).

کانسار در رسوبات گروه بایان ابو قرار گرفته است (شکل ۴-۴). این گروه از ماسه سنگ‌های دگرگونی درجه پایین، سیلت، سنگ آهک و دولومیت تشکیل شده است. ذخایر معدنی در ناودیس بایان (یا ناودیس کوان^۵، یانگ^۶ و همکاران، ۲۰۰۹)، و میزبان مرمر دولومیتی (متا- رسوبی^۷) همراه با لایه‌های کوارتزیتی (در چینه شناسی محلی واحد H-8) پوشیده شده با شیل، نمایان است. سن

1. J.H.L. Voncken
2. Bayan Obo
3. Encyclopedia Britannica online
4. Mindat
5. Kuan
6. Yang

۷. دولومیت یک سنگ کربناتی است که دارای کلسیت < ۵۰٪ و دولومیت < ۵۰٪ است (Visser, 1980). اصطلاح دولوستون برای جلوگیری از سردرگمی با دولومیت معدنی آورده شده است CaMg(CO₃)₂ اما مورد قبول عموم نیست.

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۹۳

مرمرهای دولومیتی پروتروزوئیک میانی است. کانی‌سازی در بایان ابو در اثر فرآیند هیدروترمال موثر بر روی توده مرمری به صورت جایگزینی تشکیل شده است. ظاهراً شیل‌های پوشاننده دولومیت به صورت عاملی برای تأثیر بیشتر سیالات هیدروترمال کانی‌ساز، عمل نموده‌اند (دریو^۱ و همکاران، ۱۹۹۰). به باور بیشتر پژوهشگران نیز این ذخایر معدنی در اثر دگرسانی هیدروترمال تشکیل می‌شوند (یانگ و همکاران، ۲۰۰۹؛ یانگ و لی باس^۲، ۲۰۰۴؛ دریو و همکاران، ۱۹۹۰؛ کیائو و همکاران^۳، ۱۹۹۷؛ چائو و همکاران^۴، ۱۹۹۷). منشأ سیال هیدروترمالی، ماگمای کربناتی مشتق شده از گوشته (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۲) یا ماگمای (کربناتی) تولید شده در نتیجه فرورانش بوده است (دریو و همکاران، ۱۹۹۰). شایان ذکر است که کانسار بایان ابو تنها دارای کانی‌سازی عناصر نادر خاکی نیست بلکه کانی‌سازی قابل توجهی از آهن و نئوبیم در آن وجود دارد. ذخیره معدنی شامل: تقریباً ۱۵۰ میلیون تن سنگ آهن با عیار میانگین ۳۵ درصد؛ یک میلیون تن کانسنگ نئوبیم با عیار میانگین ۰/۱۳ درصد و حداقل ۴۸ میلیون تن کانسنگ اکسید عناصر نادر خاکی با عیار میانگین ۶ درصد است (دریو و همکاران، ۱۹۹۰). کانسار در سال ۱۹۲۷ کشف و بهره برداری از معدن برای استخراج آهن (نه استخراج عناصر نادر خاکی و نئوبیم) در سال ۱۹۵۷ آغاز شد. وانگ و همکاران (۱۹۹۴) برای تشکیل کانسار، سن ۴۵۰-۵۵۵ میلیون سال کامبرین پیشین تا اردویسین پسین) گزارش کرده‌اند. ترکیب میانگین کانسنگ در جدول ۳-۴ آورده شده است.

جدول ۴-۳- ترکیب میانگین عناصر نادر خاکی کانسنگ بایان ابو (ژی لی و یانگ، ۲۰۱۴).

اکسید	درصد وزنی
La ₂ O ₃	24-26
CeO ₂	50
Pr ₆ O ₁₁	3-5
Nd ₂ O ₃	16-18
Sm ₂ O ₃	1.5
Eu ₂ O ₃	0.2
Gd ₂ O ₃	0.4
(Tb-Lu) ₂ O ₃	0.2-0.3
Y ₂ O ₃	0.3

1. Drew
2. Yang and Le Bas
3. Qiao
4. Chao
5. Zhi Li and Yang



شکل ۴-۴- موقعیت کانسار بایان ابو^۱ (برگرفته از دریو^۲ و همکاران (۱۹۹۰) و ویکی پدیا^۳ (۲۰۱۴)).

۴-۲-۳- کانسارهای کمپلکس آلکان ایلیماساق

کمپلکس ایلیماساق^۴ یک مجموعه کاملاً متفاوت در جنوب غربی گرینلند متشکل از سنگ‌های آذرین آلکان ایالت گارد^۵ (در غرب یونان) است. کمپلکس ایلیماساق محلی است که ماگمای آگپاتی برای اولین بار معرفی شد. سنگ‌های آگپاتی، سینیت‌های نفلین‌دار و پرآلکانی هستند که در آن‌ها به جای کانی‌های متداول حاوی REEs و Zr، Ti (مثل زیرکن و ایلمنیت) کانی‌های پیچیده‌تری مانند اودالیت^۶، استن استروپین^۷، رینکیت^۸ و موساندریت^۹ وجود دارد (سورنسن، ۱۹۹۲، ۱۹۹۷). سایر کانی‌های مهم آنیگماتیت^{۱۰} و آستروفیلیت^{۱۱} هستند. سن این مجموعه توسط چند پژوهشگر بررسی و حدود ۵۰ تا ۱۱۳۰ میلیون سال و ۲۱ تا ۱۱۶۸ میلیون سال تعیین شده است (سورنسن، ۲۰۰۱؛ بلاکلند^{۱۲} و همکاران، ۱۹۷۶). سن اخیر در محدوده بین پروتروزوئیک پیشین و پروتروزوئیک میانی است. کانسار ایلیماساق ذخیره زیادی از اورانیم، عناصر نادر خاکی و روی دارد. این کمپلکس در نزدیکی ریز ساخت‌های موجود در جنوب گرینلند واقع شده که بهره‌برداری آن را مطلوب کرده

1. Bayan Obo
2. Drew
3. Wikipedia
4. Ilímaussaq
5. Gardar
6. eudialyte
7. steenstrupine
8. rinkite
9. mosandrite
10. Aenigmatite (Na₂Fe+2 5TiSi₆O₂₀)
11. Astrophyllite (K₂Na(Fe, Mn)7Ti₂Si₈O₂₆(OH)₄)
12. Blaxland

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۹۵

است (کانی و انرژی گرینلند^۱، ۲۰۱۴). در کمپلکس ایلیماساق دو کانسار کوانفجلد و کینگلرن^۲ با کیفیت خیلی بالا برای عناصر نادر خاکی کشف شده است.



شکل ۴-۵- موقعیت ایلیماساق در گرینلند (برگرفته و اصلاح شده از گوگل مپ، ۲۰۱۵).

۴-۲-۳-۱- کانسار کوانفیلد

کانسار کوانفیلد^۳ در دهه ۱۹۵۰ کشف شد و در طی دهه‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۸۰ مطالعات گسترده‌ای بر روی آن صورت گرفت. استن استروپین کانی اصلی دارای عناصر نادر خاکی این کانسار است. کانسار کوانفیلد دارای سریم (تقریباً ۴۰ درصد)، لانتانیم (تقریباً ۲۵ درصد)، نئودیمیم (تقریباً ۱۵ درصد)، ایتریم (تقریباً ۱۰ درصد)، پرازئودیمیم (تقریباً ۵ درصد) و حدود ۵ درصد عناصر نادر خاکی سنگین است. مجموع ذخایر عناصر نادر خاکی در این کانسار بالغ بر ۶۱۹ میلیون تن است که ۴۳۷ میلیون تن ذخیره قطعی و ۱۸۲ میلیون تن ذخیره احتمالی می‌باشد (سورنسن و کالوینگ^۴، ۲۰۱۱).

1. Greenland Minerals and Energy
2. Kvanefjeld and Kringlerne
3. Kvanefjeld
4. Sørensen and Kalvig

۴-۲-۳-۲- کانسار کرینگلرن

کانسار کرینگلرن^۱ در کومولاهای پایینی نفلین سینیت‌های آگپائتی لایه‌ای تشکیل شده است. کومولاها از چرخه ۲۹ لایه ایی، با ضخامت کلی حدود ۲۰۰ متر تشکیل شده‌اند. آن‌ها از سینیت‌های با میزان بالای آرفدسونیت سیاه، سینیت‌های غنی از آدالیت‌های قرمز و سینیت‌های با میزان بالای فلدسپار سفید تشکیل شده‌اند (سورنسن و کالوینگ، ۲۰۱۱). این کانسار دارای ۱۰۰۰ میلیون تن ذخیره با میزان ۲ درصد ZrO_2 ، ۰/۲۵ درصد Nb_2O_5 ، ۰/۵ درصد REO، ۰/۱ درصد Y_2O_3 ، ۰/۲۵ درصد Ta_2O_5 است. توزیع عناصر نادر خاکی سبک و سنگین در اودپالیت به ترتیب ۸۸ و ۱۲ درصد گزارش شده است (GEUS, 2011). به نظر می‌رسد کرینگلرن از عناصر نادر خاکی سنگین بسیار غنی است (تنبریز^۲، ۲۰۱۴). پس از بهره برداری، نام "تنبریز" به کانسار (معدن تنبریز گرینلند) اطلاق می‌شود که از مخفف نام عناصر: Ta برای تانتالیم، Nb برای نئوبیم، REE برای عناصر نادر خاکی و Z برای زیرکونیم تشکیل شده است (نام اختصاری فلزاتی که از معدن استخراج می‌شوند).

۴-۲-۴- کانسار متزفلد

کانسار متزفلد^۳ که بخشی از کمپلکس ایگالیکو^۴ در ۶۰ کیلومتری شمال شرق کمپلکس ایلیماساق است. سن زمین‌شناسی این کانسار، ۱۲۷۳ میلیون سال، و به طور مشابهی با ایلیماساق از سکانس سنگ‌های آگپائتی تشکیل شده است. در این کانسار، زون پگماتیسی و دگرسانی گرمابی تأخیری آن، سبب تشکیل منطقه غنی شده‌است که در گذشته برای ارزیابی احتمالی کانی سازی نئوبیم-تانتالیم به دقت مورد بررسی قرار گرفته است. در سال ۲۰۱۲، ارزیابی مجدد در مورد پتانسیل عناصر نادر خاکی آن شروع شده است (استین فلت^۵، ۲۰۱۲). واحدهای سنگی کانسار متزفلد از نظر بافت و کانی‌شناسی بسیار متغیر هستند و تمرکز بسیار بالایی از توریم، اورانیم، نئوبیم، تانتالیم، زیرکونیم، عناصر نادر خاکی و مقداری مواد فرار (مثل فلوتور و آب) دارند. منطقه بالایی کانسار دارای بیشترین تنوع سنگی می‌باشد و از عناصر یاد شده غنی است (فینچ^۶ و همکاران، ۲۰۰۱؛ توکیانن^۷، ۲۰۱۴).

-
1. Kringlerne
 2. Tanbreez
 3. Motzfeldt
 4. Igaliko
 5. Steenfelt
 6. Finch
 7. Tukiainen

۴-۲-۵- کانسار پیلانزبرگ

پیلانزبرگ^۱ یک توده نفوذی آگپاتی حلقوی شکل، در مجاورت واحدهای گرانیتی و نوریتی کمپلکس بوشولد، در آفریقای جنوبی است. سن مجموعه پیلانزبرگ پروتروزوئیک میانی (تقریباً ۵۰ تا ۱۲۵۰ میلیون سال قبل) است. این مجموعه از سنگ‌های پیروکلاستیک و گدازه با ترکیب فنولیتی تا تراکیتی تشکیل شده و توسط توده‌های نفیلین سینیتی متنوع، دایک‌های تینگویتی^۲ و ورقه‌های مخروطی بزرگ قطع شده‌اند (ریبرو الیو و ویلیام جانز^۳، ۱۹۹۹). پیلانزبرگ در ۱۲۰ کیلومتری شمال غرب پرتوریا قرار گرفته و یک پارک ملی و منطقه حفاظت شده است (شکل ۴-۴). یکی از سنگ‌های اصلی این مجموعه سینیت سبز است که تقریباً ۲۰ درصد اودیالیت، به عنوان حمل‌کننده اصلی عناصر نادر خاکی دارد (ریبرو الیو و ویلیامز-جانز، ۱۹۹۹).



شکل ۴-۶- موقعیت کانسار پیلانزبرگ (بالون نارنجی) در آفریقای جنوبی (برگرفته و اصلاح شده از گوگل مپ، ۲۰۱۵).

۴-۲-۶- کانسار استین کامپس کرال

معدن استین کامپس کرال^۴ در ۳۵۰ کیلومتری شمال شهر کیپ تاون^۵ در ایالت کیپ شمالی، در آفریقای جنوبی قرار گرفته است. این معدن برای اولین بار برای استخراج توریم و عناصر نادر خاکی توسط شرکت آنگالو^۶ آمریکا از سال ۱۹۵۲ تا ۱۹۶۳ به بهره برداری رسید. این معدن در سال ۱۹۶۳ بسته شد اما به خاطر وجود ذخایر مهم عناصر نادر خاکی مجدداً بازگشایی شد

1. Pilanesberg
2. Tinguaitite (معادل دایک فنولیتی است)
3. Ribeiro Olivo and Williams-Jones
4. Steenkampskraal
5. Cape Town
6. Angalo

۹۸/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

(آندرولی^۱ و همکاران، ۱۹۹۴). از نظر زمین‌شناسی، سن واحدهای سنگی این ناحیه، پروتروزوئیک میانی است. کانی‌سازی در یک رگه کانه‌دار حاوی مونازیت، مقدار کمی آلانیت، زنونتیم (حاوی عناصر نادر خاکی)، آپاتیت و توریت تشکیل شده است. در این کانسار، مونازیت غنی از سرییم و لاتانیم همراه با تمام عناصر نادر خاکی دیگر (از جمله ایتیریم) است. ترکیب میانگین آن شامل: ۴۵ درصد وزنی اکسیدهای عناصر نادر خاکی، ۴ درصد وزنی اکسید توریم، ۱۸ درصد وزنی اکسید فسفر، ۱ درصد وزنی مس، ۱/۵-۰/۱ درصد وزنی اکسید زیرکونیم است. اکسید اورانیم تا ۶۰۰ گرم در تن در این کانسار اندازه‌گیری شده است. طلا دیگر عنصر ارزشمند این کانسار است. ترکیب عناصر نادر خاکی معدن (جانز و هانکاکس^۲، ۲۰۱۲) در جدول ۴-۴ آورده شده است.

جدول ۴-۴- ترکیب عناصر نادر خاکی معدن استین کامپس کراال.

عناصر	درصد وزنی
Y ₂ O ₃	0.91
La ₂ O ₃	4.78
CeO ₂	10.5
Pr ₆ O ₁₁	1.18
Nd ₂ O ₃	4.1
Sm ₂ O ₃	0.643
Eu ₂ O ₃	0.014
Gd ₂ O ₃	0.436
Tb ₄ O ₇	0.052
Dy ₂ O ₃	0.221
Er ₂ O ₃	0.065
Tm ₂ O ₃	0.006
Yb ₂ O ₃	0.025
Lu ₂ O ₃	0.003
کل	22.935

۴-۲-۷- کانسار دریاچه هویداس

کانسار هویداس^۳ در بخش جنوبی ایالت رانه^۴ در شمال ساسکاتچوان^۵ کانادا قرار دارد. ایالت رانه همچنین میزبان کانسار اورانیوم حوضه آتاباسکا^۶ است. سن کانی‌سازی حدود ۱/۸۷ میلیارد سال گزارش شده است (هالپین^۷، ۲۰۱۰).

1. Andreoli
2. Jones and Hancox
3. Hoidas
4. Rae
5. Saskatchewan
6. Athabasca
7. Halpin

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۹۹

کانسار عناصر نادر خاکی دریاچه هویداس یک سیستم منشعب و تجمع مجددی از رگه‌های موجود در سنگ‌های نفوذی گرانیته تا تونالیتی است. آپاتیت و آلانیت بیشتر عناصر نادر خاکی را حمل می‌کنند و فقط مقدار جزئی این عناصر در موناژیت و باستانزیت حضور دارد. در حال حاضر عناصر نادر خاکی اصلی لانتانیم، سریم، پرازئودیمیم و نئودیمیم همراه با مقدار جزئی ساماریم و دیسپرسیم است. عیار کل عناصر نادر خاکی در کانسار ۲ تا ۴ درصد گزارش شده است (هلپین، ۲۰۱۰). در مورد منشأ کانی‌سازی نظریات مختلفی وجود دارد که توسط هلپین (۲۰۱۰) خلاصه شده است. پیشنهاد شده که آن‌ها مرتبط با ماگمای کربناتیته یا آلکالن هستند. بهره برداری از کانسار دریاچه هویداس به وسیله گریت وسترن مینرال گروپ طراحی شده است.

۴-۲-۸- کانسار نچالاچو (دریاچه تور)

دریاچه تور^۱ در مناطق شمال غربی کانادا قرار دارد، در ۵ کیلومتری شمال کانال هارن دریاچه بزرگ اسلاو^۲ و تقریباً در ۱۰۰ کیلومتری شرق- جنوب شرقی یلونایف^۳ واقع شده است (آوالون ریر ریر متال، ۲۰۱۵ الف). کانسار نچالاچو^۴ (دریاچه تور) در حاشیه جنوبی استان آرکتیک اسلاو^۵ کانادا واقع شده است. این کانسار در مرکز کمپلکس آذرین بلچفورد^۶ قرار دارد که از سنگ‌های یک مجموعه اولیه گابرو، کوارتزسینیت و گرانیته و مجموعه جوانتر گرانیته با هسته سینیتی تشکیل شده است (سینیت دریاچه تور). مجموعه اولیه به نسبت پرآلومین، و مجموعه سنگ‌های جوانتر ماهیت آلکالن دارند.

این سنگ‌ها همچنین به طرز چشمگیری غنی از نئوبیم، عناصر نادر خاکی، فلئور و تا حدی بریلیم و لیتیم هستند (کرنی و ترومن^۷، ۱۹۸۵). شرکت آوالون ریر متال مطالعه امکان سنجی استخراج کانسار را تکمیل کرده است که بر اساس آن به نظر می‌رسد از عناصر نادر خاکی سنگین غنی شده است (آوالون ریر متال، ۲۰۱۵ ب و ج). هم‌اکنون ذخیره تخمینی کانسار حدود ۱۲/۵۶ میلیون تن است که به طور متوسط ۱/۷۱ درصدوزنی TREO، ۰/۳۸ درصدوزنی HREO و ۲۲/۵ درصدوزنی HREO/TREO دارد (آوالون ریر متال، ۲۰۱۵ ج).

1. Thor
2. Hearne Channel of the Great Slave Lake
3. Yellowknife
4. Avalon Rare Metals
5. Nechalacho
6. Archaean Slave
7. Blachford
8. Cerny and Trueman

۴-۲-۹- کانسار دریاچه استرنج و دریاچه میسری

کمپلکس دریاچه استرنج^۱ (آ.ک.آ مجموعه لاک بریسون^۲) در مرز ایالت‌های کبک و لابرادور^۳ کانادا، یک گرانتیت پرآلکالن است که در سنگ‌های دگرگونی و کوارتز مونوزونیتی نفوذ کرده است. این کمپلکس در ۲۵۰ کیلومتری شمال شرقی شفزیویل^۴ (کبک) و ۱۵۰ کیلومتری غرب ناین^۵ (لابرادور) قرار دارد. سن جایگیری قدیمی‌ترین توده نفوذی در این منطقه تقریباً ۲ تا ۱۲۴۰ میلیون سال است (میلر^۶ و همکاران، ۱۹۹۷). کمپلکس از سه واحد اصلی تشکیل شده که آخرین آن‌ها دارای کانی‌زایی فلزات نادر است که از لحاظ سن، جایگاه تکنونیکی، ارتباط مکانی (از طریق بازسازی صفحه) و شیمیایی مشابه با سنگ‌های ایالت گارد^۷ در جنوب گرینلند هستند (میلر و همکاران، ۱۹۹۷) (به شرح کانسار ایلیماساق نگاه کنید). ترکیب میانگین کانسنگ دریاچه استرنج در جدول ۵-۴ آورده شده است.

کانسار دریاچه میسری^۸ در سال ۲۰۰۷، به دنبال مطالعات صحرایی و نمونه‌برداری اولیه از یک ناهنجاری مغناطیسی ناحیه‌ای، توسط شرکت سهامی کوست ریر مینرال شناسایی شد. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های سنگی این کانسار غلظت ۲۷ درصدوزنی اکسید آهن، ۱/۲ درصدوزنی اکسید فسفر، ۱/۵ درصدوزنی اکسید تیتانیم و ۲/۲۵ درصدوزنی اکسید کل عناصر نادر خاکی را نشان داده است. تحقیقات بعدی در سال ۲۰۰۹ موجب شناسایی کمپلکس بزرگ سنگ‌های آلکالن نفوذی حاوی عناصر نادر خاکی در این منطقه شد. دریاچه میسری در ۱۲۰ کیلومتری جنوب کانسار دریاچه استرنج قرار دارد. این دریاچه ۴۴۸۵۶ هکتار مساحت دارد (کوئست ریر مینرال، ۲۰۱۴). توده نفوذی میسری از لحاظ زمین‌شناسی و ژئوشیمیایی مشابه با سنگ‌های نفوذی دریاچه استرنج است.

جدول ۴-۵- میانگین ترکیب ماده معدنی کانسار دریاچه استرنج (کوئست ریر مینرال، ۲۰۱۴).

	زون غنی شده	قلمرو گرانتیت
>>>> ذخیره	20,020 تن	258,108 تن
>>>> ترکیب	درصد وزنی	درصد وزنی
La ₂ O ₃	0.150	0.120
CeO ₂	0.360	0.270
Pr ₆ O ₁₁	0.039	0.030
Nd ₂ O ₃	0.140	0.110
Sm ₂ O ₃	0.036	0.024

1. Strange
2. a.k.a. the Lac Brisson complex
3. Quebec and Labrador
4. Schefferville
5. Nain
6. Miller
7. Gardar
8. Misery

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۱۰۱

Eu ₂ O ₃	0.002	0.001
Gd ₂ O ₃	0.039	0.023
Tb ₄ O ₇	0.009	0.005
Dy ₂ O ₃	0.066	0.032
Ho ₂ O ₃	0.015	0.007
Er ₂ O ₃	0.049	0.022
Tm ₂ O ₃	0.008	0.003
Yb ₂ O ₃	0.051	0.022
Lu ₂ O ₃	0.007	0.003
Y ₂ O ₃	0.470	0.220
جمع کل	1.018	0.451

۴-۲-۱۰- کانسار نولانزبر

کانسار نولانزبر^۱ (منطقه آروناتا، ن ت^۲) در منطقه‌ای واقع شده است که کربناتیت مودتانک^۳، کمپلکس آزرین مردر^۴ و چندین پگماتیت قلع و تانتالیم‌دار هم وجود دارند. این کانسار در سال ۱۹۹۵ کشف شده است (آرافورا ریسورسز^۵، ۲۰۱۴). کربناتیت‌ها، پگماتیت‌ها و سایر سنگ‌های حاوی عناصر نادر خاکی کانسار نولانزبر، دارای رگه‌های فلوتورآپاتیت‌دار و زون‌های برشی است که میزبان بیشتر آن‌ها گرانیت گنایس است. سنگ‌های گرانیت گنایسی در اثر هوازدگی به شدت کائولینیتی شده و کانی‌سازی ثانویه از عناصر نادر خاکی در آن‌ها پدید آمده است. ترکیب میانگین عناصر نادر خاکی در سنگهای کانسار نولانزبر در جدول ۴-۶ آورده شده است.

جدول ۴-۶- ترکیب میانگین عناصر نادر خاکی در کانسار نولانزبر (آرافورا ریسورسز، ۲۰۱۴).

عناصر نادر خاکی	عناصر
La	19.1
Ce	48.7
Pr	5.9
Nd	20.6
Sm	2.3
Eu	0.39
Gd	0.99
Tb	0.08
Dy	0.32
Y	1.35
دیگر	0.21

1. Nolans Bore
2. Arunta Region, NT
3. Mud Tank
4. Mordor
5. Arafura Resources

۴-۲-۱۱- کانسار نورا کار^۱

کمپلکس آذرین آلکانل نورا کار در جنوب سوئد در ایالت سمالند^۲، در حدود ۱/۵ کیلومتری شرق دریاچه وترن^۳ و حدود ۱۵ کیلومتری شمال-شمال شرق شهر کوچک گرانا^۴ واقع شده است. این کمپلکس توسط آ. ای. تورنیوه^۵ در سال ۱۹۰۶ کشف (تورنیوه، ۱۹۰۶) و توسط فون اکرمان^۶ (۱۹۶۸) به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. توده نفوذی بیضی شکل این منطقه با قطرهای ۱۲۰۰ و ۴۰۰ متری حدود ۱۴۸۹۸ میلیون سال قبل تشکیل شده است (سیوکویست^۷ و همکاران، ۲۰۱۳). کانسار توسط شرکت سهامی تاسمان متال^۸ مورد بهره برداری قرار گرفته است. کانی اصلی کانسار نورا کار اودیالیت است که به ویژه از عناصر نادر خاکی سنگین غنی (بیش از ۵۰ درصد مقدار کلی عناصر نادر خاکی) می باشد.

۴-۲-۱۲- کانسارهای لووزرو^۹ و خیبینا^{۱۰}

ایالت آلکانل کولا، شبه جزیره کولا^{۱۱}، کارلینای شمالی و مناطق مجاور فنلاند شمالی را در برمی گیرد. دو توده نفوذی آگپائیتی بزرگ عمده مراکز ماگمایی هستند. توده خیبینا متشکل از نفیلین سینیت های پتاسیم ۱- سدیم دار و پتاسیم دار همراه با سنگ های الترابازیک- آلکانل و کربناتیتی است. در توده لووزرو، لویجاوریت های^{۱۲} آگپائیتی (رخنمون نمونه^{۱۳}) وجود دارد که کمپلکس لایه ای مشابه با کمپلکس ایلیماساق گرینلند را تشکیل می دهند. داده های ژئو کرونولوژی سن پالئوزوئیک را برای توده های نفوذی منطقه نشان می دهند (آرزامستو^{۱۴} و همکاران، ۲۰۰۸). توده خیبینا با مساحت ۱۳۲۷ کیلومتر مربع توده نفیلین سینیت آگپائیتی بزرگتر منطقه است. در نزدیکی آن کمپلکس آگپائیتی لووزرو با مساحت ۶۵۰ کیلومتر مربع رخنمون دارد (شکل ۴-۷). این توده در ۲۰ کیلومتری شمال شرقی خیبینا قرار دارد. هر دو کمپلکس آلکانل دارای ذخایر آپاتیت و لوپاریت با ارزش اقتصادی بالا هستند. آپاتیت در کمپلکس آلکانل خیبینا، عمدتاً از نوع فلوئور آپاتیت

1. Norra Kärr
2. Småland
3. Vättern
4. Gränna
5. A. E. Törnebohm
6. von Eckermann
7. Sjöqvist
8. Tasman Metals Ltd
9. Lovozero
10. Khibina
11. Kola
12. lujavrites
13. type locality
14. Arzamastsev

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۱۰۳

$Ca_5(PO_4)F$ غنی شده از عناصر نادر خاکی سبک (لانتانیم، سریم، پرازئودیمیم، نئودیمیم، ساماریوم، یوروپیم) است. گستره مقادیر عناصر $LREEs + Y$ از ۴۲۶۸ تا ۴۴۶۴ گرم در تن (با میانگین ۶۵۶ گرم در تن برای نئودیمیم) است. مقدار عناصر نادر خاکی سنگین تر (گادولیم، دیسپرسیوم، اربیم، ایتربیم) کم و جزئی ($HREEs = 405 \text{ ppm}$) است (استولز و می‌یر^۱، ۲۰۱۲).



شکل ۴-۷- محل توده‌های نفوذی لوزرو و خیبینا (برگرفته و اصلاح شده از گوگل مپ، ۲۰۱۵).

۴-۲-۱۳- ذخیره کربناتیتهی نکومبوا هیل^۲ و سایر کانسارهای شرق و مرکز آفریقا کانسار کربناتیتهی نکومبوا هیل زامبیا^۳ مهم‌ترین کانسار عناصر نادر خاکی در آفریقای مرکزی است (ترنر^۴ و همکاران، ۱۹۸۹). در ابتدا این منطقه به عنوان یک ذخیره سنگ آهن مورد مطالعه و نقشه برداری قرار گرفت اما پژوهش‌های دقیق‌تر نشان که یک توده^۵ کربناتیتهی آذرین بیضوی شکل، با ابعاد ۱۲۰۰*۶۰۰ مترمربع و حدود ۳۰۰ متر ارتفاع است. سن این توده ۶۷۹۲۵ میلیون سال هم ارز نئوپروتروزوئیک تعیین شده است (اسنلینگ^۶، ۱۹۶۵). به نظر می‌رسد که جایگیری توده نکومبوا هیل به‌وسیله یک گسل بزرگ با روند شمال شرق - جنوب غرب کنترل شده است. سیل و دایک‌های

1. Stoltz and Meyer
2. Nkwombwa Hill
3. Zambia
4. Turner
5. plug
6. Snelling

۱۰۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

فروکربناتیتهی دارای زنولیت‌های زاویه‌دار نامنظم با اندازه معمول ۱۰ سانتی‌متر یا بیشتر هستند که به صورت محلی بیش از ۲۵-۲۰ درصد حجم سنگ را تشکیل می‌دهند. کانی‌سازی عناصر نادر خاکی در نکومبوا هیل محدود به این زنولیت‌ها است (زامبزی و همکاران، ۱۹۹۷). ترکیب شیمیایی میانگین زنولیت‌ها در جدول ۴-۷ آورده شده است. عناصر نادر خاکی عمدتاً عناصر نادر خاکی سبک هستند. کانی‌سازی عیار بالای عناصر نادر خاکی به وسیله شرکت انگلیسی به نام گالیلو ریسورس^۱ که در سال ۲۰۰۵ تأسیس شده، مورد بهره‌برداری قرار گرفته است.

سایر ذخایر عناصر نادر خاکی کربناتیتهی در آفریقای مرکزی و شرقی عبارتند از:

• کانسار کانگانکوند^۲:

کانسار کانگانکوند در یکی از چند مجموعه کربناتیتهی در جنوب مالاوی قرار دارد و از نظر زمین‌شناسی با بخش دره‌ای شایر^۳ از سیستم ریفتی آفریقای شرقی مرتبط است. تفاوت عمده مجموعه کربناتیتهی کانگانکوند با سایر مجموعه‌های منطقه، نبود سنگ‌های سبیتی و دیگر سنگ‌های سیلیکاته مثل لامپروفیر و ملانفلینیت است (دورایس و امی و شیخ^۴، ۲۰۱۴). کانی‌های اصلی دارنده عناصر نادر خاکی در این مجموعه کربناتیتهی شامل: مونازیت سریم‌دار، باستانزیت سریم‌دار و به میزان کمتر فلورنسیت-گویازیت^۵ هستند (وال و ماریانو^۶، ۱۹۹۶). ذخیره کانسار کانگانکوند ۲/۵۳ میلیون تن با عیار ۴/۲۴ درصد کانی‌های نادر خاکی تخمین زده می‌شود.

• کانسار توندولو^۷:

این کانسار در یک توده کربناتیتهی با رگه‌های حاوی کانی‌سازی عناصر نادر خاکی سبک پدید آمده است. کانی‌های دارای عناصر نادر خاکی شامل سین چیسیت^۸، پاریسیت^۹ و باستانزیت هستند (انگونیا^{۱۰}، ۱۹۹۴). پروژه عناصر نادر خاکی سونگو هیل^{۱۱} بخشی از ایالت آکالان کرتاسه چیلوا^{۱۲} در جنوب مالاوی است که توسط شرکت سهامی مکانگو ریسورس^{۱۳} در حال استخراج است (گزارش شرکت مکانگو ریسورس^{۱۴}، ۲۰۱۴).

1. Galileo Resources Plc
2. Kangankunde
3. Shire
4. Duraiswami and Shaikh 2014
5. florencite-goyazite
6. Wall and Mariano
7. Tundulu
8. synchysite
9. parisite
- 10 Ngwenya
- 11 Songwe Hill
- 12 Chilwa
- 13 Mkango Resources Ltd
- 14 Phalombe License

۴-۲-۱۴- کانسار ماونیوپینگ

کانسار ماونیوپینگ^۱ سیچوان^۲ چین، دومین کانسار عناصر نادر خاکی سبک در چین است. این کانسار در کوه‌های جین‌پینگ‌شان^۳ شمالی، در کمربند کوهزایی میان قاره‌ای سنوزوئیک قرار دارد. این کانسار رگه‌ای درون کربناتیت قرار گرفته و از لحاظ ژنتیکی با مجموعه کربناتیتی مرتبط است. کانسار ماونیوپینگ خیلی شبیه به کانسار پس مانتین کالیفرنیا است. تمرکز بالایی از باستانزیت و باریت، مقدار کم ثوبیم و وجود سولفیدها وجوه تشابه دو کانسار است (وانگ و همکاران، ۲۰۰۱). کانسار ماونیوپینگ توسط پو^۴ (۱۹۸۸) کشف شده و ۰/۴ میلیون تن کانسنگ عناصر نادر خاکی با عیار ۲ درصد اکسید دارد. سن کربناتیت‌های مرتبط با این کانسار ۳/۴۰-۸/۲۷ میلیون سال است (چنج^۵ و همکاران، ۲۰۰۳؛ میندات ارگ، ۲۰۱۵).

جدول ۴-۷- ترکیب شیمیایی میانگین زنولیت‌های غنی از عناصر نادر خاکی کانسار نکومبوا هیل، زامبیا (زامبزی و همکاران، ۱۹۹۷).

اکسید	درصد وزنی
SiO ₂	0.52
Fe ₂ O ₃	1.09
La ₂ O ₃	8.25
Ce ₂ O ₃	15.35
Pr ₆ O ₁₁	1.25
Nd ₂ O ₃	1.76
Sm ₂ O ₃	0.15
Eu ₂ O ₃	0.12
Gd ₂ O ₃	0.26
SrO	1.95
BaO	12.28
MnO	0.58
CaO	15.65
MgO	7.70
P ₂ O ₅	1.27
LOI	28.10
جمع کل	96.30

1. Maoniuping
2. Sichuan
3. Jinpingshan
4. Pu
5. Cheng

۴-۲-۱۵- کانسار سارانو^۱

سارانو یک کانسار بزرگ کربناتیته در هندوستان است که غلظت‌های قابل توجهی از عناصر نادر خاکی دارد. این کانسار حاوی ۵/۵ درصد REO (اکسیدهای خاکی نادر) در دایک‌های کربناتیته با عرض حدود ۱۰ سانتی‌متری است (وال و ماریانو^۲، ۱۹۹۶). کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی سبک دیگری مثل باستنزیت، پاراسیت و سین چیسیت در کمپلکس کربناتیته آمبا دونگار^۳، گجرات^۴ گزارش شده است (دوراش کوپچ^۵ و همکاران، ۲۰۰۹). با استفاده از نقشه برداری زمین‌شناسی و روش‌های نمونه برداری ژئوشیمیایی کانالی، بوشان و کومار^۶ (۲۰۱۳)، پلاگ‌های کربناتیته، سیل و دایک‌هایی حاوی عناصر نادر خاکی در کامتای^۷ (بسیار نزدیک به کانسار سارانو)، منطقه بارمر^۸ (راجستان^۹ - هندوستان) کشف و گزارش کرده‌اند. بوشان^{۱۰} (۲۰۱۵) در مطالعات دقیق کربناتیته‌ها و همچنین پلاگ‌های ایچولیتی کامتای، منشأ کانسار را به فعالیت "نقطه داغ" گوشته، همزمان با فعالیت آتشفشانی دکن^{۱۱} نسبت داده است. اخیراً، بوشان و سومانی^{۱۲} (۲۰۱۹) مطالعه گسترده‌ای بر روی پتانسیل عناصر نادر خاکی و ایتیریم موجود در گرانیته پرآلکالن نئوپروتروزوئیک سیوانا^{۱۳} از مجموعه آذرین مالانی^{۱۴} (منطقه بارمر راجستان) و اعلام نمودند که این منطقه برای معدن کاری رو باز مناسب است. مقدار کل عناصر نادر خاکی در گرانیته پرآلکالن نئوپروتروزوئیک سیوانا از مجموعه آذرین مالانی از ۲ تا ۲/۵ درصد است. به باور پژوهشگران یاد شده، با روش‌های مناسب شستشو و جداسازی، حتی استخراج ۵۰ درصد از این ذخیره معدنی به دلیل قیمت بالای HREEs اقتصادی خواهد بود که با توجه به رخنمون واضح و برجستگی بالای ذخیره، هزینه معدنکاری روباز نیز حداقل خواهد بود.

۴-۳- ذخایر باقیمانده یا پسماندی

ذخایر باقیمانده^{۱۵} (پسماندی یا بازماندی) از هوازگی عمیق سنگ‌های آذرین، پگماتیت‌ها، کانسارهای مس - طلائی و اکسید آهن تشکیل می‌شوند. هوازگی شدید کربناتیت و توده‌های

1. Saranu
2. Wall and Mariano
3. Amba Dongar
4. Gujarat
5. Doroshkevich
6. Bhushan and Kumar
7. Kamthai
8. Barmer
9. Rajasthan
10. Bhushan
11. Deccan
12. Bhushan and Somani
13. Siwana
14. Malani
15. Residual deposits

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۱۰۷

نفوذی پرآکالان نیز ممکن است سبب تشکیل ذخایر مناسب حاوی کانی‌های REE به شکل کانسارهای باقیمانده شود. به عنوان مثال می‌توان به ذخایر لاتریتی حاوی عناصر نادر خاکی در جنوب چین، که در اثر هوازدگی گرانیت قلع‌دار پدید آمده، اشاره نمود. کانسارهای جذب یونی از انواع ذخایر باقیمانده یا پسماندی هستند که تنها در چین شناخته شده‌اند. در ناحیه شمال شرقی هند، شرایط آب و هوایی مناسبی برای توسعه برش‌های لاتریتی ضخیم و تشکیل کانسارهای REE پسماندی وجود دارد (سینگ^۱ و همکاران، ۲۰۱۴). در این مناطق، بوکسیت به عنوان کانه اصلی آلومینیوم، که در اثر هوازدگی سنگ‌های آلومینوسیلیکات ایجاد می‌شود (والتون^۲، ۱۹۷۲) به عنوان یک منبع غنی برای REE یافت می‌شود. تفاله جامد باقی‌مانده (گل سرخ) از فرآیند بایر^۳ برای تولید آلومینیوم، منبع بالقوه‌ای برای REE هستند (ویند^۴ و همکاران، ۲۰۱۸).

۴-۳-۱- کانسار کوه ولد

کانسار عناصر نادر خاکی کوه ولد^۵ در ۳۵ کیلومتری جنوب لاورتون^۶ (غرب استرالیا) در سال ۱۹۸۸ کشف شد اما به دلیل قیمت پایین عناصر نادر خاکی تولیدی چین، برای مدت طولانی مورد بهره‌برداری قرار نگرفت. زمانی که در سال ۲۰۰۹ عناصر نادر خاکی به اصطلاح بحرانی شد شرکت دارنده کانسار با نام شرکت لیناس^۷ تصمیم به بهره‌برداری از ذخایر غنی از عناصر نادر خاکی منطقه کوه ولد گرفت.

در ژانویه ۲۰۱۲، ذخیره معدنی کوه ولد ۲۳/۹ میلیون تن با عیار میانگین ۷/۹ درصد REO (معادل ۱/۹ میلیون تن REO) ارزیابی شد. از نظر زمین‌شناسی، زمان تشکیل کربناتیت کوه ولد پروتروزوئیک (تقریباً ۲۰۲۵ میلیون سال قبل) در کراتون ایل گارن^۸ تعیین شده است (هاتسون^۹ و همکاران، ۲۰۱۱). در این منطقه کربناتیت توسط یک لایه ضخیم خاک، رسوبات دریاچه‌ای و آبرفتی پوشیده می‌شود که ذخیره معدنی در لایه هوازده قرار دارد.

آباتیت، مونازیت و سین‌چیسیت^{۱۰} کانی‌های اولیه آذرین (واilet^{۱۱} و همکاران، ۱۹۸۹؛ لوترموسر^{۱۲}، ۱۹۹۰) و اکسی‌هیدروکسیدهای آهن، مونازیت ثانویه، چرچیت و کانی‌های گروه

1. Singh
2. Valeton
3. Bayer
4. Vind
5. Weld
6. Laverton
7. Lynas
8. Yilgarn
9. Hoatson
10. synchysite
11. Willett
12. Lottermoser

۱۰۸/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

پلومبوگمیت^۱ کانی‌های ثانویه دارای عناصر نادر خاکی در این کانسار هستند که بخش اصلی عناصر نادر خاکی و ایتیریم در موناژیت ثانویه، چرچیت و کانی‌های گروه پلومبوگمیت قرار دارد. عناصر نادر خاکی سبک ترجیحاً وارد موناژیت می‌شوند در حالی که عناصر نادر خاکی سنگین بیشتر در چرچیت یافت می‌شوند. میانگین ترکیب این کانسار در جدول ۴-۹ آورده شده است.

جدول ۴-۸- ترکیب میانگین کانسنگ کوه ولد (شرکت لیناس، ۲۰۱۳).

اکسید	درصد وزنی
La ₂ O ₃	25.50
CeO ₂	46.74
Nd ₂ O ₃	18.50
Pr ₆ O ₁₁	5.32
Sm ₂ O ₃	2.27
Dy ₂ O ₃	0.12
Eu ₂ O ₃	0.44
Tb ₂ O ₃	0.07

۴-۳-۲- ذخایر جذب یونی چین

این کانسارهای منحصراً به فرد عناصر نادر خاکی هستند که در اثر هوازدگی و شستشوی پوسته زمین فقط در چین گزارش شده‌اند. این نوع کانسار در سال ۱۹۶۹ در ایالت جیانگسی^۲ کشف شد. در این منطقه دو نوع کانسار جذب یونی شامل: نوع حاوی عناصر نادر خاکی سبک (A) و نوع حاوی عناصر نادر خاکی سنگین (B) وجود دارد. این نوع کانی‌سازی عناصر نادر خاکی در ایالت‌های دیگر چین شامل: فوجیان^۳، هونان^۴، گوان دونگ^۵ و گوانکسی^۶ نیز گزارش شده است. به نظر می‌رسد کانسارهای یاد شده در اثر هوازدگی گرانیت و خروج عناصر آن در زمان طولانی شکل گرفته‌اند. عناصر نادر خاکی به شکل یون‌های هیدراته مثبت هستند که بر روی سطح کانی‌های رسی مثل کائولینیت، هیالوسیت^۷ و اپلیت جذب می‌شوند. ذخایر جذب یونی عیار به نسبت پایینی دارند و به طور کلی شامل ۰/۵-۰/۵ درصد اکسید عناصر نادر خاکی همراه با مقدار زیادی عناصر نادر خاکی سنگین هستند (زی لی و یانگ، ۲۰۱۴). در جدول ۴-۹ ترکیب میانگین آن‌ها ارائه شده است. ذخیره شناخته شده آنها بیشتر از یک میلیون تن REO است. ذخیره شناخته شده عناصر نادر خاکی سنگین در چین، حدود ۸۰ درصد از کل ذخیره جهانی این عناصر است (زی لی و یانگ، ۲۰۱۴).

1. Plumbogummite (PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅·H₂O)
2. Jiangxi
3. Fujian
4. Hunan
5. Guangdong
6. Guanxi
7. halloysite

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۱۰۹

۴-۳-۳- کانسار دونگ پائو

در بخش شمال‌غربی استان لای چائو^۱ در منطقه تام دونگ^۲ ویتنام، کانسار بزرگ عناصر نادر خاکی وجود دارد. این کانسار به نام دونگ پائو^۳ دارای اشکال نامنظمی به صورت لانه‌ها، لندها و رگه‌هایی در یک منطقه برشی آهکی است که در اثر هجوم محلول‌های گرمایی دگرسان شده است. کانی‌زایی به صورت باستنزیت، فلوراسپار^۴ و پاراسیت^۵ به عنوان کانی‌های اصلی می‌باشد. کانسارهای ناحیه نام اکسی^۶ مشابه با کانسار دونگ پائو هستند (فونگ سام^۷، ۲۰۱۱). معدن نادر خاکی دونگ پائو ۱۱ مایل مربع مساحت و ۵ میلیون تن ذخیره دارد (فونگ سام، ۲۰۱۱). معدن دونگ پائو به طور مشترک توسط شرکت لای چائو ومیکو^۸ و شرکت توسعه نادر خاکی دونگ پائو ژاپنی اداره می‌شود (تالک ویتنام^۹، ۲۰۱۲).

جدول ۴-۹- ترکیب میانگین دو نوع کانسار جذب یونی حاوی عناصر نادر خاکی در چین (زی لی و یانگ^{۱۰}، ۲۰۱۴).

اکسید	درصد وزنی	
	نوع A	نوع B
La ₂ O ₃	31-40	2-5
CeO ₂	3-7	1-5
Pr ₆ O ₁₁	7-11	1-2
Nd ₂ O ₃	26-35	3-5
Sm ₂ O ₃	4-6	2-4
Eu ₂ O ₃	0.5	0.12
Gd ₂ O ₃	4	6
(Tb-Lu) ₂ O ₃	4-5	15-20
Y ₂ O ₃	9-11	>60

۴-۴- ذخایر پلاسری

تمرکز بالقوه‌ای از کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی، در ذخایر پلاسری دارای کانی سنگین^{۱۱} یافت می‌شود. بیشتر کانسارهای پلاسری با مقادیر قابل توجه کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی، کانسارهای با سن ترشیری یا کواترنری هستند که از مناطقی که دارای سنگ‌های

1. Lai Châu
2. Tam Duong
3. Dong Pao
4. Fluorspar
5. Parisite
6. Nam Xe
7. Fong Sam
8. Lai Chau-VIMICO Rare Earth Joint Stock Co.
9. Talk Vietnam
10. Zhi Li and Yang
11. Heavy mineral placer deposits

گرانیتی یا سنگ‌های دگرگونی درجه بالا هستند؛ مشتق شده‌اند. با این حال، کانسارهای پلاسری قدیمی با سن پرکامبرین، نیز ممکن است دارای مقادیر قابل توجهی از عناصر نادر خاکی باشند. مونازیت $[(Ce,Th)PO_4]$ ، یک کانی فرعی حاوی عناصر نادر خاکی در سنگ‌های آذرین، دگرگونی و رسوبی است که ممکن است با سایر کانی‌های سنگین در ذخایر پلاسری متمرکز شود. این کانی ارزشمند دارای سریم است و معمولاً تمرکز کمتری از عناصر نادر خاکی سبک و سنگین مثل Dy، Tb و Gd را در بر دارد. پلاسرهای رودخانه‌ای غنی از قلع در مالزی، پلاسرهای پالتو در ویت نام و اترسند^۱ آفریقای جنوبی، ذخایر پلاسری دریاچه لیوت^۲، انتاریو^۳ و کانسارهای ماسه ساحلی کرالا^۴، آندرا پرادش^۵، تامیل نادو^۶ و ادیشا^۷ در هندوستان نمونه‌هایی از کانسارهای پلاسری عناصر نادر خاکی هستند. اگرچه چین، مالزی و هند کشورهایی هستند که در حال حاضر درگیر فرآوری مونازیت هستند، برزیل و روسیه نیز وارد فرآوری مونازیت می‌شوند. پالپارثی^۸ و همکاران (۲۰۱۷) برای درک پتانسیل اقتصادی آن‌ها، مطالعه جامعی برای تعیین غلظت عناصر رادیواکتیو و عناصر نادر خاکی در کانسارهای پلاسری ساحلی، در مکان‌های منتخب در امتداد ساحل شرقی آندرا پرادش هند انجام داده است. غلظت‌های کم توریم و اورانیم باعث تبدیل مونازیت به کانی محدود "هسته‌ای" در هند شده است، و شرکت‌های خصوصی اجازه فرآوری آن را ندارند.

۴-۵- ذخایر عناصر نادر خاکی در زغال سنگ

با افزایش وقفه بین عرضه و تقاضای جهانی عناصر نادر خاکی، جستجوی منابع جایگزین آن‌ها اهمیت بیشتری پیدا کرده است، به ویژه برای کشورهایی که نیاز زیادی به واردات آن‌ها دارند. خاکستر زغال سنگ، که به عنوان زباله در نظر گرفته می‌شود، اکنون به عنوان منبع احتمالی بسیاری از عناصر، از جمله عناصر نادر خاکی است (فرانوس^۹ و همکاران، ۲۰۱۵) که به دلیل غلظت بالای عناصر نادر خاکی در بسیاری از زغال سنگ‌ها یا خاکستر آنها حتی به مقدار برابر یا بیشتر از "کانه‌های حاوی عناصر نادر خاکی معمولی است. مجموع عناصر نادر خاکی در خاکستر زغال سنگ جهان ۴۰۴ (میکروگرم بر گرم) است (دای^{۱۰} و همکاران، ۲۰۱۶). در حقیقت، حتی مقادیر بسیار بالاتر تا ۱۳۵۸ (میکروگرم بر گرم) عناصر نادر خاکی (از جمله Y) در این مواد

-
1. Witwatersrand
 2. Elliot
 3. Ontario
 4. Kerala
 5. Andhra Pradesh
 6. Tamil Nadu
 7. Odisha
 8. Palaparthi
 9. Franus
 10. Dai

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۱۱۱

گزارش شده است (هاور^۱ و همکاران، ۲۰۱۶). به عنوان مثال، در نمونه‌های زغال‌سنگ معدن زغال سنگ مزیانو^۲ (طبس-ایران) با سن تریاس بالایی تا ژوراسیک زیرین مجموع عناصر نادر خاکی در حدود 16.4-184 (با متوسط ۸۸,۹ میکروگرم بر گرم) است (پازند^۳، ۲۰۱۵). اما، ساهادو^۴ و همکاران (۲۰۱۸) در نمونه‌های زغال سنگ‌های ترشیری (شمال شرقی هند)، عناصر نادر خاکی خیلی کمی در مقایسه با متوسط زغال سنگ جهان گزارش کرده‌اند. باز یافت احتمالی عناصر نادر خاکی از زغال سنگ و خاکستر آن، یک زمینه تحقیقاتی جدید و مهیج است، که نشان‌دهنده یک تغییر الگوی چشمگیر برای زغال سنگ است (فرانوس و همکاران، ۲۰۱۵). برخی از دانشمندان بر این باورند که آینده عناصر نادر خاکی ممکن است با زغال سنگ باشد (آلوین^۵ و همکاران، ۲۰۱۷). در حال حاضر مطالعات گسترده‌ای برای بهینه‌سازی استخراج عناصر نادر خاکی از خاکستر زغال سنگ در حال انجام است (به عنوان مثال: فرانوس و همکاران، ۲۰۱۵؛ تاکارت^۶ و همکاران، ۲۰۱۸).

۴-۶- ذخایر رسوبات فلات قاره و کف اقیانوس

در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی برای یافتن ذخایر نادر خاکی در اعماق دریا انجام شده است. اگرچه این عناصر به طور خاص مد نظر نبوده‌اند، اما ذخایر جدیدی در اعماق دریا یافت شده‌اند. منشأ عناصر نادر خاکی در ذخایر دریایی متنوع است و می‌تواند مربوط به تجمع رسوبات رودخانه‌ای، فرآیندهای آئولین^۷ و گرمایی (دی بار^۸ و همکاران، ۱۹۸۵؛ ادرفلد و گراوز^۹، ۱۹۸۲) باشد. ذخایر معدنی در مناطق فلات قاره‌ای^{۱۰} اقیانوس‌ها مشابه سرزمین‌های مجاور اقیانوس است. هرچند کانی‌های فرسایش یافته از واحدهای سنگی مجاور اقیانوس با احتمال بیشتر به صورت ذخایر پلاسری در امتداد ساحل متمرکز می‌شوند اما کانسارهای پلاسری مشابه را می‌توان در بخش‌های دورتر از ساحل، در حوضه اقیانوسی نیز انتظار داشت. همچنین فلات‌های قاره‌ای، حاوی کانسارهای عظیمی از فسفریت (سنگ فسفات: یک سنگ رسوبی غیر آواری است) به عنوان منبع مهمی از عناصر نادر خاکی نیز هستند. مطالعات اخیر در مورد ذخایر فسفریت دریایی نشان می‌دهد که مقدار قابل توجهی عناصر نادر خاکی در فسفریت‌ها وجود دارد (مزومدار^{۱۱} و همکاران، ۱۹۹۹؛ نات^{۱۲} و

1. Hower
2. Mazino
3. Pazand
4. Sahadev
5. Alvin
6. Taggart
7. Aeolian
8. de Baar
9. Ederfeld and Greaves
10. continental shelf
11. Mazumdar
12. Nath

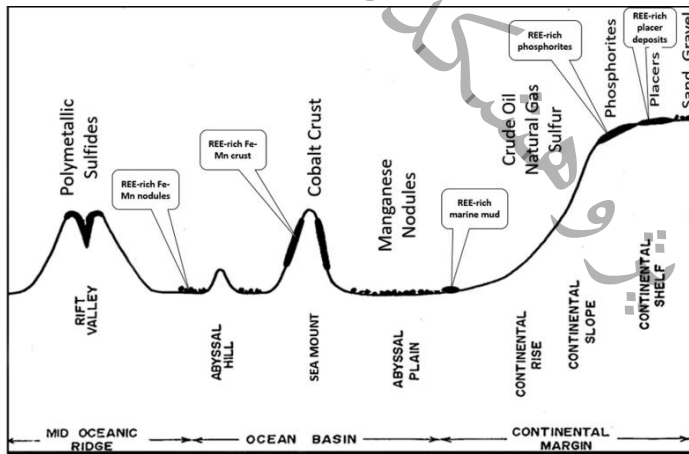
همکاران، ۲۰۰۰؛ خان^۱ و همکاران، ۲۰۱۲؛ دارت^۲ و همکاران، ۲۰۱۴؛ لی و شییر^۳، ۲۰۱۵). کانسارهای فسفریت برخلاف گرهک‌های منگنز و پوسته کبالتی به صورت رسوبات شیمیایی در فلات‌های قاره‌ای، در اعماق نسبتاً کم ژرف اقیانوسی شکل می‌گیرند (شکل ۴-۹). در این مناطق، بالا آمدن آب‌های سرد غنی از فسفات، باعث گرم شدن و کاهش حلالیت و رسوب فسفات می‌گردد. به طور طبیعی، در این فرآیند عناصر نادر خاکی جایگزین کلسیم در شبکه کانیایی فرانکولیت^۴، در رسوبات فسفریتی می‌شود (جارویس^۵، ۱۹۹۴). برخی از کانسارهای فسفریت حاوی عناصر نادر خاکی تا ۲۰۰۰ (میکروگرم بر گرم) هستند، اگرچه ترکیب این سنگ‌ها بیشتر به نوع و منشأ آن‌ها بستگی دارد. امسبو^۶ و همکاران (۲۰۱۵) ضمن نتایج تجزیه شیمیایی ۲۳ کانسار رسوبی فسفات (فسفریت) با REE تا ۱۸۰۰۰ (میکروگرم بر گرم) و HREE تا ۷۰۰۰ (میکروگرم بر گرم)، اعلام کردند که کانسارهای فسفریتی منابع بالقوه ارزشمند عناصر نادر خاکی نسبت به اکثر کانسارهای معمولی هستند. هم‌چنین مطالعات اخیر (هن^۷ و همکاران، ۲۰۱۰؛ کاتو^۸ و همکاران، ۲۰۱۱؛ بالارم^۹ و همکاران، ۲۰۱۲؛ ژانگ^{۱۰} و همکاران، ۲۰۱۸) نشان می‌دهد که منابع قابل توجه عناصر نادر خاکی در رسوبات کف اقیانوس وجود دارد. در اقیانوس‌های عمیق اساساً سه نوع منبع عناصر نادر خاکی شامل: نودول‌های پلی متال، پوسته‌های فرومنگنز (پوسته‌های کبالت) و گل و لای در اعماق دریا (شکل ۴-۸) گزارش شده است. کانسارهای نودولی پلی متال در دشت‌های عمیق پوشیده شده از رسوبات (در عمق آب ۶۰۰۰ تا ۴۵۰۰ متر) تشکیل می‌شوند و در رسوبات سطحی کف دریا، در گل و لای عمیق اقیانوس آرام و هند دیده شده‌اند (نات و همکاران، ۱۹۹۴). پوسته‌های کبالت (به طور دقیق‌تر به آن‌ها، پوسته فرومنگنز غنی از کبالت گفته می‌شود) در سرتاسر حوضه‌های اقیانوس روی کوه‌های دریایی، پشته‌ها و فلات‌های روی بسترهای سنگی و سخت اقیانوسی وجود دارند و به صورت یک پوشش سطحی روی کوه‌های دریایی و رخنمون‌های سنگی در تمام اقیانوس‌ها تظاهر دارند (شکل ۴-۹). سولفیدهای توده‌ای کف دریا (SMS) غنی‌ترین ذخایر موجود در غرب اقیانوس آرام هستند که در اطراف چشمه‌های آب گرم موجود در امتداد مرز صفحات اقیانوسی تشکیل می‌شوند (پاروپکاری^{۱۱} و همکاران، ۲۰۱۰؛ زنگ^{۱۲} و همکاران، ۲۰۱۵). از لحاظ زایشی، ترکیب رسوبات کف، نشانگر مواد

1. Khan
2. Daret
3. Li and Schieber
4. Francolite
5. Jarvis
6. Emsbo
7. Hein
8. Kato
9. Balaram
10. Zhong
11. Paropkari
12. Zeng

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۱۱۳

ورودی مختلف (آبی، زیستی، گرمایی، آتشفشانی و لیتوژنیک) است (باناکار و بارول^۱، ۱۹۹۱؛ نات و همکاران، ۱۹۹۲).

ذخایر پوسته‌های کبالتی اهمیت زیادی از نظر عناصر نادر خاکی دارند. آن‌ها در اثر ته‌نشینی آب‌های سرد در اعماق ۳۰۰۰-۱۰۰۰ متری تشکیل می‌شوند و غنی‌سازی عناصر نادر خاکی عمدتاً با جذب اکسیدهای فرومگنکز و کانی‌های رسی در پوسته گرهک‌ها کنترل می‌شود. پوسته‌های کبالتی با سرعت بسیار آهسته‌ای (حدود ۷-۱ میلی‌متر در یک میلیون سال) رشد می‌کنند و علاوه بر این که حاوی مقادیر بسیار زیادی عناصر نادر خاکی هستند، از نظر استراتژیک و اقتصادی از تمرکز بالایی از فلزات مهم (به عنوان مثال W, Cu, Te, Mo, Pt, Ni, Zr, Ce, Ti, Co) برخوردار می‌باشند. در اصل دو نوع پوسته فرومگنکز وجود دارد؛ که اولی با منشأ هیدروژنی (به طور پیوسته) و دومی، هیدروترمالی (بیشتر اتفاقی) است. در برای تشخیص این دو نوع کانسار از الگوهای عناصر نادر خاکی استفاده می‌شود (پراکاش^۲ و همکاران، ۲۰۱۲). در رسوبات کف اقیانوس مقادیر بسیار شگفت‌انگیزی از عناصر نادر خاکی ($\sum REE < 2511$ میکروگرم برگرم) نیز گزارش شده است. به‌ویژه، میزان تجمع Ce زیاد است و تقریباً ۶۰ درصد از کل عناصر نادر خاکی را تشکیل می‌دهد (ژانگ^۳ و همکاران، ۲۰۱۸). مجراهای داغ هیدروترمال این عناصر را بیرون آورده و طی ده‌ها میلیون سال ذره ذره در کف اقیانوس‌ها ته‌نشین می‌کنند (سندر و کوشینسکی^۴، ۲۰۱۱).



شکل ۴-۹- مدل طرح گونه برای تشکیل نودول‌های منگنز، پوسته‌های کبالتی، گل دریایی و فسفریت‌ها حوضه اقیانوسی، کوه‌های دریایی و حواشی قاره‌ای اقیانوس‌ها.

1. Banakar and Borole
2. Prakash
3. Zhong
4. Sander and Koschinsky

در تلاش برای اثبات وجود منابع عظیم عناصر نادر خاکی در رسوبات کف اقیانوس هند، بالارم و همکاران (۲۰۱۲) کوه دریای آفانسی نیکیتین^۱ را مورد بررسی و اکتشاف قرار دادند. پس از آنها، کریشنا^۲ و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهشی به بررسی دقیق چند پرتو و تحقیقات ژئوشیمیایی پوسته کبالت دریای پرداختند جدول ۴-۱۰ داده های مقایسه ای $\sum REE$ از رسوبات مختلف دریایی اقیانوس های جهان، از جمله اقیانوس هند را نشان می دهد.

سومین منبع قابل توجه برای عناصر نادر خاکی گل و لای اعماق دریا است که به وفور در کف اقیانوس ها وجود دارد (شکل ۴-۹). یاسوکاوا^۳ و همکاران (۲۰۱۵) ۱۳۳۸ نمونه رسوب اعماق دریا مربوط به ۱۹ پروژه حفاری پوسته اقیانوسی در اقیانوس هند را مورد تجزیه و تحلیل قرار داده و یک مجموعه داده جدید و جامع از عناصر نادر خاکی، عناصر اصلی، فرعی و کمیاب فراهم نموده اند. در این داده ها پتانسیل ذخیره غنی از عناصر نادر خاکی در نهشته های گلی و گرهک های Mn-Fe کاملاً نمایان است. چالش اصلی مرتبط با تولید عناصر نادر خاکی از این گل ها، هزینه زیاد استخراج است. تاکایا^۴ و همکاران (۲۰۱۸) ضمن تهیه ترکیب شیمیایی گل ولای اعماق اقیانوس آرام شمالی (نزدیکی جزیره مینامیتوریشیما^۵، ژاپن) نشان دادند که این نهشته ها حاوی بیش از ۵۰۰۰ (میکروگرم بر گرم) عناصر نادر خاکی و Y هستند. ایشان در مطالعه خود از یک روش موثر فرآوری کانی با یک تفکیک کننده هیدروسیکلونی استفاده کردند که به طور انتخابی دانه های فسفات کلسیم بیوژنیک با مقدار عناصر نادر خاکی بالا از رسوبات تفکیک و تجزیه می شد (حداکثر ۲۰۰۰ میکروگرم بر گرم). این پژوهشگران هم چنین نتیجه گرفتند که این منبع جدید عناصر نادر خاکی می تواند در آینده نزدیک مورد بهره برداری قرار گیرد. جدول ۴-۱۰ - مروری بر مقادیر مجموع عناصر نادر خاکی (میکروگرم بر گرم) در رسوبات اقیانوس های مختلف.

منبع	مقدار $\sum REE$ یا $\sum REY$ (میکروگرم بر گرم)	اقیانوس
بالارم و همکاران (۲۰۱۲)	۱۷۲۷-۲۵۱۱ پوسته کبالتی	کوه دریای آفانسی نیکیتین
کوی ^۶ و همکاران (۲۰۰۹)	۲۰۸۴ پوسته غنی از کبالت	کوه دریایی وسط اقیانوس آرام
نات و همکاران (۱۹۹۲)	۹۲۸-۱۵۷۰ پوسته فرومگنز	اقیانوس هند

1. Afanasy Nikitin Seamount (AND)
2. Krishna
3. Yasukawa
4. Takaya
5. Minamitorishima
6. Cui

فصل چهارم: طبقه‌بندی ذخایر عناصر نادر خاکی / ۱۱۵

اقیانوس هند	بیش از ۹۲۰ گل دریایی	یاسوکاوا و همکاران (۲۰۱۵)
دریای اسکوشیا	۳۴۰۰ پوسته فرومگنز	گونزالس ^۱ و همکاران (۲۰۱۰)
جنوب شرقی اقیانوس آرام	۱۰۰۰-۲۲۳۰ گل دریای عمیق	کاتو و همکاران (۲۰۱۱)
شمال اقیانوس آرام (اطراف جزیره هاوایی)	۴۰۰-۱۰۰۰ گل دریایی عمیق	کاتو و همکاران (۲۰۱۱)
وسط اقیانوس آرام	۱۱۷۸-۱۴۳۴ نودول های آهن- منگنز	بو ^۲ و همکاران (۲۰۱۳)
اقیانوس آرام	۱۳۲۶ نودول های منگنز دریای عمیق	پایپر ^۳ (۱۹۷۴)
اقیانوس آرام	۱۳۹۸ نودول های منگنز آب های سطحی	پایپر (۱۹۷۴)

در مکان‌هایی ذخایر گلی اقیانوس آرام دارای ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ برابر عناصر نادر خاکی بیشتر از ذخایر زمینی جهان با ۱۳۰ میلیون تن عناصر نادر خاکی است. طبق برخی مطالعات، منابع زیر دریایی عناصر نادر خاکی بسیار امیدوارکننده تر از منابع خشکی هستند. یک منطقه مربعی شکل از گل و لای غنی به عرض ۲/۳ کیلومتر، ممکن است حاوی عناصر نادر خاکی کافی برای تأمین یک سال تقاضای جهانی باشد. کاتو و همکاران (۲۰۱۱) نشان دادند که عناصر نادر خاکی و Y به راحتی با شستشوی اسید ساده از گل بازیابی می‌شوند و پیشنهاد کردند که گل در اعماق دریا منبع بسیار امیدوارکننده ای برای این عناصر است. با این حال، با وضعیت فعلی فناوری، امکان اقتصادی استخراج از اعماق دریا وجود ندارد. اگر عوامل محیطی و مالی فراهم شود، استخراج در اعماق دریا قطعاً یک گزینه عملیاتی در بلند مدت خواهد بود.

۴-۷- ذخایر فرازمینی

طبق برخی مطالعات اخیر (برای نمونه: مک لئود و کرکلر^۴، ۲۰۱۷)، ذخایر عناصر نادر خاکی موجود در سراسر جهان، برای کمتر از ۲۵۰۰ سال کافی خواهند بود. بر اساس میزان تقاضای جهانی، و توان عملیاتی و فناوری استخراج معادن، با افزایش جمعیت و فناوری، نیاز به کشف

1. Gonzalez
2. Bu
3. Piper
4. McLeod and Krekeler

منابع جدید عناصر نادر خاکی فرازمینی بدیهی به نظر می‌رسد. ماه اولین هدف منطقی است، از این گذشته، زمانی ماه بخشی از زمین بوده و در اوایل تاریخ منظومه شمسی به بیرون پرتاب شده است. در حالی که فراوانی عناصر نادر خاکی در سنگ‌های ماه زیاد است، فراوانی آن‌ها در مقایسه با ذخایر زمینی کمتر به نظر می‌رسد، به عبارت دیگر، هنوز هیچ مدرک زمین‌شناسی برای فراوانی قطعی عناصر نادر خاکی در ماه وجود ندارد. در حالی که تمرکزهای نسبی و فراوانی عناصر نادر خاکی حتی در فازهای کانی‌های مختلف ماه، مریخ و شهاب سنگ‌های کندریتی که تا به امروز مشخص شده‌اند، دیدگاه‌های اساسی در مورد تاریخ تمایز اجرام سیاره‌ای فراهم می‌کند، مأموریت‌های فعلی و آینده به ماه، مریخ و سایر اشیا مجاور در منظومه شمسی هنوز ممکن است یک یا چند منبع فرازمینی عناصر نادر خاکی را نشان دهد که یک روز مورد استفاده قرار خواهند گرفت (هاکه^۱ و همکاران، ۲۰۱۴).

فصل پنجم
فرآوری

پروژه‌های علمی و فناوری

پروہشکادہ علوم زمین

۵-۱- مقدمه

در فصل دوم مهم‌ترین کانی‌ها و ذخایر خاک‌های نادر شرح داده شدند. در این فصل به فرآوری عناصر نادر خاکی خواهیم پرداخت. در ابتدا مراحل و روش‌های فرآوری عناصر نادر خاکی تشریح می‌شوند. سپس روش‌های کاربردی برای فرآوری هر کانی عناصر نادر خاکی به صورت کوتاه ارائه خواهد شد.

لازم به ذکر است که به دلیل کمیاب بودن ذخایر خالص عناصر نادر خاکی، آن‌ها را معمولاً به‌عنوان محصول فرعی همراه با مواد دیگر استخراج می‌کنند. به‌عنوان مثال، محصول اصلی معدن بایان ابو آهن است، اما این معدن بسیاری از عناصر نادر خاکی جهان را به صورت محصول فرعی تولید می‌کند (فیلیپ و اندرسون، ۱، ۲۰۱۸). نکته دوم اینکه، امروزه کربنات‌ها (باستنازیت) و فسفات‌های (مونازیت، زنونتیم) عناصر نادر خاکی در صنعت فرآوری می‌شوند، در حالی که تکنولوژی فرآوری سیلیکات‌های عناصر نادر خاکی برای تجاری‌سازی، هنوز نیاز به سرمایه‌گذاری اضافی برای تحقیق و توسعه دارد (پائولیک و ماچاک، ۲۰۱۷).

۵-۲- مراحل فرآوری

به طور کلی، تولید عناصر نادر خاکی در شش مرحله اصلی شامل: اکتشاف، استخراج معدن، پرعبارسازی، واکنش شیمیایی، جداسازی، و پالایش انجام می‌شود که در شکل ۵-۴ به صورت فلوجارت خلاصه شده است (جوردنز و همکاران، ۲۰۱۳؛ زی و همکاران، ۲۰۱۴). بر اساس گزارش سازمان زمین‌شناسی انگلستان (۲۰۱۱) مراحل استخراج عناصر نادر خاکی در بیش از ۹۰ درصد معادن جهان به شرح زیر انجام می‌شود:

- ۱) خریدایش و نرمایش سنگ معدن
- ۲) استفاده از بخار و مواد شیمیایی برای تولید دوغاب (فقط در برخی از تأسیسات استفاده می‌شود).
- ۳) جداسازی ماده معدنی از باطله به روش شناورسازی کف. مواد شیمیایی مورد استفاده شامل اسیدهای چرب، هیدروکسامات‌ها و اسیدهای دی کربوکسیلیک است.
- ۴) تمیز کردن کنسانتره جدا شده.
- ۵) شستشو با محلول شیمیایی بر پایه آمونیوم یا نمک.

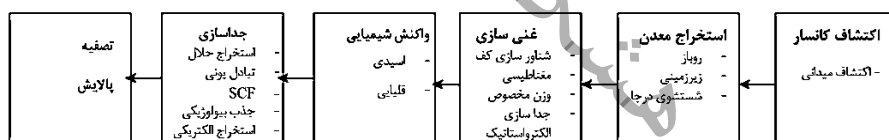
۱۲۰/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

۶) افزودن اسید اگزالیک به شیرابه برای رسوب اغزالات عناصر نادر خاکی
۷) فیلتراسیون.

۸) تفت دادن کیک فیلترشده برای تولید REO

روش‌های جداسازی دیگری نیز براساس نیروی جاذبه، مغناطیس و الکترواستاتیک وجود دارد که برای مراحل جداسازی اولیه استفاده می‌شوند (سازمان زمین‌شناسی انگلستان، ۲۰۱۱). طبق گزارش یادشده (سازمان زمین‌شناسی انگلستان، ۲۰۱۱) فرآیند استخراج عناصر نادر خاکی از رس‌های جذب یونی، یک استثناء قابل توجه است، به عنوان مثال در جنوب چین، از روش‌های درجا و شستشوی مستقیم برای استخراج عناصر نادر خاکی استفاده می‌شود. در این روش، محلول سولفات آمونیوم به داخل رسوب رس پمپاژ می‌شود تا عناصر نادر خاکی را از آن‌ها خارج کنند. سپس محلول به سطح پمپاژ می‌شود و نمک‌های عناصر نادر خاکی با افزودن کربنات آمونیوم از محلول رسوب و جدا می‌شوند.

قابل از تشریح مراحل مختلف فرآوری، لازم به ذکر است که قبل هر عملیات فرآوری، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ماده معدنی باید به طور دقیق مطالعه، و تجزیه و تحلیل شود تا بتوان مناسب‌ترین و ارزان‌ترین روش را برای فرآوری ماده معدنی طراحی نمود. بدیهی است عوامل اقتصادی، و چالش‌های زیست‌محیطی نیز قبل از طراحی استخراج و فرآوری، به دقت مورد بررسی قرار می‌گیرند.



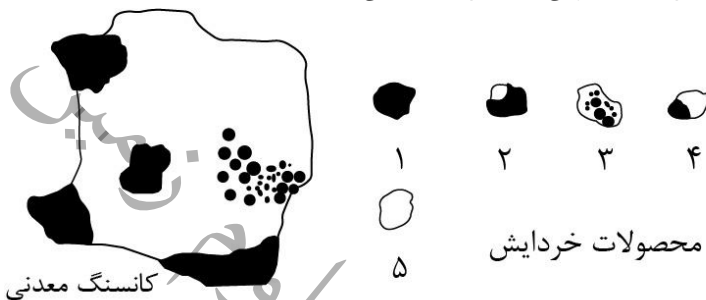
شکل ۵-۵- شماتیکی از مراحل فرآوری عناصر نادر خاکی.

۵-۲-۱- فرآیند غنی سازی یا پرعیارسازی

معادن عناصر نادر خاکی معمولاً در محلی نزدیک معدن، کنسانتره عناصر نادر خاکی را تولید می‌کنند. روش‌های استفاده شده متفاوت است و بستگی به نوع مواد معدنی دارد، به‌ویژه، این‌که بیشتر عناصر نادر خاکی به عنوان محصولات جانبی هستند. بعد از استخراج ماده معدنی مرحله بعدی، فرآیند پرعیارسازی کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی است. این فرآیند شامل جداسازی فیزیکی با هدف از بین بردن ناخالصی‌های نامطلوب و افزایش حجم یا عیار ماده مورد نظر است. داشتن اطلاعات دقیق بافتی و کانی‌شناسی از ماده معدنی برای فرآیند موثر استخراج و فرآوری مواد معدنی ضروری است. نه تنها ماهیت کانی‌های با ارزش و باطله باید شناخته شود، بلکه اطلاعات کافی از بافت ماده معدنی

فصل پنجم: فرآوری / ۱۲۱

برای فرآوری لازم است. بافت به اندازه کانی‌های سازنده، پراکندگی، ارتباط و شکل کانی‌های ارزشمند در ماده معدنی اشاره دارد. توجه داشته باشید که فرآوری همیشه در ارتباط با کانی‌شناسی ماده معدنی طراحی و اجراء می‌شود (ویلز و ناپیرمان، ۲۰۰۶). سپس آزادسازی کانی‌های با ارزش از باطله با خردایش^۱ آغاز می‌گردد. ذرات حاصل از این مرحله باید به اندازه‌ای باشند که ذرات به نسبت مجزا، از کانی و باطله حاصل شود. آسیاب کردن، معمولاً گران‌ترین مرحله در فرآوری مواد معدنی است و بیش از ۵۰ درصد از انرژی کارخانه تغلیظ را مصرف می‌نماید (ویلز و ناپیرمان، ۲۰۰۶). درجه نسبی آزادسازی در عمل آسیاب کردن در شکل ۵-۶ نشان داده شده است.



شکل ۵-۶- برش عرضی کانسنگ معدنی: قبل (چپ) و بعد از آسیاب کردن (راست). بخش‌های سیاه رنگ، کانی با ارزش ماده معدنی هستند.

در سمت چپ شکل ۵-۶، یک قطعه بزرگ معدنی و در سمت راست، چهار قطعه حاصل از خردایش (آسیاب کردن) نشان داده شده است. در این شکل بخش‌های سیاه رنگ، کانی با ارزش ماده معدنی را نشان می‌دهند. دو منطقه با ذرات خیلی کوچک ماده معدنی (نقاط سیاه درون بزرگترین قطعه)، مناطق بسیار درهم رشد یافته کانه و باطله را نشان می‌دهد. خردایش طیف گسترده‌ای از کانه خالص آزاد شده تا باطله محض و ذرات میانه با ویژگی‌های متغیر (شکل ۵-۶) را ایجاد می‌کند. ذره‌ای مانند ذره ۱ می‌تواند مستقیماً برای استخراج فلز مورد استفاده قرار گیرد، ذرات ۵ به عنوان باطله در نظر گرفته می‌شوند و ذرات ۲، ۳ و ۴ ممکن است مجدداً خرد شوند (شکل ۵-۶). خردایش مجدد به مقادیر نسبی انواع متفاوت ذرات کانه و باطله بستگی دارد. به عنوان مثال، اگر کانه کاملاً مشابه با محصول ۳ باشد، قطعاً مجدداً خرد خواهد شد. اگر این تنها بخش کوچکی از کانه باشد، ارزش مواد نقش تعیین‌کننده‌ای خواهند داشت. بعد از خرد کردن، طی عملیات غربال کردن (الک کردن) ذرات بزرگ (بد خرد شده) را از ذرات کوچکتر (خوب خرد شده) جدا و ذراتی که خیلی بزرگ هستند، مجدداً برای تکمیل فرآیند خردایش به آسیاب بازگردانده می‌شوند.

۱. خرد کردن به معنی پودر کردن

عملیات اصلی در فرآیند پرعیارسازی شامل واحد اندازه‌گیری (یعنی خرد کردن و آسیاب کردن) و جداسازی REO از سایر کانی‌ها یا با استفاده از شناورسازی کف (به عنوان مثال، میکسر، سلول شناور کف، متمرکزکننده)، جداسازی مغناطیسی و ثغلی انجام می‌شود. آبیگری و خشک کردن کنسانتره مراحل نهایی هستند (لیو و بونگارتس، ۲۰۱۴).

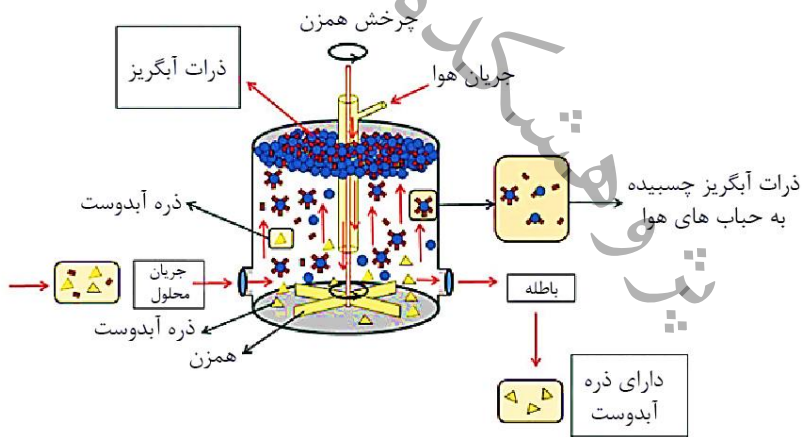
کانه‌های عناصر نادر خاکی معمولاً با باریت، فلوریت، کلسیت، سیلیکات و کانی‌های آهن یافت می‌شوند که جدا کردن آنها از بقیه کاملاً چالش برانگیز است (لیو و بونگارتس، ۲۰۱۴؛ اوزباس و هیسیلماز^۱، ۱۹۹۴؛ لوکاس^۲ و همکاران، ۲۰۱۴). هر یک از فرآیندها غلظت عناصر نادر خاکی را افزایش می‌دهند. در مرحله اول، کانهای REO به منظور کاهش اندازه کانها از سنگ‌شکن فکی و آسیاب عبور می‌کنند. سنگ‌شکن برای خرد کردن کانسنگ به قطعات ریز (حدود یک سانتی متر) و آسیاب با گلوله‌های فولادی برای نرمایش و پودر کردن (اندازه ذرات حدود ۴۰-۱۰۰ میکرومتر) استفاده می‌شوند (اسپیتز و ترودینجر^۳، ۲۰۰۹؛ ژانگ و ادواردز^۴، ۲۰۱۳). بعد از خردایش، جداسازی ماده معدنی باید انجام شود تا ذرات با ارزش از ذرات باطله تفکیک شوند. براساس ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کانی‌های نادر خاکی از تکنیک‌های جداسازی مغناطیسی، گرانشی^۵ یا شناورسازی^۶ استفاده می‌شوند. دوغاب کان با استفاده از شناور سازی کف، جداسازی مغناطیسی، جداسازی الکترواستاتیک، غنی سازی گرانشی، یا ترکیبی از همه این‌ها، به مرحله غنی‌سازی بعدی می‌رسد (کراندول^۷ و همکاران، ۲۰۱۱). به عنوان مثال، برای باستانزیت که گرانش فوق‌العاده بالایی ندارد، شناورسازی استفاده می‌شود. همه این روش‌ها برای جداسازی کانی‌های عناصر نادر خاکی از عناصر ناخالصی مانند مس، روی، سرب، نیکل و سایر فلزات غیر آهنی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

فرآوری باستانزیت از سنگ معدن پس مانتین (کانه سخت) به این صورت است که بعد از خرد کردن، کانها در معرض شناورسازی داغ قرار می‌گیرد. اگرچه کانی‌های باطله مثل کلسیت، باریت یا سلسنتین به دلیل خواص شناورسازی مشابه باستانزیت مشکل ایجاد می‌کنند، اما برای رفع این مشکل، واکنش به شکل ویژه‌ای طراحی شده که شامل شش مرحله متفاوت (با استفاده از بخار) است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵) و در نهایت دوغابی حاوی ۳۵-۳۰ درصد ذرات جامد وارد فرآیند شناورسازی می‌شود.

1. Ozbas and Hicyilmaz
 2. Lucas
 3. Spitz and Trudinger
 4. Zhang and Edwards
 5. gravity
 6. flotation
 7. Crundwell

فصل پنجم: فرآوری ۱۲۳/

در روش شناورسازی (شکل ۵-۷)، ابتدا دوغاب ماده معدنی با چگالی مناسب با افزودن آب به پودر مواد معدنی تولید می‌شود. در مرحله بعد در یک مخزن، مواد شیمیایی به دوغاب رقیق شده اضافه و توسط پمپی حباب‌های هوا به آن اضافه و آن را کف آلود می‌کند. دوغاب توسط همزن مخلوط و متحرک می‌شود. با توجه به مواد شیمیایی اضافه شده، کانی مورد نظر آبگریز^۱ شده و به حباب‌ها می‌چسبد، در حالی که مواد باطله آب دوست^۲ بوده و در آب باقی می‌مانند. در برخی موارد ممکن است از مواد شیمیایی ویژه دیگری استفاده شود، که بعضی از کانی‌های خاص را عمداً آب دوست (هیدروفیل) کنند تا از شناوری (فلوتاسیون) آن‌ها جلوگیری و ته نشین نمایند. حباب‌ها با کانی‌های آبگریز به صورت کف به سطح رسیده و سرریز یا جمع‌آوری می‌شوند. در صورتی که جدایش بیش از یک کانی مد نظر باشد، روش شناورسازی در چند مرحله تکرار می‌شود. کارخانه‌های شناورسازی به طور معمول جدا سازی را در چند مرحله شامل سلول‌های اولیه^۳، رمق گیر^۴ و شستشو^۵ طراحی و اجراء می‌کنند. در این کارخانه‌ها اولین ردیف سلول‌ها در محل انباشت (مواد زبر)، دومین ردیف از سلول‌ها (رمق گیر) و در نهایت سلول‌های شستشو یا تمیزکننده‌ها هستند که محلول رقیق شده برای استحصال آخرین مقادیر کانی با ارزش اقتصادی طراحی می‌شوند (ویلز و ناپیر- مان، ۲۰۰۶). فرآیند شناورسازی در شکل ۵-۷ نمایش داده شده است.



شکل ۵-۷- اصول شناورسازی کف (برگرفته از: دانش نامه بریتانیکا، ۲۰۱۵ الف).

1. hydrophobic
2. hydrophilic
3. rougher
4. scavenger
5. cleaner

در شناورسازی کف، دو نوع ماده شیمیایی وجود دارد که به طور گسترده برای جداسازی عناصر نادر خاکی و سایر عناصر ناخالصی استفاده می‌شود که به عنوان رسوب‌دهنده و جمع‌کننده نامیده می‌شوند. رسوب‌دهنده ماده شیمیایی است که برای جلوگیری از شناور شدن ناخواسته کانی استفاده می‌شود؛ در حالی که از جمع‌کننده برای اتصال کانی‌ها به حباب هوا و کمک به بالا بردن آن‌ها روی سطح استفاده می‌شود. ذرات کانه معمولاً با افزودن رسوب‌دهنده و پس از آن جمع‌کننده ایجاد می‌شوند. جمع‌کننده‌های متداول شیمیایی برای کانی باستانزیت، هیدروکسامات، اسیدهای چرب، اسیدهای دی کربوکسیلیک و اسیدهای فسفریک آلی هستند؛ در مقابل رسوب‌دهنده‌هایی که بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل سیلیکات سدیم، هگزا فلوروسیلیکات سدیم، سولفونات لیگنین، یا کربنات سدیم هستند (جوردنز و همکاران، ۲۰۱۳). اکثر کانی‌ها با PH بین ۵، ۷-۱۱،۵ شناورند (اسپیتز و ترو دینجر، ۲۰۰۹).

از روش جداسازی مغناطیسی نیز معمولاً در صنعت فرآوری عناصر نادر خاکی استفاده می‌شود. برای نمونه، مونازیت یا زنوتایم از مواد باطله با خاصیت مغناطیسی بالا تفکیک می‌شوند (گوپتا و کریشنا مورتی، ۱۹۹۲). طبق نظریه 'Spedding's، عناصر نادر خاکی دارای یک سری الکترون هستند که شامل یک لایه فرعی محافظ 4f است و این الکترون‌ها دارای بار مغناطیسی می‌باشند، که خنثی نمی‌شوند و ممکن است به نوبه خود منجر به تولید ماده‌ای با درجاتی از خاصیت مغناطیس شوند. در سیچوان مائو بیینگ، چین، ترکیبی مابین جداسازی مغناطیسی و گرانشی (ثقلی)، بدون استفاده از شناورسازی کف ابداع نموده‌اند (اسپدینگ^۱، ۱۹۷۵). این روش ترکیبی امکان دستیابی به غلظت بالای عناصر نادر خاکی از کانسار باستانزیت را فراهم می‌کند (مقیسه^۲ و همکاران، ۲۰۱۶). بر اساس جوردنز و همکاران (۲۰۱۳) کانی پارامغناطیس زنوتایم نسبت به مونازیت برای جداسازی مغناطیسی مستعدتر است زیرا بیشتر فلزات REEs (مانند نئودیمیم و ساماریم؛ که به طور گسترده‌ای در ساخت آهنرباهای قدرتمند استفاده می‌شوند) دارای خاصیت پارامغناطیسی (نه فرومغناطیسی) هستند (جوردنز و همکاران، ۲۰۱۳). با این حال، اگر اندازه ذرات کانه کمتر از ۱۰۰ میکرومتر باشد، روش شناورسازی مطلوب است (کراندول و همکاران، ۲۰۱۱؛ روزنبلوم و براونفیلد^۳، ۱۹۹۹).

پژوهشگران متعددی اشاره کرده‌اند که روش جداسازی گرانشی، برای کانی‌های با وزن مخصوص بالا (از ۴ تا ۷) کاربرد دارد (فرون و همکاران، ۱۹۹۱؛ کریشنا مورتی و گوپتا، ۲۰۱۵).

1. Spedding
2. Moghiseh
3. Rosenblum and Brownfield

فصل پنجم: فرآوری / ۱۲۵

برای نمونه، کانی‌های مونازیت (مثل مونازیت غنی شده بایان ابو) و باستانزیت معمولاً طی یک فرآیند جداسازی گرانشی از مواد باطله حاوی آهن و سیلیکات تفکیک می‌شوند. ایراد اصلی روش جداسازی گرانشی، عدم کارایی آن در جداسازی کانه‌های عناصر نادر خاکی در اندازه‌های بسیار ریز است که منجر به از دست رفتن مقدار قابل توجهی REEs می‌شود. با این حال، اگر اختلاف وزن مخصوص (مثل اختلاف وزن مخصوص طلا با باطله سیلیکاته) زیاد باشد، حتی ذرات بسیار ریز ماده معدنی را می‌توان به روش گرانشی تفکیک نمود، (فالکونر^۱، ۲۰۰۳؛ گی^۲ و همکاران، ۲۰۰۵).

آبگیری، فرآیند نهایی در غنی‌سازی است. در این مرحله دوغاب کانه-آب به داخل یک تغلیظ‌کننده بزرگ هدایت می‌شود. ذرات در اثر نیروی جاذبه از دوغاب خارج و در یک سیستم حرارتی یا چرخشی خشک می‌شوند.

۵-۲-۲- روشهای شیمیایی

در فرآوری عناصر نادر خاکی نیاز با استفاده از واکنش‌های شیمیایی که به فرآیند شکننده معروف هستند کانسنگ معدنی پرعیارسازی می‌شود (نوارو و ژائو، ۲۰۱۴). واکنش با اسید و باز (قلیایی) دو روش شیمیایی مرسوم هستند. هر دو روش برای افزایش غلظت REO ها با خلوص ۹۰ درصد و حذف ناخالصی‌ها استفاده می‌شوند. با توجه به واکنش اسید، اکثر صنایع از اسیدهای غیر آلی مانند اسید سولفوریک (H_2SO_4)، اسید کلریدریک (HCL) و اسید نیتریک (HNO_3) استفاده می‌کنند، در حالی که NaOH و Na_2CO_3 معمولاً در واکنش‌های قلیایی استفاده می‌شوند. طبق گزارش برخی از پژوهشگران واکنش قلیایی به دلیل وجود فسفات- و کربنات- فلوراید موجود در کانسنگ‌های عناصر نادر خاکی، بیشتر در مونازیت و باستانزیت استفاده می‌شود (کراندول و همکاران، ۲۰۱۱). در چین، در دمای بالا از اسید سولفوریک (H_2SO_4) برای حذف فلوراید (HF)، دی اکسید گوگرد (SO_2)، تری اکسید گوگرد (SO_3) و تترا فلوراید سیلیکون (SiF_4) به طور گسترده استفاده می‌شود (کراندول و همکاران، ۲۰۱۱؛ ژانگ^۳ و همکاران، ۲۰۱۶). در این فرآیند، گازهای خطرناک از جمله اسید هیدروفلوئوریک (HF)، اسید سولفوریک (H_2SO_4) و هگزا فلوروسیلیسیک اسید (H_2SiF_6) در طی شستشوی اول و دوم، قبل از انتشار در جو جذب می‌شوند (ژانگ و همکاران، ۲۰۱۶). برای تسهیل تخلیه، سیستم شستشو با محلول Na_2CO_3 رقیق می‌شود (نوارو و ژائو، ۲۰۱۴؛ کراندول و همکاران، ۲۰۱۱). واکنش اسید در معدن بایان ابو چین استفاده می‌شود. همچنین،

1. Falconer
2. Gee
3. Zhang

۱۲۶/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

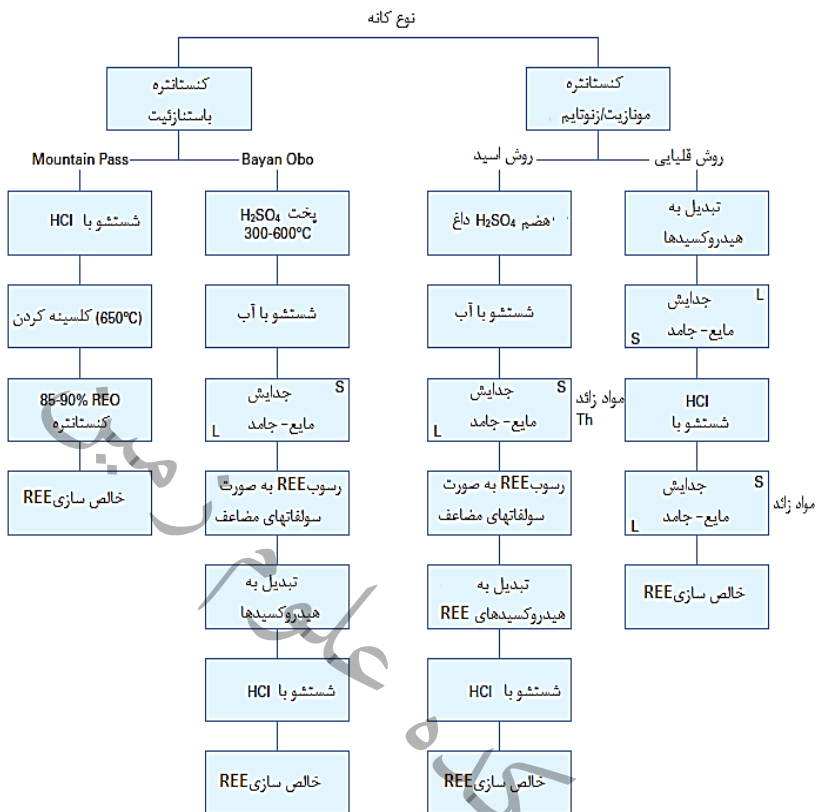
قبل از تعطیل شدن کارخانه فرآوری پس مانترین در سال ۲۰۰۲، واکنش قلیایی توسط مولی کراپ اعمال می‌شد (کریشنامورتی و گوپتا، ۲۰۰۴).

به‌طور معمول، کانی‌های مونازیت و زنونتیم توسط روش اسید یا سود سوزآور (که به آن قلیایی نیز گفته می‌شود) پرعبارسازی می‌شوند (شکل ۵-۲؛ سازمان زمین‌شناسی انگلیس، ۲۰۱۱).

روش اسید با حل کانی در اسید سولفوریک گرم شروع شده و به دنبال آن شستشو با آب برای حذف فسفات انجام می‌شود. سپس محلول رقیق می‌شود تا به طور انتخابی توریم و عناصر نادر خاکی به عنوان سولفات مضاعف رسوب کنند. از آنجا که این روش نمی‌تواند محتوای فسفات را از کانی بازیابی کند، به تدریج روش سود سوز آور جای آن را گرفته است. روش اسید یک فرآیند مورد استفاده برای باستانزیت در بایان اوبو است.

روش سود سوزآور با حل کردن کانی در هیدروکسید سدیم غلیظ در دمای ۱۵۰-۱۴۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود، که عناصر نادر خاکی و توریم را به هیدروکسید تبدیل می‌کند. محلول با آب رقیق شده و عناصر نادر خاکی و توریم به صورت رسوب جدا می‌شوند، در حالی که فسفات در محلول باقی مانده و می‌تواند به عنوان تری سدیم فسفات بازیابی و به صورت یک محصول جانبی فروخته شود. سپس عناصر نادر خاکی در رسوب با استفاده از اسید کلریدریک غلیظ به صورت انتخابی حل می‌شوند. توریم و سایر مواد حل نشده نیز با فیلتراسیون حذف می‌شوند (سازمان زمین‌شناسی انگلستان، ۲۰۱۱). این روش در کارخانه‌های شرکت رون پلونک^۱، برای فرآوری بخش عمده‌ای از مونازیت جهان استفاده می‌شود (US EPA - دفتر مواد زائد جامد، ۱۹۹۸).

فصل پنجم: فرآوری / ۱۲۷



شکل ۵-۲- مسیبرهای فرآوری برای استخراج عناصر نادر خاکی از کنسنتره سه کانی مهم. مرحله "خالص سازی" عناصر نادر خاکی در بیشتر موارد توسط حلال انجام می شود (سازمان زمین شناسی انگلستان، ۲۰۱۱).

۵-۲-۳- فرآیند جداسازی

فرآیند جداسازی به منظور خالص سازی REO های مجزا است. هر چند بیشتر روش های خالص سازی عناصر نادر خاکی در چین توسعه یافته اند، اما امروزه شرکت های فرانسوی و ژاپنی نیز دارای فناوری تولید محصولات بسیار خالص هستند. طبق گزارش سازمان زمین شناسی انگلستان (۲۰۱۱) روش هایی جدید از دو ویژگی عناصر نادر خاکی برای جدایش استفاده می کنند:

- همه عناصر نادر خاکی می توانند به صورت یون سه ظرفیتی وجود داشته باشند، اما Pr، Ce و Tb دارای فرم های یونی چهار ظرفیتی و Eu، Sm و Yb دارای اشکال یونی دو ظرفیتی هستند. این ویژگی جداسازی از طریق اکسیداسیون/ احیای انتخابی را امکان پذیر می کند، که برای استخراج Ce و Eu از مخلوط های عناصر نادر خاکی استفاده می شود.

- شعاع یونی لاتنانیدها با افزایش عدد اتمی، کاهش می‌یابد (انقباض لاتنانید). این ویژگی به نوبه خود بر خصوصیاتمانند حالیت، هیدرولیز یونی و کمپلکس شدن تأثیر دارد. این اختلافات، اساس روش‌های جداسازی به روش‌های: استخراج حلالی، تبادل یونی، سیال فوق بحرانی، جذب بیولوژیکی، اکسیداسیون انتخابی، کاهش انتخابی، تبلوربخشی، رسوب بخشی را تشکیل می‌دهند. در میان این روش‌ها، روش استخراج حلالی بیشترین روش مورد استفاده در صنایع شیمیایی برای جداسازی عناصر نادر خاکی از یک ماده است (فورستنو^۱، ۲۰۱۳).

کانی‌های عناصر نادر خاکی که به صورت فلئوئورکربنات و فلئوئورفسفات وجود دارند، و لازم است قبل از فرآیند جداسازی با استفاده از تبادل یا استخراج حلالی، به کربنات یا کلرید تجزیه شوند (مک‌گیل^۲، ۲۰۰۰). در این فرآیند، امکان فرآوری REO تا ۹۹ درصد هم وجود دارد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). با این وجود، خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مشابه، جداسازی عناصر نادر خاکی را دشوار می‌کند که به نوبه خود، زمان و هزینه را افزایش می‌دهند.

روش متعددی برای جدا کردن عناصر نادر خاکی از کانه‌ها گزارش شده است، که از جمله می‌توان به: (۱) ته‌نشینی شیمیایی (واسکونسولوس^۳ و همکاران، ۲۰۰۴؛ پانچولا و آکین^۴، ۱۹۹۶؛ کی‌روز^۵، ۲۰۰۲)، (۲) کاهش (اودا^۶ و همکاران، ۲۰۰۰)، (۳) جذب زیستی (دینیز و وولسکی^۷، ۲۰۰۵؛ پالمیری^۸ و همکاران، ۲۰۰۲؛ کازی^۹ و همکاران، ۲۰۰۶؛ سرت^{۱۰} و همکاران، ۲۰۰۸؛ اودا^{۱۱} و همکاران، ۲۰۱۰؛ کینگ^{۱۲}، ۲۰۱۰؛ پالمیری و همکاران، ۲۰۰۰؛ ولچو^{۱۳}، ۲۰۰۹؛ کیانگ^{۱۴} و همکاران، ۲۰۰۹، ۲۰۱۱؛ اولیویرا^{۱۵} و همکاران، ۲۰۱۱؛ ژنگ و کینگ^{۱۶}، ۲۰۱۱)، (۴) استخراج غشایی (سوگیورا^{۱۷} و همکاران، ۱۹۸۹؛ کوباتو^{۱۸} و همکاران، ۱۹۹۵؛ کندو و ایچی^{۱۹}، ۲۰۰۲)، (۵) غشاهای مایع

-
1. Fuerstenau
 2. McGill
 3. Vasconcellos
 4. Panchula and Akinc
 5. Queiroz
 6. Uda
 7. Diniz and Volesky
 8. Palmieri
 9. Kazy
 10. Sert
 11. Awwad
 12. Qing
 13. Vlachou
 14. Xiong
 15. Oliveira
 16. Zheng and Xiong
 17. Sugiura
 18. Kubota
 19. Kondo and Eiji

فصل پنجم: فرآوری / ۱۲۹

کاکوی^۱ و همکاران، ۱۹۹۷؛ ماساهیرو^۲ و همکاران، ۱۹۹۳؛ کاکوی و همکاران، ۱۹۹۸؛ لیو و شیوژان^۳، ۱۹۹۷، ۶) استخراج حلالی (یونگی^۴ و همکاران، ۲۰۰۸؛ ژانگ و دونگیوان^۵، ۲۰۰۸؛ هی^۶ و همکاران، ۲۰۰۸، ۷) تبادل یونی (ژانگ و دونگیوان، ۲۰۰۸) و ۸) استخراج الکتریکی (موریس و وونگ^۷، ۱۹۷۹؛ هانری^۸، ۱۹۶۴؛ هانری و موریس^۹، ۱۹۶۶؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۰۵؛ برمجو^{۱۰} و همکاران، ۲۰۰۸) اشاره نمود. با این حال، روش‌های استخراج حلالی، تبادل یونی، سیال فوق بحرانی و جذب بیولوژیکی، روش‌های محبوب برای استخراج عناصر نادر خاکی هستند. افزایش روزافزون کاربردهای مختلف عناصر نادر خاکی، محققان را به سمت توسعه تکنیک‌هایی جدید برای فرآوری آنها سوق داده است. لازم به ذکر است که بسیاری از محققان در زمینه بهبود روش هیدرومتالورژی کار کرده‌اند (هیرای و کوماساوا^{۱۱}، ۱۹۹۷). روش هیدرومتالورژی تکنیکی برای استخراج متالورژی از مواد شیمیایی به شکل مایع، برای بازیافت فلزات گرانبها از کانه‌ها، ... استفاده می‌شود. روش هیدرومتالورژی به توانایی مواد شیمیایی برای استخراج مخلوط عناصر نادر خاکی از اجزاء نامطلوب، با تغییر PH و اسیدها/ بازهای مورد استفاده، بستگی دارد (مک للان^{۱۲} و همکاران، ۲۰۱۳). جدا کردن عناصر نادر خاکی از یکدیگر چالش اصلی است زیرا آن‌ها دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی یکسانی هستند. فرآیندهای جداسازی با تمرکز بر تبادل یونی و تکنیک‌های حلال برای تولید محلول‌ها یا ترکیبات عناصر نادر خاکی با درجه خلوص بالا توسعه یافته‌اند.

۵-۲-۳-۱- استخراج حلالی

در حال حاضر، استخراج حلالی به دلیل قابلیت استخراج و خلوص محصولات عناصر نادر خاکی، به طور گسترده‌ای در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد (تانکور^{۱۳}، ۲۰۰۰؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۰۸). پژوهشگران زیادی (زی و همکاران، ۲۰۱۴؛ فرون و همکاران، ۱۹۹۱) فرآیند استحصال عناصر نادر خاکی با بهره‌گیری از مواد شیمیایی و مواد استخراج‌کننده را بررسی نموده‌اند. استخراج حلالی فرآیندی است که با استفاده از مواد شیمیایی آلی (به

-
1. Kakoi
 2. Masahiro
 3. Liu and Xiujuan
 4. Yongqi
 5. Zhang and Dongyuan
 6. He
 7. Morrice and Wong
 8. Henrie
 9. Henrie and Morrice
 10. Bermejo
 11. Hirai and Komasaawa
 12. McLellan
 13. Thankur

عنوان مثال، ماده استخراج کننده) کاتیون‌ها یا آنیون‌ها را از یک فاز آبی به یک فاز آلی غیرقابل امتزاج منتقل می‌کند (کاکس^۱، ۱۹۹۲). در استخراج حلالی (SX)^۲ (هم‌چنین به نام استخراج مایع-مایع (LLE)^۳ نامیده می‌شود) یک یا چند محلول حاوی تغذیه کننده به دیگری منتقل می‌شود که اساساً سیال‌های (حلال) غیرقابل هضم/ امتزاج هستند. این فرآیند که نخستین بار در دهه ۱۹۳۰ بر روی خاک‌های نادر اعمال شد، با محلول‌های آبی و ارگانیک در دما و فشار محیط انجام می‌شود (کیسلیک^۴، ۲۰۱۲). جداسازی خاک‌های نادر توسط استخراج (جدا کردن) حلالی، در حال حاضر مطلوب‌ترین روش برای به دست آوردن کنسانتره بسیار خالص از هر عنصر نادر است. در این روش، یکی از فازها مایع (یک محلول آبی) و دیگری، فاز غیر مایع (معمولاً یک محلول غیر آبی ارگانیک) است. استفاده از روش استخراج حلالی برای جداسازی خاک‌های نادر دارای مزایای بسیاری می‌باشد. یک مزیت مهم این است که حمل کننده عناصر نادر خاکی در حلال یا استخراج کننده می‌تواند بسیار زیاد باشد. برای نمونه در این روش، محلول‌های آبی با بیش از ۱۴۰ گرم اکسید نادر خاکی در هر لیتر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). مزیت دیگر این است که با تجهیزات به نسبت ساده و با سرعت بسیار کم، می‌توان به خلوص بسیار بالا دست یافت. خلوص بیش از ۹۹.۹۹۹ درصد، تقریباً به طور انحصاری با روش استخراج حلالی حاصل شده است که در گوپتا و کریشنامورتی (۲۰۰۵) گزارش شده است.

بر اساس گزارش سازمان زمین‌شناسی انگلستان (۲۰۱۱) و ام ای ا بی^۵ (۲۰۱۵) استخراج حلالی (استحصال مایع - مایع) متداول‌ترین روش جداسازی در مقیاس بزرگ است، که به صورت فرآیند چند مرحله‌ای مستمر انجام می‌شود. استخراج حلالی برای جداسازی عناصر نادر خاکی سبک نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین عملکرد بهتری دارد (سازمان زمین‌شناسی انگلیس، ۲۰۱۱) در این فرآیند جدا سازی عناصر مطابق با گروه خود (مانند عناصر نادر خاکی سنگین و عناصر نادر خاکی سبک) با استفاده از استخراج جریان ناهمسو انجام می‌شود (وو و بیان^۶، ۲۰۱۲).

فاز آلی مورد استفاده در فرآیند استخراج معمولاً از دو یا چند ماده تشکیل شده است. یکی خود استخراج کننده است، اما خیلی اوقات این ماده بسیار ویسکوز است و در عمل قابل استفاده نیست. بنابراین برای اطمینان از تماس مناسب با فاز آبی، آن را در یک حلال

1. Cox
2. Solvent extraction
3. liquid-liquid-extraction
4. Kislik
5. MEAB
6 Wu and Bian

فصل پنجم: فرآوری / ۱۳۱

مناسب حل می‌کنند. معمولاً انتقال کامل یون‌های فلزی به فاز ارگانیک، در اولین تماس، به طور کامل انجام نمی‌شود و فرآیند چندین بار تکرار می‌شود. بعد از آن باید مواد چسبیده (ماده اصلی مورد بازیابی) به ماده آلی خرد^۱ و تمیز^۲ شوند. به این معنا که فاز آلی بارگذاری شده در محلول آبی، ناخالصی‌های موجود در محلول را جمع می‌نماید. لذا با هدف جدایش و بازیابی ماده اصلی، در هر مرحله مواد چسبیده به فاز آلی خرد و جدا می‌شود. سپس ماده آلی برای ادامه فرآیند فرآوری دوباره به فاز مایع برگردانده می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

اثر استخراج حلالی با تغییر در ماهیت شیمیایی مختلف بین حلال و فازهای آبی حاصل می‌شود. بنابراین، تغییر در انواع مواد استخراج‌کننده، اسیدیته اولیه، غلظت کانه و ماده استخراج‌کننده، ممکن است به جداسازی بهتر عناصر نادر خاکی کمک کند (ژی و همکاران، ۲۰۱۴). استخراج‌کننده حلالی به صورت فاز آلی و عناصر نادر خاکی فروشویی^۳ شده به صورت فازهای آبی، در میکسر با هم مخلوط می‌شوند، و ذرات جمع شده توسط نیروی جاذبه از هم جدا می‌شوند. قابل ذکر است، بعضی مواقع در صنعت، به منظور مخلوط کردن هر دو فاز آلی، دستگاه مخلوط کن را با نیروی گریز از مرکز طراحی می‌کنند.

ماده آلی مورد استفاده در فرآیند استخراج حلالی معمولاً از مواد استخراج‌کننده فعال محلول در نفت سفید یا آروماتیک‌ها تشکیل می‌شود (اینقاگ، ۲۰۰۴). اسیدهای ارگانوفسفر (مانند اسید فسفریک دی ۲-اتیل هگزیل: D2EHPA، DEHPA و سایر اختصارات) عوامل محلول معمولی هستند. ضریب توزیع در چنین سیستمی با افزایش عدد اتمی عناصر نادر خاکی افزایش می‌یابد.

از دیگر عوامل حلال دیگر، می‌توان به سایر استخراج‌کننده‌های حاوی P مانند اکسید تری-ان-اکتیل فسفین^۳، تریبوتیل فسفات^۴ (TBP)، که می‌تواند برای استخراج نیترات عناصر نادر خاکی استفاده شود، نمک‌های آمونیوم نوع چهارم (به عنوان مثال Aliquat 336) و آمین‌هایی با زنجیر طولانی مانند ۲-aminononadecan-۲ (N1923) اشاره نمود (اینقاگ، ۲۰۰۴؛ ام ای ا بی، ۲۰۱۵).

عوامل حلال رایج برای عناصر نادر خاکی سنگین شامل ۲-اتیل هگزیل هیدروژن ۲-اتیل هگزیل فسفونات (P₃O₇ یا PC-88-A) و نسخه‌های اصلاح شده آن و bis (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) اسید فسفینیک (سیانکس ۲۷۲) هستند. هر چند با بهره‌وری محدود از اسید نفتنیک و مشتقات مربوط به اسید کربوکسیلیک نیز استفاده شده است. هنگام جدا کردن عناصر نادر

1 scrubbing

2 Stripping

3 tri-n-octyl phosphine oxide

4 tributyl phosphite

۱۳۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

خاکی از رس‌های جذب یونی در چین، دو ماده اصلی استخراج آلی، P_2O_5 و نفتنیک اسید هستند که همراه با نفت سفید به عنوان حلال و الکل ایزواکتان برای جداسازی Y به اسید نفتنیک اضافه می‌شوند. فازهای آبی مربوطه از HCl استفاده می‌کنند، اگرچه HNO_3 برای حذف سایر عناصر همراه با عناصر نادر خاکی استفاده می‌شود (یان و همکاران، ۲۰۰۶).

در فرآیندهای استخراج حلالی معمول، عوامل حلال اسیدی معمولاً در داخل فاز آلی با افزودن یک پایه به منظور استحصال، به حالت صابون در می‌آیند که در مرحله بعدی، عناصر نادر خاکی توسط یک محلول اسیدی جدید از آن جدا می‌شوند. که موجب مصرف مقدار زیادی از مواد شیمیایی و تولید پسماند اسیدی می‌شود. تلاش برای کاهش این مشکل، شامل موارد زیر است "فرایند پیوند پیوند"، که اختصاصی است اما به نظر می‌رسد شامل استفاده مجدد از فازهای مواد آلی و آبی باشد و باعث کاهش مصرف مواد شیمیایی و تولید پسماند مربوطه تا ۳۰ درصد یا بیشتر می‌شود (یان و همکاران، ۲۰۰۶).

بهبود فرآیند استخراج حلالی با استفاده از کاتالیز انتقال فاز (PTC)، توسط محققان چینی بررسی و مشخص شده است که حذف کاتالیز انتقال فاز (PTCS) باعث افزایش کارایی حذف کردن است. یک مثال که به طور دقیق مورد مطالعه قرار گرفته است: سیستم D2EHPA-N235، با N235 (مخلوط تری اکتیل و تریدسیل آمین‌ها) که به عنوان عامل PTC عمل نموده و باعث انتقال پروتون‌ها از فاز آبی به فاز آلی به منظور جایگزینی یون‌های عناصر نادر خاکی و استحصال آنها می‌شود (یان و همکاران، ۲۰۰۶).

کانی‌های حاوی عناصر غیر نادر خاکی، مثل اسکاندیم در کانیه‌های اورنیم دار، هم به روش استخراج حلالی قابل فرآوری هستند. در این فرآیند اسکاندیم در حین استخراج اورنیم تولید و در طی عملیات تغلیظ از آن تفکیک و جمع‌آوری می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). مقادیر کمی از اسکاندیم در سنگ‌های غنی از آهن و منیزیم نیز وجود دارد که به روش مشابهی قابل فرآوری است.

۵-۲-۳-۲- تبادل یونی

قبل از توسعه روش استخراج حلالی در دهه ۱۹۶۰، برای فرآوری عناصر نادر خاکی (جام راک^۱، ۲۰۱۴)، روش تبادل یونی به عنوان عملی‌ترین روش برای جداسازی مورد استفاده قرار می‌گرفت (ایکسو^۲، ۱۹۹۵، ۱۹۷۸؛ ایکسو و همکاران، ۱۹۸۵؛ ژائو و وانگ^۳،

1 hyperlink process
2. Jamrack
3. Xu
4. Zhao and Wang

فصل پنجم: فرآوری / ۱۳۳

۲۰۰۲، یان^۱ و همکاران، ۲۰۰۶؛ گائو^۲، ۱۹۸۸؛ لیاو^۳، ۱۹۹۶؛ یان، ۱۹۸۸). این روش شامل: تبادل یونی بین دو الکترولیت یا بین یک محلول الکترولیت و معمولاً یک ماده جامد به نام مبدل یونی^۴ (اغلب یک رزین یا یک ماده معدنی مانند زئولیت^۵) است. (اسلتر^۶، ۱۹۹۱؛ زاگوردنی^۷، ۲۰۰۷). در این روش، یون با بار بالاتر، جایگزین یون با بار کمتر می‌شود. هنگامی که یون‌ها بار یکسانی دارند، یون با شعاع بزرگتر جانشین یون با شعاع کوچکتر (مطابق قانون جرم) می‌شود.

در تبادل یونی یک مرحله جذب و یک مرحله شستشو وجود دارد. در مرحله اول، یون‌های موجود در محلول روی مبدل بارگیری می‌شوند و در مرحله دوم، در نتیجه تغییر شرایط، یون‌ها از مبدل دفع شده و دوباره وارد محلول می‌شوند. اگرچه تبادل یونی روش دیگری برای جداسازی عناصر نادر خاکی است، که برای دستیابی به خلوص ۹۹.۹۹ درصد REO استفاده شده است، اما این روش اقتصادی به نظر نمی‌رسد. بیشتر تکنیک‌های تبادل یونی برای به دست آوردن محصولات عناصر نادر خاکی با کیفیت بالا برای کاربردهای الکترونیکی یا تحلیلی استفاده می‌شوند. برخی از پژوهشگران (تانیگوچی^۸ و همکاران، ۱۹۸۸) اظهار داشتند که سه نوع ماده اصلی استخراج (مبدل‌های کاتیونی، مبدل‌های آنیون و مواد استخراج‌کننده محلول) وجود دارد که از میان آنها، ماده استخراج‌کننده محلول معمولاً در اکثر صنایع استفاده می‌شود (تانیگوچی و همکاران، ۱۹۸۸). بر اساس گزارش برخی از محققان اسید دی-۲-اتیل هگزیل-فسفریک (P204 یا D₂EHPA) و ۲-اتیل هکسیل فسفونیک اسید مونو-۲-اتیل هگزیل استر (/ HEH EHP یا P507) به‌طور گسترده‌ای به عنوان ماده استخراج‌کننده معمولی در صنعت استفاده می‌شوند (کرتس^۹، ۱۹۷۱؛ چاپمن^{۱۰}، ۱۹۸۷؛ چانگ^{۱۱} و همکاران، ۲۰۱۰؛ ردیکا^{۱۲} و همکاران، ۲۰۱۱؛ وانگ و همکاران، ۲۰۱۴).

1. Yan
2. Gao
3. Liao
4. ion exchanger

۵. تعریف: کانی زئولیت یک ماده بلوری با ساختار تترائدری که هر ۴ اتم اکسیژن توسط یک کاتیون احاطه شده است. این ساختار دارای حفره‌های باز به صورت کانال و قفس است. این‌ها معمولاً توسط مولکول‌های آب و کاتیون‌های اضافی که قابل تعویض هستند، اشغال شده‌اند. کانال‌ها به‌اندازه کافی بزرگ هستند که اجازه عبور گونه‌های میزبان را می‌دهند (Coombs et al., 1997).

6. Slater
7. Zagorodni
8. Taniguchi
9. Kertes
10. Chapman
11. Chang
12. Radhika

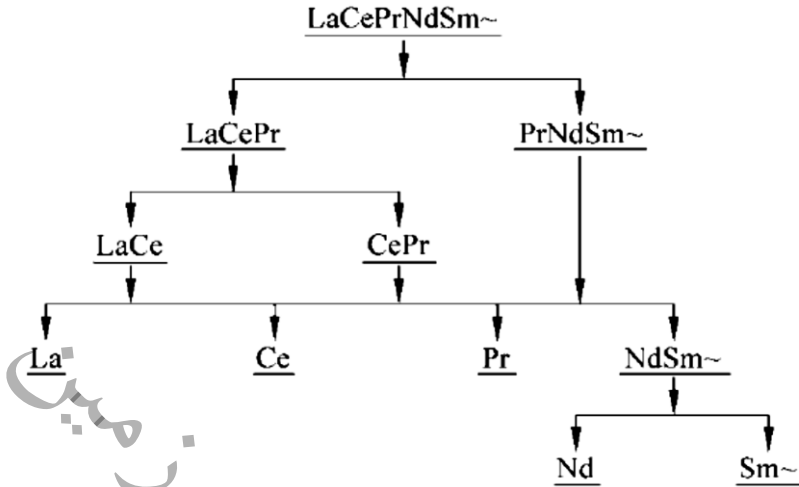
برای خاک‌های نادر، نخستین بار در اواخر قرن نوزدهم (۱۸۹۳) برای جداسازی ایتريم و گادولینیم از کربن فعال شده (به عنوان مبدل) استفاده شده است. بعدها، جداسازی خاک‌های نادر با استفاده از مبدل‌های دیگر نیز انجام گردید. در ابتدا تبادل یونی خیلی امیدوارکننده نبود، زیرا ماهیت شیمیایی عناصر نادر خاکی برای مبدل‌های مورد کاربرد به اندازه کافی متفاوت نبود تا منجر به تفکیک رضایت‌بخش شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

این وضعیت با ظهور معرف‌های کمپلکس و تقویت فاکتورهای جداکننده تغییر کرد. نمونه‌هایی از این‌ها اسید سیتریک-سیترات آمونیم، اسید نیتریلوتریاستیک^۱ (NTA) یا اسید اتیلن دی‌امین-تترا استیک^۲ (EDTA) هستند. هر چند تبادل با سیترات اثربخش بود، اما کاربرد NTA و EDTA در ابتدا چندان رضایت‌بخش نبود. بعدها پس از اختراع روش به اصطلاح جابه‌جایی باند^۳ (اسپدینگ و همکاران، ۱۹۵۴)، فرآیند جدایش بهبود یافت. مفیدترین عوامل کمپلکس‌های تجاری EDTA^۴ و HEDTA^۴ هستند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). EDTA می‌تواند اکثر خاک‌های نادر را از یکدیگر جدا کند، هر چند برای جفت‌های Eu-Gd، Dy-Y، Yb-Lu و Dy-Y، جداسازی کار نمی‌کند. جداسازی Dy-Y با وجود HEDTA امکان‌پذیر است. همچنین، HEDTA نتایج خوبی برای تفکیک Tm-Yb-Lu و La-Ce-Pr-Nd-Y- و Sm و Ho-Er-Tm-Yb-Lu نشان داده است.

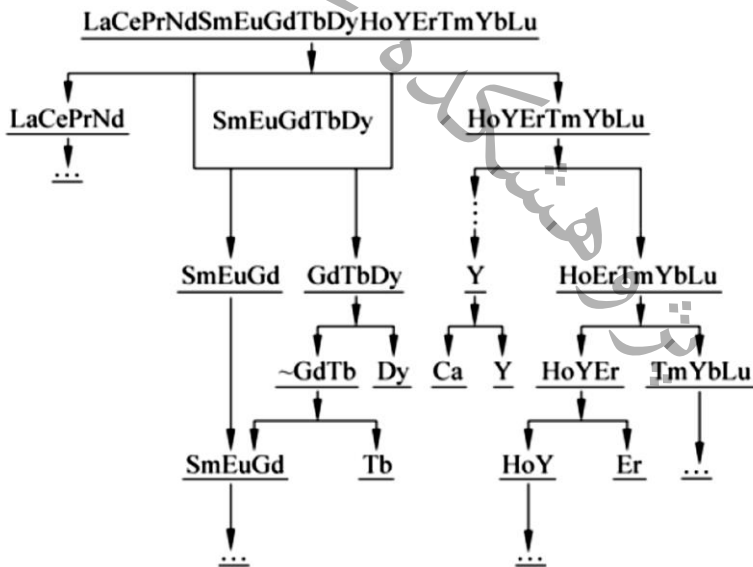
در جداسازی تبادل یونی، درجه حرارت نقش اساسی دارد. برخی از جداسازی‌ها (به عنوان مثال Eu-Sm و Gd-Eu) در دمای مثلاً ۹۲ درجه سانتیگراد بسیار خوب انجام می‌شود، درحالی‌که در دمای اتاق با مشکل روبرو بودند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). روش جابه‌جایی باند با آمونیوم-اتیلن-دی‌امین-تترا استات به عنوان عامل کمپلکس، باعث شد که از اواسط سال ۱۹۵۰ تبادل یونی، پرکاربردترین فرآیند تجاری جداسازی عناصر نادر خاکی گردد. از مزایای بسیار این روش می‌توان به: جداسازی مخلوطی از ۱۵ عنصر نادر خاکی به اجزای با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد در یک مرحله؛ ارتقاء روش تا تولید مقادیر چند تنی؛ امکان بازیابی و بازیافت آب و نگهداری یون و کمپلکس‌ها، اشاره نمود. امروزه، جداسازی تبادل یونی حتی با وجود روش استخراج حلالی، همچنان مورد استفاده قرار می‌گیرد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

در روش تبادل یونی، مراحل جداسازی به ترکیب اولیه کنسانتره عناصر نادر خاکی و همچنین محصولات نهایی مورد نظر، بستگی دارد. برای نمونه فلوچارت جریان جداسازی مربوط به صنعت عناصر نادر خاکی شرکت‌های چینی در شکل‌های ۳-۵ و ۴-۵ نشان داده شده است.

1. nitrilotriacetic
 2. ethylene-diamine-tetra-acetic acid
 3. band-displacement technique
 4. اسید هیدروکسی اتیلن-تری-استیک است HEDTA



شکل ۳-۵- فلوجارت جداسازی معمول برای عناصر نادر خاکی از باستانزیت و مونازیت، (یان و همکاران، ۲۰۰۶).



شکل ۴-۵- چارت جداسازی بهینه شده معمولی برای عناصر نادر خاکی از رسوبات رس جذب یون، از (یان و همکاران، ۲۰۰۶).

۵-۲-۳-۳- سیال فوق بحرانی

روش سیال فوق بحرانی^۱ (SCF) روشی است که برای استخراج عناصر نادر خاکی، که در آن از دی اکسید کربن (CO₂) استفاده می‌شود. در این روش، دما و فشار بالا افزایش یافته تا حدی که به بالاتر از دما و فشار بحرانی برسد (ارکی^۲، ۲۰۰۰). اکثر محققان به استخراج عناصر نادر خاکی با استفاده از روش SCF علاقه‌مند هستند که انتظار می‌رود استخراج عناصر نادر خاکی توسط افزایش انتقال جرم بین CO₂ و عناصر نادر خاکی بهبود یابد (ارکی^۳، ۲۰۰۰؛ یووه^۴ و همکاران، ۱۹۹۳؛ وای^۵ و همکاران، ۱۹۹۶؛ اسمارت نیل^۶، ۱۹۹۷؛ یوشی هیرو^۷ و همکاران، ۱۹۹۸؛ آدلمن^۸ و همکاران، ۲۰۰۰؛ شمسی پور^۹ و همکاران، ۲۰۰۱؛ شیمیزو^{۱۰} و همکاران، ۲۰۰۲). در روش سیال فوق بحرانی، حذف سریع و کامل املاح از حلال با استفاده از گاز دی اکسید کربن در فشار اتمسفر، پس از استخراج حاصل می‌شود. شیمیزو و همکاران استخراج عناصر نادر خاکی از منابع ثانویه را با استفاده از روش سیال فوق بحرانی بررسی کرده‌اند (شیمیزو و همکاران، ۲۰۰۲). سامسونوا^{۱۱} و همکاران (۲۰۱۱) تأیید کرد که روش سیال فوق بحرانی، برای بازیافت سری اکتانیدها، و به حداقل رساندن مواد زائد آلی و سمی رادیواکتیو مناسب است. مکی^{۱۱} و همکاران (۲۰۰۶) لانتانیم سه ظرفیتی و یوروپیوم را از محلول اسید نیتریک به یک فاز CO₂ فوق بحرانی بررسی و توانستند آنها را با خلوص ۸۷ درصد فرآوری نمایند.

۵-۲-۳-۴- جذب زیستی

روش جذب زیستی^{۱۲} یکی از روش‌های بیولوژیکی نوظهور در جداسازی کاتیون‌های فلزی از محلول‌های رقیق شده است. این روش ابداعی بازخورد قابل توجهی از محققان دریافت کرده است (ایکسویانگ^{۱۳} و همکاران، ۲۰۱۲، ۲۰۱۳). بیشتر تحقیقات روش جذب زیستی بر روی حذف فلزات سنگین از پسماندهای صنعتی بوده است (یو^{۱۴} و همکاران، ۱۹۹۹؛ ویلیامز^{۱۵} و

-
1. Supercritical fluid
 2. Erkey
 3. Yuehe
 4. Wai
 5. Smart Neil
 6. Yoshihiro
 7. Addleman
 8. Shamsipur
 9. Shimizu
 10. Samsonova
 11. Mekki
 12. Biosorption
 13. Xiong
 14. Yu
 15. Williams

فصل پنجم: فرآوری / ۱۳۷

همکاران، ۱۹۹۸؛ ویرا و ولسکی، ۱، ۲۰۰؛ ماتیکال و یو، ۲، ۱۹۹۹؛ شوپور و ولسکی، ۳، ۲۰۰۰). تعدادی از محققان گزارش کرده‌اند که جذب بیولوژیکی، به دلیل استفاده از توده آلی طبیعی برای جداسازی عناصر نادر خاکی مقرون به صرفه است (فورست و ولسکی^۴، ۱۹۹۶؛ کراتوچویل^۵ و همکاران، ۱۹۹۸؛ یانگ و ولسکی، ۱۹۹۹ الف، ب؛ شوپور^۶، ۱۹۹۶؛ یانگ، ۲۰۰۰). در جدول ۴-۱ خلاصه‌ای از نتایج چندین تحقیق در مورد جذب زیستی عناصر نادر خاکی آورده شده است. لازم به ذکر است که میزان جذب به عوامل متعددی از جمله به نوع میکروارگانیسم یا نوع جاذب زیستی و همچنین شرایط آزمایشگاهی بستگی دارد. داس^۷ و دولینا^۸ (۲۰۱۳) برخی از عوامل برای بهبود روند جذب را به صورت: PH ۴ تا ۷، دوز جاذب زیستی ۱۵-۲۰۰ میلیگرم در لیتر، دمای ۶۰-۲۵ درجه سانتیگراد، غلظت اولیه فلز ۱۵-۳۰۰ میلیگرم در لیتر و زمان تماس ۳۰۰-۴۸۰ دقیقه معرفی نموده است.

جدول ۵-۱- خلاصه‌ای از انواع متفاوت جاذب برای فرآیند جذب زیستی.

شماره	REM	جاذب ها	ظرفیت جذب (میلیگرم در گرم)
۱	لاتانیوم	توده زیستی Sargassum	۴۰,۲۸
		Sargassum fluitans	۱۰۱,۴۰۱
		Pseudomonas sp.	۱۲۰
		Agrobacterium sp. HNI	۳۵,۲۷
		پودر برگ Platamus orientalis	۲۸,۶۵
		کربن فعال پوسته برنج	۱۷۵,۴
۲	نئودیمیم	زغال چوب بامبو	۱۲۰
		Monoraphidium sp.	۱۵۱۱
		Penicillium sp., کربن فعال	۱۷۸
		مخمر	۳۱۳
		کربن فعال	۶۱
		Kluyveromyces, marxianus, Candida	۱۲
Colliculaosa, Debaromyces, hansenii	۱۰		

1. Vieira and Volesky
2. Matheickal and Yu
3. Schiewer and Volesky
4. Fourest and Volesky
5. Kratochvil
6. Schiewer
7. Das
8. Das and Devlina

۲۳۲,۵۶	رزین D113-III		
۳۲,۰۵	پودر برگ <i>Platamus orientalis</i>	سریم	۳
۳۴,۵۹	<i>Agrobacterium</i> sp. HNI		
۲۵۰	رزین D113-III	اریم	۴
۲۵۰	کربن فعال پوسته برنج		
۶۲,۳۰	توده زیستی <i>Sargassum</i>	یورویم	۵
۱۰۵	توده زیستی <i>Sargassum</i>	ساماریم	۶
۹۸	توده زیستی <i>Sargassum</i>	پراسمیم	۷
۴۸,۴۵	توده زیستی <i>Sargassum</i>	ایتریم	۸
۲۶۵,۸	رزین D113-III		

۵-۲-۳-۵- فناوری سوپرلیگ

اخیراً، از یک فناوری انقلابی به نام سوپرلیگ^۱ (یا MRT)، برای جداسازی و استحصال عناصر نادر خاکی خاص، به طور رایج استفاده می‌شود (ایزات^۲ و همکاران، ۲۰۱۷). MRT یک روش شیمی سبز برای جداسازی فلزات در سطح مولکولی با استفاده از اصول نانوشیمی است. در این روش، سنگ معدن در کارخانه SuperLig MRT حل و محصولی به نام PLS تولید می‌شود. در PLS تمام عناصر نادر خاکی به طور ترکیب از کانسنگ معدنی و فلزات گانگ تفکیک می‌شوند. سپس جداسازی هر یک از REEs به صورت منفرد با رزین‌های سوپرلیگ ویژه انجام می‌شود. برای تفکیک عناصر نادر خاکی، آنها با رزین‌های سوپرلیگ (که دارای لیگاند انتخابی قوی فلزی است) واکنش داده و از طریق یک اتصال‌دهنده، عنصر هدف به ژل سیلیکا یا رزین سوپرلیگ متصل شده و محلول باقیمانده از بین می‌رود. سپس، عنصر نادر خاکی متصل به رزین شسته و به صورت غلیظ و خالص، بازیابی و تولید می‌شود. به گفته نویسندگان، فرآیند MRT شامل اتصال سریع فلز به لیگاند، شیمی ساده، شستشو بدون استفاده از مواد شیمیایی مضر (معرف / حلال)، حتی توانایی بازیابی عناصر نادر خاکی موجود در محلول‌های خوراکی بر حسب میکروگرم / میکرولیتر یا پایین‌تر سطح و تولید با حداقل زباله را دارد (ایزات و همکاران، ۲۰۱۵). کاربردهای بالقوه شامل بازیابی عناصر نادر خاکی از کانه اولیه، باطله، خاکستر زغال

1. SuperLig molecular recognition technology (MRT)
2. Izatt

فصل پنجم: فرآوری / ۱۳۹

سنگ و مواد اولیه صنعتی مانند آهنرباهای دائمی، باتری‌های قابل شارژ و سیستم‌های روشنایی LED است (ایزات و همکاران، ۲۰۱۸).

۵-۲-۳-۶- اکسیداسیون انتخابی^۱

سریم را می‌توان از مخلوط عناصر نادر خاکی پس از اکسیداسیون Ce (III) به Ce (IV) حذف کرد. برای مثال، این تغییر ظرفیت، وقتی باستانزیت تا دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد گرم می‌شود یا هنگامی که هیدروکسیدهای نادر خاکی در دمای ۱۳۰-۱۲۰ درجه سانتیگراد در هوا خشک می‌شوند، رخ می‌دهد. در سوسپانسیون‌های آبی هیدروکسید، اکسیداسیون می‌تواند با کلرزی یا الکترولیز حاصل شود. همچنین استفاده از ازن برای از بین بردن سریم امکان‌پذیر است. ازن باعث فرآیند اکسیداسیون رسوبی می‌شود.

با یک بار اکسیداسیون می‌توان Ce (IV) را از خاک‌های نادر سه ظرفیتی در مخلوط هیدروکسید اکسید از دو طریق: (۱) انحلال انتخابی گونه‌های سه ظرفیتی با اسید رقیق، یا (۲) انحلال کامل در اسید غلیظ، حذف کرد. پس از آن، رسوب انتخابی انجام می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). با این حال، حتی رسوب ۸/۹۹ درصدی نمک خالص سریک به وضوح، تمام سریم را از محلول خارج نمی‌کند و انجام مراحل اضافی لازم است. یک روش بسیار مؤثر، اکسیداسیون در معرض هوا و استخراج حلالی است. آشکار شده است که TBP (تری‌بوتیل فسفات) بهترین استخراج‌کننده برای فرآوری در مقیاس بزرگ است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

اگرچه Ce (IV) در محلول‌های آبی پایدار است، اما Pr (IV) و Tb (IV) پایدار نیستند و از این طریق قابل بازیافت نمی‌باشند. یک روش مؤثر شامل ساختن یک محلول از هیدروکسیدهای نادر خاکی در هیدروکسید پتاسیم گداخته، و اکسید کردن آن توسط اکسیژن آندی یا کلرات پتاسیم است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۵-۲-۳-۷- احیای انتخابی^۲

به راحتی می‌توان Sm (III)، Eu (III) و Yb (III) را از مخلوط خاک‌های نادر سه ظرفیتی، با کاهش ظرفیت آن‌ها به حالت دو ظرفیتی خارج (حذف) کرد. با این حال، آن‌ها باید در مخلوط تغلیظ شوند، زیرا فراوانی آن‌ها به طور طبیعی بسیار کمتر از سریم است. روش تدوین شده توسط هربرت نیوبای مککوی^۳ در مقیاس صنعتی^۴ پذیرفته شده است. طبق این روش، در محلول کلرید Eu (III)

1. Selective Oxidation

2. Selective Reduction

3. Herbert Newby McCoy

۴. هربرت نیوبای مککوی یک شیمیدان آمریکایی در سال‌های ۱۸۷۰ تا ۱۹۴۵ بود که در دانشگاه شیکاگو و دانشگاه یوتا تدریس می‌کرد و معاون رئیس شرکت لیندسی لایت و شیمیایی بود. وی در مقالات متعددی در مورد شیمی فیزیکی و رادیواکتیویته خاک‌های نادر مشارکت داشته است (ویکی پدیا ۲۰۱۵ ب).

توسط روی به Eu (II) کاهش ظرفیت می‌یابد و Eu دو ظرفیتی به صورت سولفات بازیابی می‌شود. البته روی باعث کاهش Sm یا Yb نمی‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

فتوشیمیایی، روش دیگر کاهش Eu (III) و رسوب آن به صورت سولفات یا کلرید است. در این روش پرکلرات‌های لانتانید و $(0.05 \text{ M}) \text{K}_2\text{SO}_4$ در ایزوپروپانول ۱۰ درصد استفاده شده است. کیو^۱ و همکاران (۱۹۹۱) یک روش فتوشیمیایی را بر روی محلولی از EuCl_3 ، SmCl_3 و GdCl_3 در یک سیستم اتانول - ایزوپروپانول اشباع از عناصر نادر خاکی انجام دادند. سرانجام EuCl_2 با خلوص ۹۲ درصد رسوب کرد. در این روش Sm (III) و Gd (III) کاهش نمی‌یابند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵؛ کیو و همکاران، ۱۹۹۱). در آخر، یک روش برای جداسازی ساماریم، یورویوم و ایتربیم، بر اساس این واقعیت که فلزات Sm، Eu و Yb با احیای گرمایی فلز^۲ نمی‌توانند از هالیدهای خود تولید شوند، وجود دارد. در این روش، هنگامی که مخلوط بی‌آب از هالیدهای نادر خاکی با کلسیم رقیق و حرارت داده می‌شود، هالیدهای ساماریم، یورویوم و ایتربیم کاهش نیافته و در سرباره نمک باقی می‌مانند. سپس فلزات یادشده از این ماده قابل جدایش هستند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۵-۲-۳-۸- تبلور تفریقی

تبلور تفریقی^۳ روش سنتی برای جداسازی است که در آن از تفاوت‌های کوچک میزان حلالیت نمک‌های مختلف عناصر نادر خاکی استفاده می‌شوند. در این فرآیند یک محلول یونی خاص با استفاده از نمک‌های مختلف ایجاد می‌شود، با تغییر دما یا تبخیر محلول اشباع، بخشی از نمک موجود در محلول متبلور و بلورهای نمک عناصر نادر خاکی رسوب می‌کنند. بلورها در یک مخلوط نمک جدید مجدداً حل شده و فرآیند تکرار می‌شود (گاهی هزاران بار) تا به جدایش مطلوب برسد (اینفاگ، ۲۰۰۴). در هنگام تبخیر ماده با کمترین حلالیت اولین بلورهای سیستم را شکل خواهد داد. این روش، بهترین راه سنتی برای جداسازی و تولید عناصر با خلوص بالاست. محلول‌های نیترات آمونیوم (برای لانتانیم، پرازئودیمیم و نئودیمیم) و نیترات‌های دوگانه منیزیم (برای ساماریم، یورویوم، گادولینیم) مناسب‌ترین ترکیبات هستند. محلول نیترات منگنز برای جداسازی لانتانیدهای گروه سریم (لانتانیم - نئودیمیم)، و محلول‌های برمات و سولفات برای جداسازی گروه ایتربیم (لانتانیدهای سنگین یا HREES) استفاده شده‌اند.

اریبیم، تولیم، لوتتیم و ایتربیم با استفاده از نمک یدید هگزا-آنتی پیرین^۴ خاک‌های نادر^۱ از هم جدا شده‌اند. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل نمک نادر خاکی سدیم^۲ EDTA برای

1. Qiu

۲. Metallothermic reduction یک فناوری استخراج است که با واکنش یکی از ترکیبات آن با یک ماده احیاکننده فلز از طریق روش‌های حرارتی، فلز تولید می‌کند.

3. Fractional crystallization

۴. آنتی پیرین: پودر بلوری سفید با فرمول $(\text{CH})_2\text{CHNO}$ ، که قبلاً برای تسکین درد و کاهش تب استفاده می‌شد.

فصل پنجم: فرآوری / ۱۴۱

جداسازی گادولینیم، ترییم، دیسپرسیم و ایتریم است. با این روش عناصر نادر خاکی با خلوص ۹۹ درصد تولید می‌شود. تبلور بخشی برای لانتانیم به عنوان آخرین عنصر سری به دلیل تفاوت بارز شعاع یونی بهترین کاربری را دارد. روش جدایش تبلور بخشی برای خاک‌های نادر سنگین شامل عناصر Sm (III) تا Gd (III) بسیار کند انجام می‌گیرد، زیرا میزان اختلاف خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر نادر خاکی با افزایش عدد اتمی، کاهش می‌یابد^۳ (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). تبلور بخشی یکی از قدیمی‌ترین روش‌ها برای جداسازی خاک‌های نادر است و اکنون دیگر برای جداسازی خاک‌های نادر مورد استفاده قرار نمی‌گیرد (حبشی،^۴ ۲۰۱۳).

۲-۳-۹- رسوبگذاری تفریقی

روش "رسوبگذاری تفریقی"^۵ به معنی حذف بخشی از عناصر حل شده در محلول، با اضافه کردن یک معرف^۶ شیمیایی، برای تشکیل یک محلول کم غلظت جدید است که با توجه به عدم اضافه نمودن هر گونه معرف در روش "تبلور بخشی" با آن متفاوت است. رسوبگذاری یا ته‌نشینی تفریقی یک روش دشوار است که از اختلاف ناچیز حلالیت عناصر نادر خاکی مختلف استفاده می‌کند. این باعث می‌شود که عناصر نادر خاکی در غلظت‌ها و یا PH های مختلف رسوب کنند.

در روش رسوبگذاری تفریقی از هیدروکسیدها و سولفات‌های دوگانه^۷، و همچنین از کرومات دوگانه به عنوان معرف استفاده می‌شود. مورد دوم (کرومات دوگانه) به ویژه برای جداسازی ایتریم از دیگر خاک‌های نادر استفاده شده است. اضافه کردن سولفات سدیم به محلول نادر خاکی منجر به ته‌نشینی سولفات دوگانه می‌شود. عناصر لانتانیم، سرییم، پرازئودیمیم، نئودیمیم و ساماریم تشکیل سولفات‌های دوگانه با قابلیت انحلال ضعیف می‌دهند، درحالی‌که هولیم، اربیم، تولیم، ایترییم، لوتتییم و ایتریم تشکیل نمک‌های دوگانه با قابلیت انحلال بالا می‌دهند. نمک‌های یوروپیم، گادولینیم و دیسپرسیم تشکیل نمک‌هایی با قابلیت انحلال متوسط می‌دهند. به عبارت دیگر در روش رسوب بخشی، مخلوط عناصر نادر خاکی را می‌توان در سه گروه تفکیک نمود، البته امکان جداسازی La و Y به خوبی وجود دارد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

1. rare-earth hexa-antipyrine iodide salt

2. EDTA ((HO₂CCH₂)₂NCH₂CH₂N (CH₂CO₂H)₂) اتیلن دیامین-تترا استیک اسید است.

۳. مترجم: به این معنی که عناصر نادر خاکی با عدد اتمی پایین‌تر دارای تفاوت‌های بارزی در خواص فیزیکی و شیمیایی هستند ولی میزان این تفاوت در عناصر با عدد اتمی بالاتر، کاهش می‌یابد.

4. Habashi

5. Fractional Precipitation

6. reagent

7. double sulphate

ذوب مخلوط نیترات‌های عناصر نادر خاکی نوع خاصی از روش رسوبگذاری تفریقی است. در این روش، تجزیه کم‌تر نیترات‌های حاوی حداقل عناصر نادر خاکی سبب ته‌نشینی نمک‌های با حلالیت کمتر، و جدایش آنها در مرحله شستشو می‌شود (اینقاگ، ۲۰۰۴).

۵-۲-۴- تصفیه یا پالایش

نمک‌های عناصر نادر خاکی تولید شده در فرآیند جداسازی توسط الکترولیز نمک مذاب با روش‌های احیای گرمایی فلز^۱ به فلزات خود تصفیه می‌شوند (اینقاگ، ۲۰۰۴). فرآیندهای مورد استفاده، از نظر فنی پیچیده و نیاز به مقدار زیادی الکتریسیته دارد (اریکسون و اولسون، ۲۰۱۱). شرکت‌های چینی موفق به تولید عناصر نادر خاکی با میزان خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد با بهره‌گیری از روش‌های پالایش شده‌اند (سازمان زمین‌شناسی انگلستان، ۲۰۱۱). بیشتر فلزات عناصر نادر خاکی را می‌توان با احیای متالوترمیک (یا احیای گرمایی فلز) به روش زیر تولید کرد:

اکسید عناصر نادر خاکی یا REO با اسید هیدروفلوئوریک ترکیب و فلوراید عنصر نادر خاکی تولید می‌شود. ترکیب فلوراید نادر خاکی با کلسیم احیاء (جابه‌جایی کلسیم و فلز نادر خاکی) و فلوراید کلسیم مایع از فلز جدا می‌شود. پس‌مانده‌های کلسیم در یک فرآیند خلاء با دمای زیاد تبخیر می‌شوند و در نهایت یک فلز خاکی کمیاب بسیار خالص تولید می‌گردد.

عناصر Sm، Eu، Tm و Yb برای این فرآیند باید دارای نقطه جوش پایینی باشند، تا اکسیدهای آنها در حالت مذاب با فلز La، (که فشار بخار بسیار پایینی دارد) احیا شوند. تبخیر محلول باقی مانده موجب رسوب‌گذاری فلزات احیا شده بر روی دیواره‌های ظرف تانتالیمی (محل انجام واکنش) می‌شود (اینقاگ، ۲۰۰۴). در روش اول، می‌توان از باریم به جای کلسیم و در روش دوم به جای La خالص می‌توان از میش متال‌ها استفاده کرد. میش متال (آلیاژ عناصر نادر خاکی که معمولاً متشکل از Ce و La با مقادیر کمتری از Nd، Pr، بقیه REE‌ها و آهن) از کلریدهای عناصر نادر خاکی خشک شده توسط فرآیند الکترولیز دسته‌ای با استفاده از یک آند گرافیت تولید می‌شود (ایالات متحده - دفتر پسماندهای جامد، ۱۹۹۸). اکنون کارخانه عناصر نادر خاکی کاشا، متعلق به شرکت انرژی استانز است، که قصد داشت با استفاده از یک نسخه بهبود یافته و بهینه شده از فرآیند، شرکت را دوباره بازگشایی کند اما به دلیل درگیری با دولت قرقیزستان متوقف شد.

۱. metallothermic reduction یک فناوری استخراج است که با واکنش یکی از ترکیبات آن با یک ماده احیاکننده فلز از طریق روش‌های حرارتی، فلز تولید می‌کند.

۵-۲-۵- مواد زاید مراحل تغلیظ، جدایش و پالایش

به طور کلی فرآیندهای تولید عناصر نادر خاکی مواد زاید زیادی تولید می‌کنند. به طور مثال، برای استحصال عناصر نادر خاکی مقادیر زیادی از مواد شیمیایی مضر تولید می‌شود. همچنین تامین الکتریسیته برای فرآیندهای فرآوری موجب تولید مواد زاید و آلودگی بیشتر می‌شود (سازمان زمین‌شناسی انگلستان، ۲۰۱۱؛ شولر و همکاران^۱، ۲۰۱۱). طبق گزارش‌های موجود، برای تولید یک تن REO در چین ۶۰،۰۰۰ متر مکعب گازهای زائد، ۲۰۰ متر مکعب آب اسیدی و ۱/۴ تن پسماند رادیواکتیو ایجاد می‌گردد (زیرا اکثر رسوبات عناصر نادر خاکی حاوی اورانیم یا توریم هستند).

آلاینده‌های احتمالی هوا از تولید عناصر نادر خاکی شامل اکسیدهای گوگرد، کلرید هیدروژن، فلوراید هیدروژن و گرد و غبار هستند، که ممکن است حاوی مواد رادیواکتیو هم باشند. پسماندهای آبی ممکن است آلوده به مواد رادیواکتیو، فلزات سنگین، اسیدها، فلوریدها و مقدار زیادی آمونیم باشند (شولر و همکاران، ۲۰۱۱). گزارشاتی در مورد انتشار گازهای گلخانه‌ای از تأسیسات عناصر نادر خاکی وجود دارد که باعث بیماری، مسمومیت، آلودگی آب و تخریب زمین‌های کشاورزی می‌شود (سازمان زمین‌شناسی انگلستان، ۲۰۱۱). طی پژوهش‌های گسترده در دهه ۱۹۹۰، انواع مختلف مواد زاید تولید شده در فرآیندهای تولید عناصر نادر خاکی شناسایی و گزارش شده‌اند که شامل: انواع فراوان مواد زاید جامد (که برخی از آن‌ها حاوی سرب یا جیوه) و گازهای آلوده (همراه با ذرات معلق، اسیدها، کلر و مونوکسید کربن) هستند. همچنین دارای حلال‌های زاید و احتمالاً فاضلاب خورنده (حاوی کروم، سرب و آمونیم) می‌باشند (ایالات متحده - دفتر پسماندهای جامد، ۱۹۹۸).

به طور کلی مراحل جداسازی، تبلور تفریقی و ته‌نشینی تفریقی، نمک‌های زائد و محلول‌های نمکی را تولید می‌کنند و در صورت استفاده از چنین حلال‌هایی ممکن است مواد زائد آلی تولید شود. فرآیند تبادل یونی مقادیر زیادی پسماند محلول را تولید می‌کند که ممکن است اسیدی یا بازی بوده و حاوی کاتیون‌های جابه‌جا شده و کمپلکس مواد شیمیایی مضر باشند. در فرآیند استخراج حلالی، همه مواد جامد مصرف شده، فرآیند را به عنوان مواد زائد ترک می‌کنند (ایالات متحده - دفتر پسماندهای جامد، ۱۹۹۸).

چین در سال‌های اخیر تلاش گسترده‌ای برای بهبود فناوری و کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از صنعت عناصر نادر خاکی کرده و تعداد زیادی از شرکت‌های غیراستاندارد را تعطیل نموده است (سازمان زمین‌شناسی انگلستان، ۲۰۱۱). روش‌های فرآوری جذب زیستی و سوپرلیگ (ایزات و همکاران، ۲۰۱۷) با هدف کاهش ضایعات زیان‌آور برای محیط زیست ابداع و عملیاتی شده‌اند.

فرمول ایده آل موناژیت $(Ce, La, Th)PO_4$ است. برای استخراج عناصر نادر خاکی و حذف توریم، بعد از تأثیر مواد شیمیایی بر روی کانی با اسید سولفوریک یا هیدروکسید سدیم، از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. محلولی که از هضم اسید سولفوریک تولید می‌شود، حاوی عناصر اورانیوم (U)، توریم (Th) و آهن (Fe) است. در رابطه با واکنش اسید، سه روش برای موناژیت پس از حذف توریم (Th) و اورانیوم (U) وجود دارد که شامل ته نشینی دوگانه سولفات سدیم، خنثی سازی توسط هیدروکسید آمونیاک و اگزالات سدیم است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). برای موناژیت بعد از حذف ناخالصی‌ها و عناصر رادیواکتیو، واکنش قلیایی به یکی از چهار روش از جمله انحلال توسط HCl ، H_2SO_4 و HNO_3 انجام می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵) که در ادامه فرآوری به روش اسیدی و قلیایی شرح داده می‌شود.

در فرآوری اسیدی، روش اسید سولفوریک رایج‌ترین روش مورد استفاده در آمریکا بوده است. در این روش، بسته به نسبت اسید به ماده معدنی، دما و غلظت، خاک‌های نادر حل و توریم استخراج می‌شود، حتی هر دو آن‌ها می‌توانند محلول باشند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). فرآیند فرآوری بر اساس ته نشینی دوگانه^۱ نمک عنصر خاکی است. در این فرآیند، ایتیریم و عناصر نادر خاکی سنگین همراه با توریم هستند. عناصر نادر خاکی از توریم در مرحله استخراج حلالی^۲ (که برای تصفیه اورانیوم و توریم استفاده می‌شود) قابل بازیابی هستند. استخراج حلالی با TBP (تری‌بوتیل فسفات)^۳ از یک محلول چند نرمال اسید نیتریک توریم و مجموعه‌ای از عناصر نادر خاکی این امکان را فراهم می‌سازد که توریم، اورانیوم، سرییم و عناصر نادر خاکی عاری از سرییم بازیابی شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). سایر فرآوری‌های مهم شامل ته نشینی فسفات توریم^۴ یا ته نشینی به صورت نمک از محلول است. پس از آن بازیابی عناصر نادر خاکی از محلول به صورت سولفات‌های دوگانه، فلوریدها یا هیدروکسیدها خواهد بود. هم‌چنین محلول انتخابی توریم در مرحله واکنش ماده معدنی حاصل می‌شود. روش اسید سولفوریک باعث تولید محصولات ناخالص می‌شود که دیگر مورد استفاده قرار نمی‌گیرد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

1. double-salt precipitation

۲. استخراج حلالی روشی جدایی است که در آن ماده ای با استفاده از یک حلال از یک یا چند ماده دیگر جدا می‌شود. اساس این روش، تنوع حلالیت ترکیبات مختلف در مواد مختلف است.

۳. تری‌بوتیل فسفات یک ترکیب ارگانوفسفر با فرمول شیمیایی $(C_4H_9)_3PO_4$ است (Encyclopedia Britannica, 2015b).

۴. پیروفسفات یک فسفر اکسیژن است (ویکی پدیا، ۲۰۱۵ الف).

فصل پنجم: فرآوری / ۱۴۵

در روش فرآوری قلیایی، سود سوزآور یا هیدرواکسید سدیم (NaOH) استفاده می‌شود که موجب بازیابی بخش فسفات‌ها ماده معدنی به صورت تری سدیم فسفات خواهد شد. این محصول قابل عرضه در بازار بوده و یک مزیت عمده نسبت به فرآوری اسیدی به شمار می‌آید که برای استفاده تجاری بسیار مطلوب می‌باشد. در این روش، مونازیت ریز خرد شده با محلول ۶۰-۷۰ درصدی هیدرواکسید سدیم در دمای ۱۴۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد آغشته و یک هیدروکسید توریم و عناصر نادر خاکی حاصل تولید می‌شود. در عمل، روش‌های مختلفی برای پالایش و بازیابی توریم و دیگر عناصر نادر خاکی استفاده شده است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). یک فرآوری مؤثر برای حذف کامل توریم در حالت بسیار خالص، استخراج حلالی با آمین‌های بالاتر است که ترجیحاً باید در محلول سولفات انجام شود. با این وجود، شستشوی خاک‌های نادر از یک هیدروکسیدی با اسید هیدروکلریک نیز بسیار مؤثر است. خاک‌های نادر با جدا کردن حلال‌ها از شیرابه بازیابی می‌شوند. روش‌های مختلفی از واکنش قلیایی وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به روش فرآوری شرکت سهامی عناصر نادر خاکی هند (IRE)^۱ اشاره نمود. این موارد با جزئیات در گوپتا و کریشنامورتی (۲۰۰۵) شرح داده شده است.

طبق گزارش آی بی ام^۲ (۲۰۱۸) ایالت کرالا^۳ هندوستان، عمده عناصر نادر خاکی را از مونازیت استحصال می‌کند. دو مورد از این کارخانه‌های فرآوری در آلو^۴ و چاوارا^۵ ایالت کرالا قرار دارند. دو شرکت دیگر نیز در ماناوالاکوریچی^۶ در تامیل نادو و چاتراپور^۷ در اوریسا^۸ هستند.

کوماری^۹ و همکاران (۲۰۱۵) فرآیندهای تجاری مبتنی بر تکنیک‌های پیرو-هیدرو یا ترکیبی برای توسعه فرآیند بازیابی عناصر نادر خاکی از مونازیت را گزارش داده‌اند. در این فناوری، با استفاده از اسید یا محلول قلیایی، کنسانتره مونازیت به دست آمده در شرایط مختلف زمانی، دما و غلظت، فرآوری می‌شود. آن‌ها معمولاً با استفاده از حرارت فرآوری می‌شوند و به دنبال آن بازیابی عناصر نادر خاکی در اثر شستشو، استخراج حلالی، ته نشینی و... انجام می‌شود.

-
1. Indian Rare Earths Ltd
 2. IBM
 3. Kerala
 4. Aluva
 5. Chavara
 6. Manavalakurichi
 7. Chatrapur
 8. Orissa
 9. Kumari

۵-۳-۲- باستانزیت

بعد از فرآوری فیزیکی باستانزیت با فرمول $(Ce, La, Y)CO_3F$ ، کنسانتره ۶۰ درصدی به دست می‌آید که به وسیله فروشویی^۱ (لیچینگ) با اسید هیدروکلریک، کنسانتره تا ۷۰ درصد اکسیدهای عناصر نادر خاکی (با از بین بردن کربنات‌های کلسیم و استرانسیم) ارتقا پیدا می‌کند. بعد از آهکی کردن، درصد اکسیدهای عناصر نادر خاکی را می‌توان به ۸۵-۹۰ درصد ارتقا داد. این امر به دلیل آهکی کردن و حذف دی اکسید کربن انجام می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

در معدن بورا ۲ آمریکا تجزیه باستانزیت به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. در پایان دهه ۱۹۵۰، در این معدن دو روش فرآوری شامل: هضم اسید نیتریک و استخراج حلالی، با استفاده از اسید سولفوریک و بازیابی خاک‌های نادر به صورت سولفات‌های محلول در آب توسعه یافته است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

مولی کراپ ۳ روند دیگری را برای فرآوری باستانزیت توسعه داده است، که در آن کنسانتره، در هوا و در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود تا CO_2 آن خارج و اکسید سریم به حالت چهار ظرفیتی تبدیل شود. ماده حاصل با HCl سی درصد شسته تا خاک‌های نادر غیر سریمی آن حل شوند. در نهایت یک کنسانتره سریمی با ۷۰-۶۵ درصد اکسید عناصر نادر خاکی همراه با ۶۰-۵۵ درصد CeO_2 تولید می‌شود. این محلول برای بازیابی سایر خاک‌های نادر، از جمله یوروییم، مورد واکاوی بیشتر قرار می‌گیرد. باقیمانده حاوی فلورید خاک‌های نادر است که در اثر واکنش با سود سوزآور تجزیه می‌شود. سپس هیدروکسیدهای نادر خاکی با HCl فروشویی می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

روش دومی نیز فرآوری باستانزیت در مولی کراپ ابداع شده است. در این روش باستانزیت در HCl حل و کلرید خاک‌های نادر تولید می‌شود. سپس، کلرید خاک‌های نادر را با هیدرواکسید سدیم واکنش داده تا هیدروکسید عناصر خاکی تولید شود. محصول بعد از جدا سازی، مجدداً در HCl حل می‌شوند تا دوباره کلریدهای عناصر نادر خاکی ایجاد گردد. در مرحله بعدی، فلورید نادر خاکی در جامد باقی مانده با استفاده از NaOH به هیدروکسیدهای نادر خاکی تبدیل می‌شود. در ادامه خنثی سازی و تخلیص با اسید هیدروکلریک و ایجاد یک محلول با PH حدود ۳ است. با اضافه کردن هیدروکسید، آهن به صورت هیدروکسید آهن ته‌نشین می‌شود. اسید سولفوریک برای ته نشینی سولفات سرب استفاده می‌شود. سپس کلرید باریم اضافه می‌شود تا سولفات اضافی ته نشین شود و به عنوان حامل برای حذف هر گونه محصول دختر توریم موجود

1. leaching
2. Bureau
3. Molycorp

فصل پنجم: فرآوری / ۱۴۷

در کانه عمل کند. در این PH، هیدروکسید توریم نامحلول است و می‌تواند حذف شود. در نهایت فیلتراسیون منجر به یک محلول پاک کلریدهای عناصر نادر خاکی می‌شود. در نهایت این محلول با تبخیر تغلیظ می‌شود یا با تبخیر آن را به شکل جامد تبدیل می‌کنند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

در چین، خاک‌های نادر با حرارت دادن اسیدسولفوریک ۹۸ درصد در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در یک کوره دوار فرآوری می‌شوند. این منجر به انتشار دی‌اکسید کربن و اسید - هیدروفلوئوریک می‌شود. در این فرآیند خاک‌های نادر به سولفات‌هایشان تبدیل می‌شوند. آن‌ها را در اثر فرسویی با آب و افزودن کلرید سدیم، به صورت سولفات سدیم ته‌نشین می‌کنند. سپس سولفات‌ها به وسیله هضم در یک محلول سودسوزآور قوی، به هیدروکسید تبدیل می‌شوند. پس از جدایش هیدروکسیدها، مواد باقیمانده را در اسید هیدروکلریک حل می‌کنند. در نهایت، خاک‌های نادر از حلال تفکیک و پالایش می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

در روش فرآوری ال تی دی ۱ باستانزیت را در سود سوزآور حل می‌کنند تا اجزای فلورید به هیدروکسید تبدیل شوند. سپس هیدروکسید را با HCl واکنش می‌دهند و محلول کلرید عناصر خاکی به شکل $RECl_3 \cdot 6H_2O$ تولید می‌شود. این محلول برای بازیابی هر یک از عناصر نادر خاکی خاص مورد فرآوری بیشتر قرار می‌گیرد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

باستانزیت در کانسار بایان ابو به شدت با سایر کانی‌ها درهم تنیده است. کانسنگ این معدن شامل مگنتیت (Fe_3O_4)، فلوریت (CaF_2)، هماتیت (Fe_2O_3) و کانی‌های مختلف اکسید نیوبیم (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۲) است که تمام آن‌ها ارزشمند می‌باشند و در فرآیند کانه‌آرایی به عنوان محصولات جانبی فرآوری می‌شوند. خردایش در کارخانه تغلیظ مواد معدنی تا حد رسیدن ۹۰ درصد قطر ماده معدنی به زیر از ۷۴ میکرومتر انجام می‌گردد. در فرآوری کانسنگ بایان ابو PH برای انحلال باطله تنظیم می‌شود. در پایان این فرآیند، یک جمع‌کننده برای جمع‌آوری کانی‌های با ارزش موجود در حباب‌های کف تعبیه شده است. کانی‌های اکسید آهن و کانی‌های سیلیکاته، در کف سلول‌های فلوتاسیون، ته‌نشین شده و برای غنی‌سازی آهن و بازیابی نیوبیم جمع‌آوری می‌شوند. پس از تجمیع و لجن زدایی ۲، شناورسازی انتخابی عناصر نادر خاکی انجام می‌شود. در این فاز، کلسیت، فلوریت و باریت رسوب می‌کنند. در این مرحله، عناصر نادر خاکی به صورت کنسانتره تقریباً ۸۰ درصد تولید می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). پس از آن، تمیز کردن نهایی توسط جداکننده مغناطیسی با گرادیان بالا انجام و دو بخش پدیدار می‌شود: کنسانتره ۶۸ درصد REO و کنسانتره مونازیت ثانویه

حاوی ۳۶ درصد REO. در این فرایند، میزان بازیابی به ترتیب ۲۵ و ۳۶ درصد است. میزان فرآوری کلی عناصر نادر خاکی از کانسنگ معدنی ۶۱ درصد گزارش شده است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

در پس ماتین، فرآوری باستانزیت به روش فلوتاسیون چهار مرحله‌ای انجام می‌شود. سپس کنسانتره، فیلتر، آبیگری و خشک می‌شود. کنسانتره خشک شده نهایی ۶۰ درصد اکسید عناصر نادر خاکی (REO) دارد. بازیابی کلی در کارخانه تغلیظ پس ماتین ۷۰-۶۵ درصد ماده معدنی است. این بدان معنی است که ۷۰-۶۵ درصد از مواد با ارزش در سنگ معدن در کنسانتره نهایی تغلیظ و عرضه می‌شوند. کیفیت کنسانتره با عیار کنسانتره یا خلوص کنسانتره گزارش می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

شرکت گلدشمیت AG آلمان در سال ۱۹۶۷، فرآیند کلرزی دمای بالا را ابداع نموده تا به طور مستقیم $RECl_3$ بدون آب تهیه کند. از این طریق فلز می‌تواند مستقیماً تولید شود. این فرآیند برای انواع کانی‌ها مثل مونازیت، زنوتایم، آلانیت، یوکسنیت، فرگوسنیت و گادولینیت مناسب است. در این روش، کنسانتره ماده معدنی خرد شده با یک نگهدارنده و مقداری آب مخلوط می‌شود. مخلوط به نسبت خشک فشرده می‌شود تا در دستگاه پرس به صورت قرص در بیاد و سپس از نوار خشک‌کننده عبور می‌کند. قطعات ریز نهایی دوباره به ماشین خردکننده برگردانده می‌شوند. سپس قرص‌ها با کربن وارد کوره کلرزی می‌شوند و به وسیله واکنش با گاز کلر، به کلرید تبدیل می‌شوند. کلریدها با توجه به فرار بودنشان مجزا می‌شوند. به طور متناوب کلریدهای عناصر خاکی نادر در کف کوره به دام می‌افتند. خاک‌های آکالی و آلکالین نیز در مخزن مذاب جمع می‌شوند. سایر محصولات واکنش به صورت گاز متصاعد و جدا می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

باوتاو^۱ شهری در منطقه غنی از عناصر نادر خاکی مغولستان داخلی چین است. فرآوری توسعه یافته در این محل شبیه به فرآوری شرکت گلدشمیت AG آلمان است. در این منطقه معادن سرشار از باستانزیت و مونازیت وجود دارد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۵-۳-۳- زنوتایم

زنوتایم با فرمول ایده آل YPO_4 با بهره‌گیری از اسید سولفوریک غلیظ به صورت متفاوتی فرآوری می‌شود. برای این کانی ته نشینی دوگانه سولفات امکان‌پذیر نیست زیرا ایتیریم و خاک‌های نادر سنگین بسیار محلول هستند. فسفات عناصر نادر خاکی با روشی کنسانتره زنوتایم در H_2SO_4 غلیظ در دمای ۳۰۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت یک تا دو ساعت به سولفات محلول در آب تبدیل می‌شود. محلول‌های سولفات مستقیماً برای جداسازی استفاده

فصل پنجم: فرآوری ۱۴۹

می شوند. در فرآیند جایگزین، زنوتایم خرد شده با سود سوزآور مذاب، تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود یا با کربنات سدیم مخلوط و برای چندین ساعت در دمای کمتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. باقیمانده هیدروکسید در اسید هیدروکلریک حل و برای از بین بردن ناخالصی‌هایی از قبیل سیلیس، کاستریت و غیره فیلتر می‌شود. خاک‌های نادر با افزودن اسید اگزالیک به صورت اگزالات رسوب می‌کنند و در نهایت اگزالات‌ها به اکسیدهای عناصر نادر خاکی تبدیل می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). به طور کلی، برای فرآوری زنوتایم، سه روش برای شستشوی REO وجود دارد که شامل هضم ۹۳ درصد H_2SO_4 در دمای ۲۵۰-۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، حرارت دادن Na_2CO_3 در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و همجوشی NaOH در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. این روش‌ها با استفاده از آب شسته می‌شوند یا با استفاده از NH_4Cl استخراج می‌شوند.

۵-۳-۴- گادولینیت

برای فرآوری گادولینیت {با فرمول ایده آل $(Ce, La, Nd, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ } ماده معدنی با اسید نیتریک یا هیدروکلریک فروشویی می‌شود. با افزودن اسید اگزالیک و جدایش آهن و بریلیم، خاک‌های نادر به صورت اگزالات رسوب می‌کنند. در این روش از اسید سولفوریک غلیظ شده یا مخلوطی از هیدروکسید سدیم و پراکسید سدیم برای تجزیه با ماده معدنی نیز استفاده شده است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۵-۳-۵- اکسنیت

اکسنیت {با فرمول ایده آل $(Y, Ca, Ce)(Nb, Ta)_2O_6$ } تحت شرایط احیایی کلریدی و با تقطیر کلریدها دنبال می‌شود تا عناصر نادر خاکی، تیتانیوم، نئوبیم و تانتالیم از آن جدا شوند. استخراج حلالی می‌تواند برای حذف کلریدهای تانتالیم و نئوبیم و خاک‌های نادر از باقیمانده کلریدی استفاده شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). ماده معدنی هم‌چنین می‌تواند با بی‌سولفات آمونیوم یا سودا گداخته شود، یا با اسید هیدروفلوئوریک یا اسید سولفوریک یا مخلوطی از آن‌ها هضم گردد (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). افزون بر آن‌ها، هضم در هیدروکسید سدیم گرم نیز آزمایش شده است. در این روش هیدروکسیدهای تشکیل شده توسط اسید هیدروکلریک رقیق حل می‌شوند. خاکستر سودا اضافه تا یک رسوب کربناتی پیچیده ته‌نشین گردد. این ماده به نوبه خود با اسید سولفوریک رقیق فروشویی می‌شود تا خاک‌های نادر را به صورت انتخابی حل کند. خاک‌های نادر بعداً با افزودن اسید اگزالیک به صورت اگزالات ته‌نشین می‌شوند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

۵-۳-۶- لوپاریت، پیروکلر، فروگسنتیت و اسمارسکیت

لوپاریت ممکن است با کلرزدن تجزیه شود. تجزیه پیروکلر شامل استفاده از اسید هیدروفلوئوریک و به دنبال آن استخراج حلالی نئوبیم توسط MIBK^۱ است. هم‌چنین فرآیندهای دیگری نیز وجود دارد که شامل هضم با اسید سولفوریک داغ و ته نشینی نئوبیم و عناصر نادر خاکی با کاهش تدریجی غلظت اسید و دما است. استخراج خاک‌های نادر از سامارسکیت و فرگوسنیت با هضم سوزاننده داغ و متعاقباً انحلال اسید انجام می‌شود. این فرآیند مشابه روشی است که برای اکسنیت شرح داده شده است.

۵-۳-۷- آپاتیت

آپاتیت ممکن است حاوی مقادیر قابل توجهی از خاک‌های نادر باشد. نمونه‌های آپاتیتی از پالابورا-ر.س.آ (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵)، کودور-روسیه (لاپین و لیاگوشکین^۲، ۲۰۱۴) و کاگانکوند-ملووی (وال و ماریانو، ۱۹۹۶) مطالعه شده است. در پالابورا، آپاتیت در مخلوطی از اسید سولفوریک و اسید فسفریک رقیق تجزیه و بازیافت می‌شود. اکثر خاک‌های نادر (۷۰-۸۵٪) موجود در ماده اولیه، در اثر واکنش‌های انحلالی به صورت فسفوژیبیس^۳ شکل می‌گیرند. بقیه خاک‌های نادر در اسید فسفریک رقیق خام حل می‌شوند و در نهایت با افزایش غلظت اسید فسفریک به صورت لجن رسوب می‌کنند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). این لجن دارای ۸-۲ درصد خاک‌های نادر است. از آنجا که مقادیر زیادی از این لجن تولید می‌شود، آن‌ها منبع مهمی از خاک‌های نادر هستند. لجنی که نیترات کلسیم به آن اضافه شده با اسید نیتریک رقیق شسته و آبگیری می‌شود. از فروشویی محلول و جدا کردن حلال عناصر نادر خاکی به صورت اگزالات رسوب می‌کنند. اگزالات در یک کوره دوار کلسینه و خشک می‌شود تا اکسیدهای عناصر نادر خاکی با خلوص ۹۴-۸۹ درصد به دست آید.

طبق گزارش ساندستروم و فردریکسون^۴ (۲۰۱۲) در زمان حاضر، شستشو با اسید نیتریک، فرآیند معمول برای استحصال عناصر نادر خاکی از آپاتیت است.

باتسنگل^۵ و همکاران (۲۰۱۸) با استفاده از تکنیک‌های جداسازی و استخراج حلالی، روشی جدیدی را برای جداسازی عناصر نادر خاکی سبک و سنگین آپاتیت از محلول غنی از اسید سولفوریک گزارش کرده‌اند.

1. methylisobutylketone
2. Lapin and Lyagushkin
3. phosphogypsum
4. Sandstrom and Fredriksson
5. Battsengel

۵-۴- فرآوری ذخایر پلاسری

ماسه‌های حاوی کانی سنگین (پلاسرها) در محیط‌های مرطوب به وسیله تکنیک‌های لایروبی^۱، با استفاده از سطل و لایروب مکشی (محیط آبی به نسبت ژرف) یا واحدهای سطل چرخشی (محیط آبی کم ژرفا) استخراج می‌شوند. در محیط خشک، روش خاکبرداری روباز انجام می‌شود. به طور کلی در فرآیند استخراج و فرآوری کانسارهای پلاسری، حفاری و انفجار لازم نیست (مگر هنگامی که ماسه به شدت سخت باشد). ماسه‌های معدنی به هنگام استخراج فرآوری می‌شوند و در معرض هیچ‌گونه خردایشی قرار نمی‌گیرند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵). ترکیب ماسه‌های سنگین معدنی در مناطق مختلف، متفاوت است، لذا فقط توضیحات کلی در مورد فرآوری آن‌ها عنوان می‌شود. در بیشتر ذخایر پلاسری مونازیت و زنوتایم از سایر کانی‌های سنگین مثل ایلمنیت، زیرکن، روتیل، گارنت، مگنتیت و کوارتز تفکیک می‌شوند.

برای جداسازی ماسه‌های دارای کانی‌های سنگین یا پلاسرها، از تکنیک‌های مبتنی بر اختلافات جزئی در وزن مخصوص، ویژگی‌های مغناطیسی یا الکتریکی استفاده می‌شود. وزن مخصوص مونازیت بالاترین است. ایلمنیت، گارنت، زنوتایم و مونازیت، با کاهش درجه مغناطیسی، به صورت کانی‌های مغناطیسی رفتار می‌کنند. در جداسازی الکترواستاتیک، ایلمنیت روتیل در بعضی نمونه‌ها به عنوان کانی رسانا و در بعضی دیگر به صورت کانی غیر رسانا رفتار می‌کنند. زنوتایم بسیار مغناطیسی‌تر از مونازیت است و در جداسازی مغناطیسی همراه ایلمنیت متمرکز می‌شود. از آنجا که زنوتایم یک رسانای ضعیف است، در جداسازی الکترواستاتیک برای جدا کردن آن از ایلمنیت استفاده می‌شود. لوکوکسن در صورت وجود، ممکن است در جداسازی مونازیت از ایلمنیت مشکلاتی ایجاد کند. دمای بالای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و شرایط احیایی ممکن است به تفکیک مونازیت از ایلمنیت کمک کند، زیرا در این شرایط هماتیت آزاد در لوکوکسن به مگنتیت تبدیل و غلظت آن را کاهش می‌دهد. گاهی اوقات از فلوتاسیون استفاده می‌شود (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

پروہشکادہ علوم زمین

فصل ششم

کاربرد و اثرات زیست محیطی

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

عناصر نادر خاکی در صنایع کاربردهای گسترده ای دارند که از جمله می‌توان به: کاتالیست، آلیاژهای فلزی، ابررسانا با فناوری پیشرفته، باتری، فسفروس، شیشه‌های ویژه، مواد صیقل شیشه، آهن‌ربای دائمی، رنگدانه‌های صنعتی، میله‌های کنترل هسته‌ای، فیلتر عکاسی، لیزر و کریستال جرقه زن^۱ در اسکنرهای پت^۲ اشاره کرد. بسیاری از موارد فناوری که مردم در جامعه مدرن با آن‌ها آشنا هستند، به عناصر نادر خاکی وابسته هستند. اما این عناصر در سایر کاربردهایی که مردم به طور مستقیم آن‌ها را نمی‌بینند، نیز استفاده می‌شوند. تعداد کاربردهای مورد بحث بسیار زیاد است، که در این فصل به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. شایان ذکر است که تمام موارد کاربرد عناصر نادر خاکی دارای فناوری بسیار بالا نیستند که برای مثال می‌توان به رنگدانه‌ها یا آلیاژ موسوم به میش‌متال^۳ اشاره نمود. برای دنیای امروز حرکت بدون فلزات نادر خاکی تقریباً غیرممکن به نظر می‌رسد. هر محصول با فناوری جدید مانند تلفن همراه، رایانه، لپ‌تاپ، تلویزیون، اتومبیل‌های هیبریدی، توربین بادی، سلول خورشیدی، دیسک سخت و طیف وسیعی از محصولات با فناوری نوین شاهد این گفته هستند. همفری^۴ (۲۰۱۳) به تقاضای روزافزون عناصر نادر خاکی در سراسر جهان که سالانه حدود ۱۳۶،۰۰۰ تن تخمین زده می‌شد، اشاره و پیش بینی کرد که این میزان تا سال ۲۰۱۵ حداقل به ۱۸۵،۰۰۰ تن برسد. به عنوان مثال، اتومبیل هیبریدی تویوتا-پریوس^۵ یکی از خودروهایی است که از عناصر نادر خاکی در ساخت آن استفاده شده است. موتورهای هیبریدی با استفاده از ترکیب باتری و موتورهای احتراق داخلی کار می‌کنند که تویوتا-پریوس تقریباً ۴/۵ کیلوگرم لانتانیم در باتری خود دارد. از عنصر نئودیمیم نیز برای تولید آهن‌ربا در موتورهای هیبریدی استفاده می‌شود. علاوه بر این، عناصر تربیم و دیسپرسیم در اتومبیل‌های هیبریدی اضافه می‌شوند تا خصوصیات مغناطیسی نئودیمیم را در دماهای بالاتر حفظ کنند. سایر کاربردهای عناصر نادر خاکی در جدول ۶-۱ نشان داده شده است که شامل فناوری دفاعی، سلول‌های خورشیدی و غیره است (جدول تناوبی شیمیکول^۶، ۲۰۱۶). در جدول ۶-۲ نیز کاربردهای عناصر نادر خاکی بر حسب درصد بیان شده است (کورتیس^۷، ۲۰۱۰). همچنین، عناصر

-
1. Scintillation crystal
 2. PET-scanners
 3. misch metal
 4. Hamphery
 5. Toyota Prius
 6. Chemicool Periodic Table
 7. Curtis

۱۵۶/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

مغناطیسی مانند نئودیمیم، تربیم و دیسپرسیم از اجزای اصلی توربین بادی و هارد دیسک رایانه هستند. افزون بر آن‌ها، ایتربیم به طور گسترده‌ای در تلویزیون، سلول‌های سوختی و لامپ‌های فلورسنت استفاده می‌شود. عناصر سرییم و لانتانیم بیشتر در مبدل‌های کاتالیزوری استفاده می‌شوند. عنصر یوروییم در لامپ‌های کم‌مصرف، تلویزیون و صفحه نمایش آیفون یک جز ضروری است که تمامی این موارد در ادامه به‌طور کامل بحث خواهند شد.

جدول ۶-۱- کاربرد اصلی REE ها.

عنصر	عدد اتمی	کاربرد
La	57	ردیاب میکروسکوپی الکترونی، نور استودیو، لپ تاپ، باتری‌ها، لنزهای دوربین و باتری‌های ماشین هیبریدی.
Ce	58	تلویزیون رنگی، نمایشگر، فلورسنت، روشنائی مبدل کاتالیزوری
Pr	59	هیدرید فلز نیکل (NiMH) در اتومبیل‌های هیبریدی، عینک‌های آفتابی و شیشه‌ای برای محافظت از نور جوشکاری
Nd	60	آهن‌ریا NIB (رایانه، تلفن همراه، تجهیزات پزشکی، موتور، توربین بادی و سیستم‌های صوتی)
Pm	61	باتری‌های اتمی برای فضاییماها و موشک‌های هدایت شونده
Sm	62	آهن‌ریا برای هدفون، موتورهای کوچک برای برخی از گیرنده‌های برقی، جاذب راکتورهای هسته‌ای، درمان سرطان.
Eu	63	علائم ضدجعل در اسکناس‌های یورویی، میله‌های کنترل راکتور هسته‌ای، لامپ‌های کم مصرف فلورسنت
Gd	64	مایکروویو، MRI، لامپ‌های تصویر رنگی تلویزیون
Tb	65	آهن‌ریا برای توربین بادی و موتور اتومبیل هیبریدی، چراغ UV برای اسکناس‌های یورو
Dy	66	بلندگو، دیسک فشرده و دیسک سخت، لامپ‌های نادر خاکی (MSR) با منبع متوسط در صنعت فیلم سازی
Ho	67	رنگ زرد یا قرمز برای شیشه، مکعب زیرکونیا، میله‌های کنترل راکتور هسته‌ای، لیزرهای حالت جامد برای اقدامات پزشکی غیر تهاجمی در درمان سرطان‌ها و سنگ کلیه.
Er	68	میله‌های کنترل راکتور هسته‌ای، عامل رنگ آمیزی در لعاب و لیوان. لیزر برای پوست (حذف تاتو)
Tm	69	لیزر، اسکناس یورو برای فلورسانس آبی آن در زیر اشعه ماورا بنفش برای شکست دادن جعل کنندگان.
Yb	70	فشارسنج برای کنترل تغییر شکل زمین ناشی از زمین لرزه یا انفجارهای زیرزمینی، کاتالیزور
Lu	71	کاتالیزور، ردیاب‌ها در توموگرافی انتشار پوزیترون (PET)
Y	39	فیلتر مایکروویو، فراهم کردن رنگ قرمز در لامپ‌های تلویزیون رنگی، ابر رسانا با درجه حرارت بالا YBCO
Sc	21	اجزای صنعت هوافضا و برای تجهیزات ورزشی مانند قاب دوچرخه، میله‌های ماهیگیری، میله آهنی گلف و چوب بیس بال

فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی / ۱۵۷

جدول ۶-۲ - کاربرد عناصر نادر خاکی برحسب درصد (کورتیس، ۲۰۱۰).

کاربرد	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	سایر
آهنربا			۳۳/۴	۶۹/۴			۲	۰/۲	۵		
آلیاژهای باتری	۵۰	۳۳/۴	۳/۳	۱۰	۳/۳						
استخراج متالورژی باتری‌ها	۲۶	۵۲	۵/۵	۱۶/۵							
کاتالیست‌های خودکار	۵	۹۰	۲	۳							
کاتالیست‌های شکننده سیال (FCC)	۹۰	۱۰									
پودرهای صیقل	۳۱/۵	۶۵	۳/۵								
افزودنی‌های شیشه	۳۴	۶۶	۱	۳						۲	۴
فسفرها	۸/۵	۱۱			۴/۹	۱/۸	۴/۶			۶۹/۲	
سرامیک‌ها	۱۷	۱۲	۶	۱۲						۵۳	
سایر	۱۹	۳۹	۴	۱۵	۲		۱			۱۹	

۶-۲- کاربرد در صنایع با فناوری بالا

در سه دهه گذشته، تحولی در کاربرد عناصر نادر خاکی و آلیاژ آن‌ها در صنایع با فناوری بالا، مانند حافظه رایانه، دی وی دی، باتریهای قابل شارژ، مبدل‌های اتوکاتالیستی، آهن ربا فوق العاده قوی، تلفن‌های همراه، روشنایی LED، ابررساناها، مواد افزودنی شیشه، مواد فلورسنت، عوامل اتصال فسفات، صفحات خورشیدی و مواد تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) رخ داده است. این فلزات برای کاربردهای مختلف با سرعتی بی‌سابقه از این طریق مصرف می‌شوند. از آنجا که آن‌ها عناصر بسیار مهمی در تمام روش‌های با فناوری نوین هستند، به این عناصر "ویتامین‌های صنعت مدرن" نیز گفته می‌شود. به عنوان مثال، Nd به طور گسترده در آهنربای قوی برای دیسک درایوها استفاده می‌شود، Ce ماده مهمی در اتوکاتالیست‌ها است و تمام عناصر نادر خاکی در ساخت تلویزیون‌های صفحه تخت کاربرد دارد. چندین ترکیب از آن‌ها در باتری‌های هوشمند وجود دارد که انرژی لازم برای حرکت هر وسیله نقلیه الکتریکی و هیبریدی را تأمین می‌کند. این عناصر به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی و مغناطیسی، به ایجاد بسیاری از مزایای فناوری مانند کاهش مصرف انرژی، کارایی بیشتر، کوچک سازی،

۱. کاتالیست‌های FCC کاتالیست‌های Fluid catalytic-cracking هستند.

۱۵۸ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

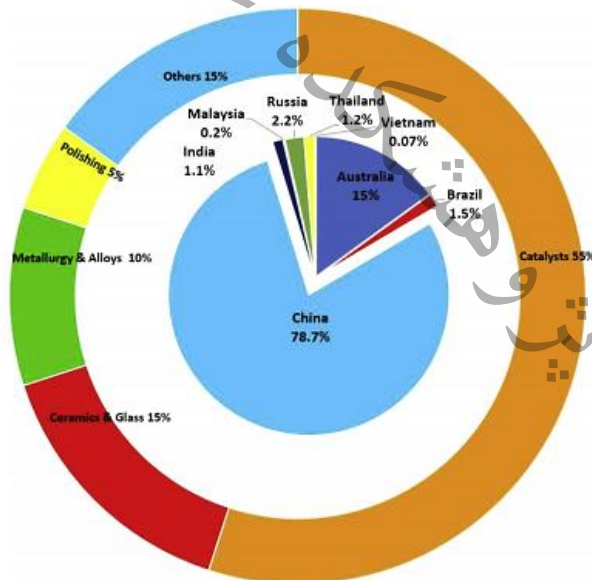
سرعت، دوام و پایداری حرارتی کمک می‌کنند. در سال‌های اخیر، تقاضا در خصوص روش‌های کارآمد انرژی (فناوری سبز) که سریع‌تر، سبک‌تر، کوچک‌تر و کارآمدتر هستند، در حال افزایش است. این فناوری حتی به روش‌های تحلیلی کمک می‌کند تا از کارایی بیشتری برخوردار شوند (بالارام^۱، ۲۰۱۶ الف). جدول ۳-۶ خلاصه‌ای از کاربردهای گسترده عناصر نادر خاکی در روش‌های مدرن فناوری در نواحی مختلف جهان است. به دلیل ظهور فناوری سبز به صورت گسترده، توسعه کاربرد عناصر نادر خاکی نیز در آینده نزدیک ادامه خواهد یافت.

جدول ۳-۶- چند مثال از چگونگی استفاده عناصر نادر خاکی در جهان امروز در مناطق مختلف.

مناطق	کاربردها
الکترونیک	صفحه‌های تلویزیون، رایانه‌ها، تلفن‌های همراه، تراشه‌های سیلیکون، نمایشگرهای مانیتور، باتری‌های قابل شارژ با عمر طولانی، دوربین‌ها، لامپ‌های کم مصرف فلورسنت (CFL)، اسکنر چمدان، سیستم‌های پیش‌رانه دریایی
ساخت	آهن ربا‌های خیلی قوی، آلیاژهای فلزی، فشارسنج، رنگدانه‌های سرمیکی، مواد رنگی در ظروف شیشه‌ای، ماده اکسیدکننده شیمیایی، پودرهای صیقل دهنده، تولید پلاستیک، به عنوان مواد افزودنی برای تقویت سایر فلزات، مبدل‌های کاتالیزوری خودرو
علوم پزشکی	دستگاه‌های اشعه ایکس قابل حمل، لوله‌های اشعه ایکس، تشدید مغناطیسی عوامل کنتراست تصاویر (MRI)، تصویربرداری پزشکی هسته‌ای، کاربرد های درمانی سرطان، و برای آزمایش غربالگری ژنتیکی، لیزرهای پزشکی و دندانپزشکی
فناوری بالا	لیزر، شیشه نوری، فیبر نوری، ردیاب، دستگاه‌های تشخیص رادار، میله‌های سوخت هسته‌ای، لامپ‌های بخار جیوه، شیشه با انعکاس بالا، حافظه کامپیوتر، باتری‌های هسته‌ای، ابررساناهای دما بالا
انرژی تجدید پذیر	خودروهای هیبریدی، توربین‌های بادی، نسل بعدی باتری‌های قابل شارژ، کاتالیزورهای سوخت زیستی
سایر	از یورانیوم برای شناسایی صورت حساب‌های قانونی، برای تهیه اسکانس یورو و جلوگیری از جعل و تقلب استفاده می‌شود. تخمین زده می‌شود که یک کیلوگرم REE در داخل یک خودرو هیبریدی معمولی پیدا شود. هولمیوم بیشترین قدرت مغناطیسی را نسبت به سایر عناصر دارد و برای ساخت آهن ربا بسیار قوی استفاده می‌شود. این کاربرد می‌تواند وزن بسیاری از موتورها را کاهش دهد.

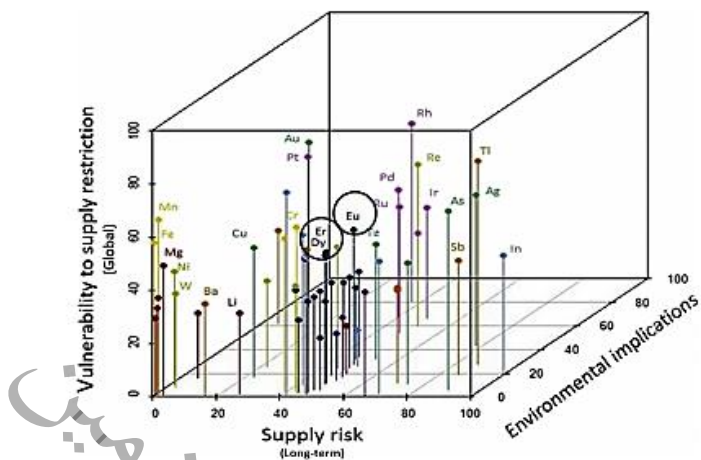
فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی / ۱۵۹

تولید عناصر نادر خاکی توسط کشورهای مختلف و کاربردهای مختلف در سال ۲۰۱۷ در شکل ۶-۱ نشان داده شده است. بسیار جالب است که بدانید این کاربردها به خاطر استفاده از آن‌ها در میدل‌های اتوکاتالیستی و کاتالیزورها است. دات^۱ و همکاران (۲۰۱۶) پیش‌بینی کرده‌اند که تقاضای جهانی عناصر نادر خاکی قرار است تا سال ۲۰۲۰ با نرخ سالانه ۵ رشد کند و گرد^۲ (۲۰۱۵) در نمودار سه بعدی شکل ۶-۲ نشان می‌دهد که در آینده نزدیک علاوه بر چند فلز، خطر کمبود عرضه برای عناصر Dy، Er و Eu نیز وجود دارد. این برآورد براساس امتیازدهی عناصر و فلزات در سه زمینه خطر تأمین، پیامدهای زیست‌محیطی و آسیب‌پذیری در برابر محدودیت‌های تأمین تهیه شده است (شکل ۶-۲). تقاضای روزافزون جهانی برای عناصر نادر خاکی، علاقه زیادی را در بین ژئوشیمی‌دانان اکتشافی و توسعه‌دهندگان فناوری ایجاد نموده است، که نقش بسیار مهم آنها آنها در صنایع سبز (مانند خودروهای هیبریدی، خودروهای الکتریکی و توربین‌های بادی) به دلیل تغییرات آب و هوایی و گرم شدن زمین، آن را تشدید می‌نماید. در ادامه کاربردهای هر یک از عناصر نادر خاکی به تفکیک آورده شده است.



شکل ۶-۱- تولید عناصر نادر خاکی توسط کشورهای مختلف و کاربردهای مختلف آنها در سال ۲۰۱۷.

1. Dutt
2. Graede



شکل ۶-۲- تخمین خطر تأمین Er و Dy، Eu، علاوه بر چندین فلز دیگر در آینده نزدیک (گرد، ۲۰۱۵).

۶-۳- اسکاندیم

اسکاندیم بیشتر به عنوان یک فلز آلیاژی برای آلومینیم استفاده می‌شود. یکی از کاربردهای جزئی آن در لامپ‌های هالید فلزی است (گندر^۱، ۲۰۰۳). یکی دیگر از کاربردهای رادیوایزوتوپ اسکاندیوم-۴۶ (با نیمه عمر ۸۴ روز) در پالایشگاه‌های نفت، برای نظارت بر حرکت جدایش گازهای سبک و سنگین^۲ در طی فرایند پالایش است. استفاده از محلول‌های رقیق سولفات اسکاندیم در کشت ذرت، نخود و گندم باعث افزایش تعداد دانه‌هایی که با موفقیت جوانه می‌زنند، می‌شود (امسلی^۳، ۲۰۰۱). از اسکاندیم به طور محدود برای تولید چراغ‌های با حساسیت بالا استفاده می‌شود. رادیوایزوتوپ ⁴⁰Sc در پالایش نفت به عنوان یک عامل ردیاب در شکننده‌های^۴ نفت خام کاربرد دارد. هم‌چنین هنگامی که یدید اسکاندیم به لامپ‌های بخار جیوه اضافه شود، منبع، نوری مشابه روز را تولید می‌کند (هاموند^۵، ۲۰۱۵).

۶-۴- ایتیریم

ایتیریم کاربردهای متنوعی دارد. در آلیاژها همراه با عناصر منیزیم، کروم، مولیبدن و زیرکونیم استفاده می‌شود. فسفرهای ایتیریم YVO⁴-Eu و یوروپیوم Y₂O₃ جزای قرمز رنگ استاندارد در تلویزیون و نمایشگرهای رنگی هستند (هاموند، ۲۰۱۵). اکسید ایتیریم در شیشه لنزهای دوربین،

1. Gendre
2. fractions
3. Emsley
4. crackers
5. Hammond

فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی /۱۶۱

برای افزایش مقاومت نسبت به ضربه و حرارت استفاده می‌شود. کاربردهای آن در مایکروویو و رادار در قالب گارنت آهن-ایتیریم‌دار (YIG) و در لیزر همتای آلومینیومی آن، گارنت ایتیریم-آلومینیوم‌دار (YAG) استفاده می‌شود. اکسید ایتیریم-باریم-مس ($YBa_2Cu_3O_{7-9}$) یکی از اولین ابررساناهای دما بالای کشف شده (ابررسانا در دمای 183^- درجه سانتیگراد) در صنایع با فناوری بالاست (وو^۱ و همکاران، ۱۹۸۷؛ شکل ۶-۳).

گارنت آلومینیوم-ایتیریم‌دار (با سختی ۸/۵) به عنوان سنگ قیمتی (الماس بدلی) استفاده می‌شود. اضافه کردن مقادیر اندک ($0/2\% - 0/1\%$) ایتیریم را به کروم، مولیبدن، زیرکونیم و تیتانیوم باعث کاهش اندازه دانه این فلزات می‌شود. همچنین اضافه کردن مقادیر اندک آن به آلیاژهای منیزیم و آلومینیوم باعث افزایش مقاومت می‌شود. همچنین این فلز به عنوان یک اکسیدکننده برای وانادیم و سایر فلزات غیر آهنی کاربرد دارد (هاموند، ۲۰۱۵).

بلورهای بزرگ گارنت آهن-ایتیریم‌دار (YIG)، می‌توانند در کاربردهای نوری نیز مورد استفاده قرار گیرند. همچنین نهشته‌های نازک لایه آن را می‌توان برای ضبط مغناطیسی استفاده کرد. به عنوان مبدل انرژی آکوستیک نیز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (امسلی، ۲۰۰۱). ایتیریم همچنین به طور گسترده‌ای در فسفروس‌ها، برای لامپ‌ها و نمایشگرها به صورت ترکیباتی مانند Y_2O_3 و $YVO_4: Eu$ استفاده می‌شود (هاموند، ۲۰۱۵).



شکل ۶-۳- آهنربای معلق در بالای یک ابررسانای حاوی ایتیریم که به وسیله نیتروژن مایع سرد شده است (منبع: Source Mai-Linh Doan, via Wikimedia Commons, under license CC BY-SA 3.0, بدون تغییر).

۶-۵- لانتانیم

لانتانیم که اغلب همراه با سریم دیده می‌شود و از فراوان‌ترین عناصر نادر زمین است. کاربردهای لانتانیم در زیر شرح داده شده است:

۶-۵-۱- آلیاژ

لانتانیم فلزی است که به تنهایی کاربرد تجاری ندارد. اما در آلیاژها دارای کاربردهای مختلفی است. مشهورترین آلیاژ این فلز میش متال^۱ است (برای توضیحات دقیق به سریم در بخش بعدی مراجعه کنید).

۶-۵-۲- باتری

آلیاژ دیگر آن، لانتانیم- نیکل - هیدرید است. باتری NiMH باتری‌های ذخیره آلکان هستند زیرا در آنها از هیدروکسید پتاسیم (KOH) به عنوان الکترولیت استفاده شده است. این نوع باتری قابل شارژ است که به عنوان یک مزیت مهم در بازار فروش مطرح می‌باشد. نوع پرکاربرد این باتری‌ها، باتری LaNiH است. باتری‌های LaNiH دارای انواع مختلفی هستند که نسبت به باتری‌های معروف حاوی Ni-Cd برتری دارند. از نظر فنی، این باتری‌ها نسل توسعه یافته باتری‌های Ni-Cd هستند. در باتری‌های LaNiH، الکترومنفی جذب کننده هیدروژن جایگزین الکترومنبتنی بر کادمیم شده که با توجه به سمی بودن کادمیوم پیشرفت مهمی است (انجمن سلطنتی شیمی^۲، ۲۰۱۵).

۶-۵-۳- کاتالیست

نقش لانتانیم در کاتالیست شکننده سیال^۳ (یا FCC) بسیار اهمیت دارد (یانگ و برنو^۴، ۲۰۱۲). FCC مهم‌ترین فرآیند تبدیل در صنعت پتروشیمی به شمار می‌آید. در این فرآیند زنجیره‌ای طولانی از پیوندهای هیدروکربنی^۵ با استفاده از یک کاتالیست، به ترکیبات کوتاه هیدروکربن تبدیل می‌شود (شکل ۶-۴).

۶-۵-۴- عینک‌های نوری مخصوص

از اکسید لانتانیم III (La_2O_3) برای ساخت شیشه‌های ویژه نوری^۶ استفاده می‌شود که باعث بهبود خواص نوری و مقاومت قلیایی شیشه می‌شود (وینوگرادوا^۷ و همکاران، ۲۰۰۴؛ انجمن سلطنتی شیمی، ۲۰۱۵).

1. misch metal
2. Royal Society of Chemistry
3. fluid catalytic cracking
4. Yung and Bruno
5. CH-bonds
6. special optical glasses
7. Vinogradova



شکل ۶-۴ - کارخانه پتروشیمی در عربستان سعودی (منبع "TASNEE 001" توسط Secl، دارای مجوز تحت CC BY 3.0 از طریق Commons Wikimedia. بیوند: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:TASNEE_001.jpg#/media/File:TASNEE_001.jpg / پرونده: (TASNEE_001.jpg).

۶-۵-۵ - ابرسانا

لاتانیم هم‌چنین یک عنصر کلیدی در مقدم‌ترین ابرساناهای سرامیکی دمای بالاست (۳-۰) $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_5$ (y) با $x = 1$ و $0.75 < y < 1$ (بدنورز و مولر، ۱۹۸۶).

۶-۵-۶ - فسفری‌ها

لاتانیم در چندین نوع مواد فسفری یا فسفروس‌ها مورد استفاده قرار گرفته است (برای نمونه، لحمان و اسحاق^۱، ۱۹۷۸).

۶-۶ - سریم

سریم یکی از فراوان‌ترین عناصر نادر خاکی، و سریا^۲ (CeO_2) پرمصرف‌ترین ترکیب آن است (انجمن سلطنتی شیمی، ۲۰۱۵). مهم‌ترین کاربردهای سریم به شرح زیر است.

۶-۶-۱ - مواد صیقل دهنده

پرمصرف‌ترین کاربرد سریا (CeO_2) به عنوان صیقل دهنده (به عنوان مثال، مسطح‌ساز مکانیکی - شیمیایی^۳، CMP) است. از آن برای تولید سطوح نوری با کیفیت بالا استفاده می‌شود (شکل ۶-۵).

1. Lehmann and Isaacs

2. Ceria

3. chemical-mechanical planarization

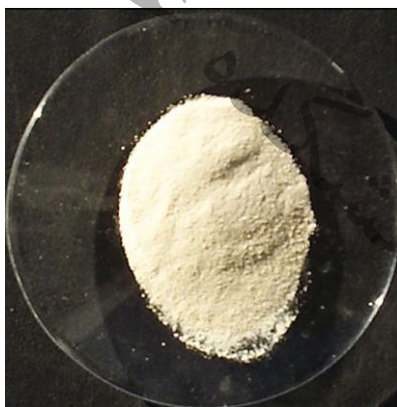
یک فرایند صیقل دهنده سطوح با ترکیبی از نیروهای شیمیایی و مکانیکی است. که می‌تواند به عنوان ترکیب حکاکی شیمیایی و ساینده‌های صیقل دهنده قلمداد شود.



شکل ۶-۵- پودر صیقل دهنده اکسید سریم (تصویر دارای مجوز استفاده از موسسه مینرال ماما^۱ است، <http://mamasminerals.com>).

۶-۶-۲ - کاتالیست شکننده سیال

اکسید سریم (IV) (CeO_2) نیز مانند اکسید لانتانیم (III) در شکننده‌های کاتالیستی سیال مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۶-۶).



شکل ۶-۶-۲ - اکسید سریم (IV) (منبع ویکی پدیا، ۲۰۱۵ ج، تصویر دولتی).

۶-۶-۳ - مبدل کاتالیستی

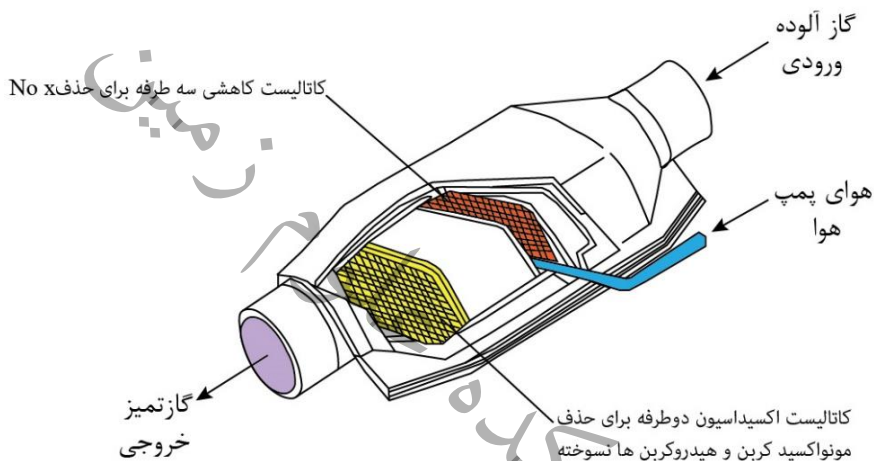
در مبدل‌های کاتالیستی^۲ خودرو، اکسید سریم (III) به عنوان یک کاتالیست برای اکسیداسیون CO و NO_x استفاده می‌شود. برای مشاهده تصویر شماتیک مبدل کاتالیست به شکل ۶-۷ مراجعه کنید.

1. Mama's Minerals, Inc.
2. catalytic converters

۶-۶-۴ - سازنده شیشه‌های مخصوص

سرب در شیشه‌هایی که در معرض تابش آلفا، گاما، اشعه ایکس، نور و تابش الکترونی هستند، نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. سرب، نرخ تغییر رنگ شیشه را با جلوگیری از تشکیل آهن دوتایی، کاهش می‌دهد (امسلی، ۲۰۰۱).

مبدل کاتالیستی



شکل ۶-۷- تصویر شماتیک مبدل کاتالیستی (منبع تصویر

<http://benature.tv/catalyticconverters-are-the-achievement-for-human-because-of-the-advancement-of-the-science-andtechnology/>).

۶-۶-۵ - آلیاژ

میش متال مهم‌ترین آلیاژهای سرب است ("Mischmetal" در زبان آلمانی به معنی "فلز مختلط" است) که به آن میش متال سرب یا میش متال عناصر نادر خاکی نیز گفته می‌شود. ترکیب میش متال ثابت نیست و تغییراتی در آن‌ها ایجاد می‌شود. یک ترکیب معمولی شامل تقریباً ۵۰ سرب، ۲۵ لانتانیم، ۱۵ نئودیمیم و ۱۰ فلزات نادر خاکی دیگر (پرازئودیمیم، یورویوم، ساماریوم) است (دانش نامه برخط بریتانیکا، ۲۰۱۵). در شکل ۶-۸ تصویری از یک میش متال نشان داده شده است.



شکل ۶-۸ - میش متال (تهیه شده توسط اسپریدیتور^۱ با شماره CC BY-SA 3.0، ویکی پدیا، ۲۰۱۵؛ در تصویر تغییری ایجاد نشده است).

آلیاژ میش متال، پیروفوریک^۲ نیز نامیده می‌شود. متداول‌ترین کاربرد میش متال در دستگاه‌های احتراق فندک و مشعل است، جایی که معمولاً آن را "سنگ چخماق"^۳ می‌نامند. این ماده برای تولید ماده سخت‌تر، با اکسید آهن و اکسید منیزیم مخلوط می‌شود. این ماده هم‌چنین به عنوان فروسیریم شناخته می‌شود. میش متال توسط کارل آوئر بارون فون ولسباخ^۴ اختراع و در سال ۱۹۰۶ ثبت شد (ثبت اختراع با شماره US837017). دی اکسید سریم هم‌چنین در مات کردن مینا (یوریدیتسکی^۵، ۲۰۰۳)، شیشه‌های فتوکرومیک (برای نمونه، اسمیت^۶، ۱۹۶۷)، پوشش‌های سرامیکی (ناظری^۷ و همکاران، ۱۹۹۷)، اکسیدهای نسوز (زیر کونیای تثبیت شده با سریا، برای نمونه: جونز^۸، ۱۹۹۷)، کاتدهای مورد استفاده در سلول‌های سوختی اکسید جامد (خارتون^۹ و همکاران، ۲۰۰۱)، خازن‌ها (چنگ^{۱۰} و همکاران، ۲۰۱۰) و نیمه هادی‌ها استفاده می‌شود (برای نمونه: پریسلر^{۱۱}، ۲۰۰۳).

1. Spypredator
2. pyrophoric
3. flint
4. Carl Auer Baron von Welsbach
5. Yuriditsky
6. Smith
7. Nazeri
8. Jones
9. Kharton
10. Cheng
11. Preisler

۶-۶-۶ - رنگدانه

تا چند سال پیش، از کادمیم قرمز به عنوان رنگدانه قرمز برای رنگ آمیزی ظروف، اسباب‌بازی، کالاهای خانگی، جعبه‌های پلاستیکی و غیره استفاده می‌شد که در واقع سولفوسلنید کادمیم $C_9H_{13}CdN_2O_4S_2Se$ قرمز است (CAS^۱: 58339-34-7)، که به عنوان رنگدانه قرمز ۱۰۸ نیز شهرت دارد (به کمت^۲، ۲۰۱۵، مراجعه کنید). امروزه ترکیب کادمیم از نظر زیست محیطی نامطلوب در نظر گرفته می‌شود، بنابراین توسط سولفید سربیم (III) غیرسمی، جایگزین شده است (CAS 12014-93-6 ; Ce_2S_3). این ترکیب رنگ قرمز شدیدی دارد و تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد پایدار است (امسلی، ۲۰۰۱).

۶-۶-۷ - سایر

یکی دیگر از کاربردهای سربیم در صنایع آبکاری کروم است. در این فرآیند، مقدار کمی سربیم به محلول الکترولیت حمام‌های آبکاری اضافه می‌شود تا از تشکیل یون‌های $Cr(III)$ جلوگیری و مشکل کمتری از نظر الکترولیتی برای فلز ایجاد شود (امسلی، ۲۰۰۱). اکسید سربیم یکی از ترکیبات مهم مانتل گازی رشته‌ای است. استفاده از آن به عنوان کاتالیست هیدروکربن در "اجاق‌های خود تمیزکننده" اهمیت بیشتر و بیشتری پیدا کرده است (هاموند، ۲۰۱۵). سربیم هم‌چنین به عنوان یک فعال‌کننده در سیلیکات ایتیریم فسفری استفاده می‌شود (برای نمونه: مورسان^۳ و همکاران، ۲۰۱۰).

۶-۷ - پرازئودیمیم

مانند سایر لانتانیدها، پرازئودیمیم نیز کاربردهای مختلفی دارد. یکی از قدیمی‌ترین کاربردهای آن در میش‌متال است که تقریباً ۵ درصد از ترکیب آن را تشکیل می‌دهد. سایر کاربردهای اصلی پرازئودیمیم عبارتند از:

- عنصر آلیاژی با منیزیم برای تولید فلزات با استحکام بالا در صنعت هواپیمایی (برای نمونه: روخین^۴، ۲۰۰۳).
- به عنوان رنگدانه (سبز، زرد) در صنعت شیشه و مینای دندان (به عنوان مثال، دل نرو و همکاران^۵، ۲۰۰۴).

۱. CAS: سرویس چکیده نویسی شیمیایی (Chemical Abstracts Service)، بخشی از انجمن شیمی آمریکا که برای مثال با وارد کردن کد ثبتی CAS در گوگل، به طور مستقیم به ترکیب خاص آن هدایت می‌شود.

2. Chemnet
3. Muresan
4. Rokhlin
5. Del Nero et al

۱۶۸ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

- شیشه با پوشش پرازئودیمیم (با نام شیشه دیدیمیم^۱) به رنگ زرد دیده می‌شود (اولون، ۲۰۱۵ الف) که به دلیل حذف اشعه های مادون قرمز در ساخت عینک جوشکاری کاربرد دارد.
- کاتالیست (برای نمونه: ایسامی^۲ و همکاران، ۱۹۹۷).
- برای الیاف نوری شیشه - فلوریدی^۳ استفاده می‌شود (جها^۴ و همکاران، ۱۹۹۵).

۶-۸ - نئودیمیم

شهرت نئودیمیم برای ساخت آهنربای دائمی بسیار قوی است که آهنربای نئودیمیم - آهن - بر، آهنربای نئودیمیم، نئو-آهنربا یا آهنربای-NdFeB (هربست و کروات^۵، ۱۹۹۱) نامیده می‌شود. فرمول شیمیایی آهنربای قوی دائمی Nd₂Fe₁₄B است که در سال ۱۹۸۲ به طور هم زمان توسط جنرال موتورز^۶ و سومیتومو اسپشیل متال^۷ ساخته شده است. آهنربای نئودیمیم قوی ترین نوع آهنربای دائمی است که به شکل های متخلخل و پیوند (سینت شده و باند شده^۸) / سینترد و باند^۸) در دسترس هستند. مهم ترین ایراد آن ها دمای حداکثر کارایی به نسبت پایین (در مقایسه با آهنرباهای SmCo) و خوردگی آسان آن هاست. برای رفع این مشکلات معمولاً با پوشش فلزی (تک لایه مانند نیکل، کروم، آلومینیوم، روی، قلع، نقره، طلا) یا چندلایه و چندترکیبی (مانند Ni-Cu یا Ni-Cr) استفاده می‌شوند (دراک و دوبرزانسکی^{۱۰}، ۲۰۰۷؛ جدول ۶-۴).

جدول ۶-۴ - ویژگی های آهنرباهای NdFeB متخلخل و پیوندی (م.م.س. مگنتیکس^{۱۱}، ۲۰۱۵).

نوع آهنربا	باقی مانده (mT): وابسته به انواع مختلف آن	نیروی اجباری ذاتی، Hci (kA/m) وابسته به انواع مختلف آن	حداکثر دما کارکرد (C) وابسته به انواع مختلف آن
Nd ₂ Fe ₁₄ B (sintered)	۱۰۵۰ - ۱۴۵۰	۸۷۷-۲۷۸۶	۸۰-۲۲۰
Nd ₂ Fe ₁₄ B (bonded)	۱۴۰-۶۲۰	۱۴۳-۱۲۰۰	۱۳۰-۱۸۰

1. didymium
2. Asami
3. fluoride-glass optical fibres
4. Jha
5. NdFeB-magnets Herbst and Croat
6. General Motors
7. Sumitomo Special Metals
8. sintered and bonded

۹. آهنرباهای نئودیمیم در دو نوع سینترد (Sintered NdFeB) و باند (Bonded NdFeB) ساخته می‌شوند. آهنربای Sintered NdFeB در برابر خوردگی به شدت آسیب پذیر بوده و همواره با روکش هایی مانند نیکل، مس، روی، اپوکسی و ... ارائه می‌شود. این نمونه مگنت حدود ۳۰ درصد از نوع باند قدرتش بیشتر می‌باشد. نوع باند در مقابل ضربه مقاوم تر است ولی به خاطر قدرت کمتر، نسبت به سینترد، مخاطبان خاص خود را دارد.

10. Drak and Dobrzański
11. MMC Magnetics

فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی / ۱۶۹

در زیر کاربردهای آهنربای نئودیمیم آورده شده است (براون^۱ و همکاران، ۲۰۰۲):

- موتورهای استپر چاپگر و فکس
- چکش‌های چاپگر
- غلطک‌های دستگاه کپی
- صنعت خودرو
- موتورهای استارت
- فرمان برقی
- حسگرها
- پمپ‌های سوخت برقی
- ابزار سنجنده دقیق
- موتورهای DC بدون برس
- محرک‌ها
- آلترناتورها
- لوازم الکترونیکی مصرفی
- VCRs و دوربین‌های فیلمبرداری
- دوربین‌ها
- بلندگو، هدست
- رایانه‌ای و اتوماسیون اداری
- موتورهای چرخنده دیسک درایوها و
- موتورهای ماریچی صدا
- موتورهای چرخنده CD-ROM و MRI
- موتورهای پیکاپ
- میکروفون
- پخش‌کننده‌های DVD
- ساعت‌ها
- تلفن‌های همراه
- لوازم خانگی
- ابزار قدرت قابل حمل
- موتور لوازم خانگی
- ترازوها
- دستگاه‌های تهویه هوا
- پمپ‌های آب
- سیستم‌های امنیتی
- اتوماسیون کارخانه
- اتصالات مغناطیسی
- پمپ‌ها
- موتورها
- موتورهای فرمان یار
- ژنراتورها
- بلبرینگ‌ها (مهارها)
- صنعت پزشکی
- ابزار جراحی
- ایمپلنت‌های درمانی

یک روش شناخته شده برای حفظ توان مغناطیسی^۲ در آهنرباهای Nd-Fe-B، جایگزینی عناصر نادر خاکی سنگین (HREEs) مانند دیسپروسیم (Dy) و تریمیم (Tb) به جای Nd است (هیروساوا^۳ و همکاران، ۱۹۸۶؛ هیروتا^۴ و همکاران، ۲۰۰۶؛ دهاکال^۵ و همکاران، ۲۰۱۴).

1. Brown
2. coercivity
3. Hirosawa
4. Hirota
5. Dhakal

۱۷۰/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

جانشینی با دیسپروسیم همچنین نقطه کوری^۱ این نوع آهنربا را بالا می‌برد تا بتواند در دماهای بالاتر استفاده شود. مقدار دیسپروسیم در آهنربای نئودیمیومی ممکن است از 0.8 تا 1.2 متغیر باشد (NdFeB-info.com, 2015). نئودیمیوم هم‌چنین به عنوان دوپانت^۲ در لیزرهای گارنت ایتربیم آلومینیوم دار (YAG) یا لیزر Nd: YAG استفاده می‌شود (گوسیک^۳ و همکاران، ۱۹۶۴). YAG دارای فرمول شیمیایی $Y_3Al_5O_{12}$ است.

۶-۹- پروتیم

عنصر رادیواکتیو پروتیم (با نیمه عمر بسیار کم) کاربردهای بسیار کمی در خارج از آزمایشگاه دارد و بیشتر در تحقیقات استفاده می‌شود. پروتیم هم‌چنین می‌تواند به عنوان منبع اشعه X و رادیواکتیویته در ابزارهای اندازه‌گیری استفاده شود.

۶-۱۰- ساماریم

مهمترین کاربرد ساماریم در آهن‌رباست. آهنربای ساماریم-کبالت در اواخر دهه ۱۹۶۰ کشف شد (استرنات^۴ و همکاران، ۱۹۶۷) که دارای دو نوع: $SmCO_5$ و Sm_2CO_{17} می‌باشد. این آهنرباها دارای مقاومت بالا، دمای حداکثر کارکرد بالا و توان زیاد در حفظ خاصیت مغناطیسی^۵ هستند. انواع مختلفی از آنها ساخته شده است. هرچند این آهنرباها شکننده هستند و به راحتی ترک بر می‌دارند اما در برابر خوردگی مقاومت بسیار خوبی دارند و نیازی به پوشش محافظ ندارند (برخلاف آهنربای نئودیمیوم؛ جدول ۶-۵).

ساماریم کاربردهای دیگری نیز دارد. یدید ساماریم (II) (SmI_2)، که به عنوان معرف کاگان^۶ نیز شناخته می‌شود، یک کاهنده قدرتمند است و به راحتی می‌تواند آب را به هیدروژن کاهش دهد. این معرف در ترکیبات آلی به عنوان یک ماده کاهنده یا اتصال‌دهنده، همراه با یدید ایتربیم (II) (YbI_2) استفاده می‌شود (گیرارد^۷ و همکاران، ۱۹۸۰).

پرکلرات ساماریم (اکسید ساماریم (III) در اسید پرکلریک) به‌طور ویژه، یک ماده کالیبراسیون مناسب برای بررسی اندازه طول موج یک اسپکتروفتومتر در متداول‌ترین محدوده ۵۰۰-۲۰۰ نانومتر است، زیرا دارای قله‌هایی در سراسر این منطقه است (اوپتیگلاس^۸، ۲۰۱۵).

1. Curie-point

2. dopant

3. Geusic

4. Strnat

۵. Magnetic coercivity: توان مواد فرومغناطیسی است که برای بیان میزان مقاومت در برابر میدان مغناطیسی بیرونی، بدون از دست دادن خاصیت مغناطیسی استفاده می‌شود.

6. Kagan's reagent

7. Girard

8. Optiglass

فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی / ۱۷۱

جدول ۶-۵- ویژگی‌های آهنرباهای ساماریم- کبالت (م.م.س. مگنتیکس، ۲۰۱۵).

نوع آهنربا	باقی‌مانده، B_r (mT) وابسته به انواع مختلف	نیروی اجباری ذاتی، Hci (kAm) وابسته به انواع مختلف	حداکثر دما کارکرد (C) وابسته به انواع مختلف
SmCo ₅	820-950	>1270 -> 1590	250
Sm ₂ Co ₁₇	1000-1150	>1272 -> 2782	375

۶-۱۱- یوروپیم

یوروپیم کاربرد زیادی ندارد. کاربردهای تجاری یوروپیم تقریباً همیشه مربوط به مزیت فسفرسانس^۱ آن، در حالت‌های اکسیداسیون +۲ و +۳ است. کاربرد صنعتی این عنصر از دهه ۱۹۶۰ آغاز شده است (ویکرشیم و لفر^۲، ۱۹۶۴). پیشرفت‌های بسیاری از آن زمان انجام شده که منجر به کشف اکسی سولفید ایتريم فعال شده با یوروپیم ($Y_2O_3S: Eu^{3+}$) شد. این ماده یک فسفروس قرمز است. سایر فسفروسهای اصلی صنعتی که با یوروپیم پیوسته شده‌اند عبارتند از: $Y_2O_3: Eu^{3+}$ برای قرمز. فسفروس سبز همراه با تربیم (Tb^{3+}) است (کارو^۳، ۱۹۹۸؛ نظرف^۴ و همکاران، ۲۰۰۴). به عنوان مثال فسفروسها در نمایشگرها و تلویزیون‌های صفحه تخت استفاده می‌شوند.

۶-۱۲- گادولینیم

گادولینیم کاربردهای بسیار تخصصی زیادی دارد. با این حال، هیچ یک از آن‌ها در مقیاس بزرگ نیستند. گادولینیم در محافظ راکتورهای هسته‌ای و در تصویربرداری نوترونی (راديوگرافي نوترونی) استفاده می‌شود. کاربردهای متالورژی گادولینیم، بهبود کارایی و مقاومت آهن، کروم و آلیاژهای مرتبط با آن، در دماهای بالا و شرایط اکسیداسیون است. گادولینیم در دمای اتاق، خاصیت فرومغناطیسی با نقطه کوری^۵ $K 293,4^5$ (یا ۲۰،۲۵ درجه سانتیگراد) دارد (گشنیدر^۶، ۲۰۰۵). این خاصیت باعث می‌شود گادولینیم در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۷ (MRI) مفید باشد. در این روش، از محلول‌های کمپلکس و ترکیبات گادولینیم آلی، برای تقویت کنتراست

1. phosphorescence
2. Wickersheim and Lefever
3. Caro
4. Nazarov

۵. دمای کوری، دمای است که در میدان مغناطیسی، مواد خاصیت پارامغناطیسی پیدا می‌کنند.

6. Geschneider

۷. Magnetic resonance imaging (MRI): یک فن‌آوری تصویرسازی پزشکی با استفاده از میدان مغناطیسی است، نه با تابش‌های یونیزه‌کننده، که در تصویر برداری از بافت‌های نرم در انسان کاربرد دارد.

۱۷۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

تصاویر استفاده می‌شود. یک ماده کنتراست معمول گادولینیم (III) مگنوست^۱ یا گدپنتتیک^۲ است (شرری^۳ و همکاران، ۲۰۰۹).

۶-۱۳ - تربیم

تربیم برای مهار و تقویت^۴ فلوراید کلسیم، تنگستات کلسیم و مولیبدات استرانسیوم استفاده می‌شود که کاربرد اصلی آن‌ها در مواد لومینسانس است (برای نمونه: نظرف و همکاران، ۲۰۰۴؛ لی^۵ و همکاران، ۲۰۰۹). هم‌چنین می‌توان از آن به همراه زیرکونیا^۶ (ZrO_2) به عنوان یک بلور تثبیت‌کننده برای سلول‌های سوختی با اکسید جامد (که در دمای بالا کار می‌کنند) استفاده کرد (هاموند، ۲۰۱۵).

۶-۱۴ - دیسپروسیم

دیسپروسیم یک افزودنی معمول برای آهنرباهای NdFeB است که باعث افزایش توان حفظ خاصیت مغناطیسی آهنرباها می‌شود. دیسپروسیم هم‌چنین نقطه کوری آهن‌ربا را بالا می‌برد. افزودن ترکیبی از Dy و Nb باعث افزایش توان حفظ خاصیت مغناطیسی می‌شود، زیرا مشخص شده است که $Dy_2Fe_{14}B$ دارای ناهمسانگردی مغناطیس بلوری^۷ قویتر از $Nd_2Fe_{14}B$ است (کیم^۸ و همکاران، ۱۹۹۴). با این حال Dy بیش از حد، به دلیل پایین بودن Js (حرکت چرخشی زاویه‌ای^۹) در $Dy_2Fe_{14}B$ باعث کاهش توان حفظ خاصیت مغناطیسی می‌شود. مقدار مطلوب Dy برابر ۰٫۵ درصد اتمی است (چن^{۱۰} و همکاران، ۲۰۱۰).

سرمت^{۱۱} اکسید نیکل دیسپروسیم دار در میله‌های خنک‌کننده راکتور هسته‌ای استفاده می‌شود. این سرمت، نوترون‌ها را (به راحتی و بدون تورم و انقباض تحت بمباران طولانی مدت نوترون) جذب می‌کند. دزیمترها یکی دیگر از زمینه‌های کاربرد دیسپروسیم برای قرار گرفتن در معرض مواد رادیواکتیو است (امسلی، ۲۰۰۱). سایر کاربردهای دیسپروسیم به عنوان دوگانت در $BaTiO_3$ است که برای ساخت خازن‌هایی با ابعاد کوچک اما با ظرفیت بالا و خازن‌های جبران‌کننده دما مورد استفاده قرار می‌گیرد (امسلی، ۲۰۰۱).

1. Magnevist

۲. گدپنتتیک (Gadpentetic acid) نامی تجاری از یک کمپلکس گادولینیم با نشانه اختصاری (DTPA diethylene triamine pent acetate) است (شرری^۳ و همکاران، ۲۰۰۹).

3. Sherry

4. dope

5. Li

6. zirconia

7. magnetocrystalline anisotropy

8. Kim

9. spin angular momentum

10. Chen

۱۱. سرمت (cermet) یک ماده کامپوزیت، متشکل از مواد سرامیک (سر) و متالیک (مت) است.

۶-۱۵ - هولمیم

هولمیم با داشتن بیشترین مقاومت میدان مغناطیسی، به عنوان یک کنساتره شار مغناطیسی در قطب‌های آهنرباهای با مقاومت بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد (هوارد^۱ و همکاران، ۱۹۸۵). هولمیم به علت جذب نوترون‌ها، در راکتورهای هسته‌ای برای کنترل واکنش زنجیره‌ای نیز استفاده می‌شود (امسلی، ۲۰۰۱). خواص مغناطیسی آن برای کاربرد در YIG (گارنت آهن-ایتیریم دار) نیز مفید می‌باشد که در تجهیزات میکروویو کاربرد دارد.

طول موج لیزرهای هولمیم ۲/۰۸ میکرون است (ایمن برای چشم انسان)، که از آن‌ها در انواع تجهیزات پزشکی و دندانپزشکی ایمن استفاده می‌شود. در دندانپزشکی لیزرهای گارنت آلومینیوم ایتیریم‌دار همراه با هولمیم (YAG) و ایتیریم-لاتانیم-فلوراید (YLF) کاربرد دارند (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵).

هولمیم در شیشه برای کالیبراسیون اسپکتروفتومتر استفاده می‌شود (آلن^۲، ۲۰۰۷). همچنین، این عنصر به عنوان یک رنگ‌کننده برای زیرکونیا مکعبی (الماس تقلیدی) و شیشه استفاده می‌شود، که رنگ‌های زرد یا قرمز را به وجود می‌آورد (شکل ۶-۹).



شکل ۶-۹ - اکسید هولمیم(III) تصویر سمت چپ در نور طبیعی و تصویر سمت راست در نور لامپ فلورسنت (فایل از ویکی پدیا، مخزن رسانه آزاد، دارای مجوز تحت CC BY 3.0 از ویکی پدیا).

۶-۱۶ - اریبیم

اریبیم معمولاً به عنوان یک فیلتر عکاسی مورد استفاده قرار می‌گیرد (آوالون^۳، ۲۰۱۵ ب). کاربرد اکسید اریبیم در عینک‌های آفتابی برای جذب نور مرئی و مادون قرمز بسیار مهم است.

1. Hoard
2. Allen
3. Avalon

۱۷۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

عینک‌های ایمنی جوشکارها و شیشه‌گرها حاوی اکسید اربیم هستند. اکسید اربیم رنگ صورتی دارد و از آن به عنوان رنگدانه برای رنگ‌آمیزی لعاب‌های چینی و مینا استفاده می‌شود (امسلی، ۲۰۰۱). در فیبرهای نوری، اربیم به منظور تقویت سیگنال‌ها در فواصل منظم تغلیظ می‌شوند. این کار به صورت زیر انجام می‌شود: اربیم طول موج‌های دیگری را که از طریق فیبر ارسال می‌شود، به طول موج سیگنالی حامل اطلاعات تبدیل می‌کند (امسلی، ۲۰۰۱). اربیم در فسفروسها نیز استفاده می‌شود که می‌تواند نور مادون قرمز را به نور مرئی تبدیل و منجر به تصویر سبز شود (امسلی، ۲۰۰۱). لیزرهای دارای اربیم در طول موج ۲/۹ میکرومتر کار می‌کنند که به شدت توسط آب جذب می‌شوند. از این طریق می‌توان انرژی را بدون گرم شدن بیش از حد انتقال داد. چنین لیزرهایی در پزشکی و دندانپزشکی کاربرد دارند (امسلی، ۲۰۰۱). ایزوتوپ ^{167}Er جذاب قوی نوترون است و به همین دلیل در تولید میله‌های مخصوص سوخت هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد (امسلی، ۲۰۰۱).

کاربردهای متالورژی اربیم اندک است، زیرا به آرامی در هوا کمرنگ می‌شود و توسط آب مورد حمله قرار می‌گیرد. با این وجود، اضافه نمودن آن به آلیاژ فلزاتی مانند وانادیم موجب کاهش سختی و افزایش کارایی آنها می‌شود (امسلی، ۲۰۰۱).

۶-۱۷ - تولید

تولیم یکی از گران‌ترین عناصر نادر خاکی است و کاربردهای محدودی دارد (امسلی، ۲۰۰۱). در YAG و YLF به عنوان دوپانت استفاده می‌شود. عملکرد کارآمد لامپ فلاش و لیزر پمپ-دیود^۱ در $\text{YAG}^{3+}\text{Yb}^{3+}$ و $\text{YLF}^{3+}\text{Yb}^{3+}$: از اضافه شدن Cr^{3+} یا Ho^{3+} به دست می‌آید. تولید هم‌چنین در لیزرهای تولید تغلیظ شده- هولمیم که دارای خروجی‌هایی در ناحیه ۲ میکرومتر هستند، طیف وسیعی از طول موج برای سیستم‌های راداری منسجم، سنجش از دور و کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد (کوچنر^۲، ۲۰۰۶).

۶-۱۸ - ایتربیم

ایتربیم کاربردهای تجاری کمی دارد، زیرا یک عنصر بسیار نادر است. تولید جهانی آن در حدود ۵۰ تن در سال است. کاربردهای مفید آن شامل تقویت فولاد، خالص‌سازی خازن‌های فسفر سرامیک، و سایر وسایل الکترونیکی است. حتی می‌توان از آن به عنوان یک کاتالیزور صنعتی نیز استفاده نمود. از آن‌جا که ایتربیم دارای یک پیوند جذبی منفرد در ۹۸۵ نانومتر مادون قرمز است، از آن برای تبدیل انرژی تابشی به انرژی الکتریکی در تجهیزات متصل به فتوسل‌ها

1. Laser diode-pumped
2. Koehner

فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی / ۱۷۵

استفاده می‌شود (امسلی، ۲۰۰۱). ساعت فراپایدار اتمی^۱ موسسه ملی استاندارد و فناوری آمریکا (NIST) با خطای 10^{-18} ، از سوزن پلاریزه شده فرا سرد ایتربیم استفاده می‌کند (هینکلی^۲ و همکاران، ۲۰۱۳).

۶-۱۹- لوتتیم

لوتتیم یک فلز بسیار نادر، با تولید جهانی (اکسید لوتتیم) حدود ۱۰ تن در سال است. یکی از کاربردهای تجاری شناخته شده آن، در صنعت پالایش نفت به عنوان یک عامل انتشاردهنده β^+ (هنگامی که ^{176}Lu در معرض فعال‌سازی نوترونی قرار دارد) استفاده می‌شود (امسلی، ۲۰۰۱). در گذشته این فلز در "حافظه حباب" (فناوری برای حافظه رایانه که منسوخ شده) کاربرد داشت. لوتتیم هنوز هم در بلورهای جرقه‌زن برای پت اسکنرها (اسکنر انتشار پوزیترون)، به صورت اکسی ارتوسیلیکات لوتتیم همراه با سریم^۴ (LSO) با فرمول $\text{Ce}_{2x}\text{Lu}_2(1-x)\text{SiO}_5$ با دامنه تقریبی 2×10^{-4} تا 3×10^{-2} استفاده می‌شود (ملچر^۵، ۱۹۹۰؛ دقیقیان^۶ و همکاران، ۱۹۹۳).

۶-۲۰- اثرات زیست‌محیطی و بهداشتی

فناوریهای نوین، علاوه بر شرایط زندگی مدرن، مصرف مقادیر قابل توجهی از عناصر سمی را در بدن انسان افزایش داده و منجر به مشکلات سلامتی شده است. آلودگی محیط توسط انواع مختلف سموم معدنی، آلی و عناصر فلزی یکی از جدی‌ترین مشکلات امروز در جهان است. برای درک تأثیرات عناصر نادر خاکی بر سلامت انسان باید مطالعه بیشتری انجام شود. دانشمندان محیط زیست بر روی اثرات سو عناصر سمی کمیاب شناخته شده مانند Pb ، As ، Cd ، Hg و U کار کرده‌اند (اسپارکس^۷، ۲۰۰۵؛ ردی^۸ و همکاران، ۲۰۱۲؛ رانی^۹ و همکاران، ۲۰۱۳). با این حال، بسیاری از عناصر، که معمولاً در گذشته مورد استفاده قرار نمی‌گرفتند، به عنوان مثال، REE و PGE به طور فزاینده‌ای در صنایع مدرن برای تولید مواد جدید، محصولات نهایی و کاربردهای فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخلیه مقدار زیادی زباله الکترونیکی، انتشار مقدار قابل توجهی از این عناصر همراه با چندین عنصر سمی دیگر به لایه‌های زیرین و آب‌های زیرزمینی را فراهم نموده است. عناصر نادر خاکی در محلول‌های غنی از F^- ،

1. ultra-stable atomic clock
2. Hinkley
3. β -emitter
4. cerium-doped Lutetium oxy-orthosilicate (LSO)
5. Melcher
6. Daghighian
7. Sparks
8. Reddy
9. Rani

۱۷۶ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

REE نیز از طریق کودهای فسفاته وارد خاک کشاورزی می‌شوند. اکنون تکنیک‌های تحلیلی پیشرفته و قدرتمند مانند طیف‌سنجی جرمی پلاسما به روش القایی (ICP-V-MS) با وضوح بالا-ICP (MS) (HR-ICP-MS) به بهبود درک ما از واکنش و تحرک این فلزات در محیط نزدیک به سطح زمین، و در دسترس بودن بیولوژیک آن‌ها و اثرات مرتبط با سلامتی کمک می‌کنند (وی^۱ و همکاران، ۲۰۱۳؛ علی، ۲۰۱۴؛ بالارم، ۲۰۱۶ الف-ب). این عناصر که وارد مسیرهای مختلف محیطی به ویژه آب‌های زیرزمینی و سطحی می‌شوند، احتمالاً سهم خاص خود را در آلودگی محیط زیست و سلامت انسان دارند. در نتیجه، گروه جدیدی از عناصر REE و PGE به طبقه‌بندی عناصر موجود (جدول ۶-۶) بسته به عملکرد آن‌ها در محیط و سمی بودن آن‌ها از نظر سلامت انسان، اضافه شده است (بات^۲، ۱۹۹۵؛ بالارم، ۲۰۱۶ ب).
جدول ۶-۶ - عناصر کمیاب بسته به عملکرد آن‌ها در محیط به چهار گروه تقسیم شده‌اند (بات، ۱۹۹۵؛ بالارم، ۲۰۱۶ ب).

عناصر کمیاب در محیط	عناصر کمیاب در محیط
گروه دوم: کمتر سمی است، اما اگر بیش از غلظت مجاز باشد، مضر خواهد بود ضمن اینکه هیچ عملکرد بیولوژیکی شناخته شده ای ندارد مثل آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، ایندیم، توریم و....	گروه اول: در تمام غلظت‌ها سمی است و هیچ عملکرد بیولوژیکی مشخصی ندارد مثل کادمیوم، جیوه، سرب و....
گروه چهارم: شامل فلزاتی است که حتی در غلظت بسیار پایین به طور بالقوه سمی هستند و اطلاعات زیادی در مورد آن‌ها وجود ندارد مثل PGE, REE و دیگر عناصر.	گروه سوم: شامل فلزات / متالوئیدهای اساسی است که برای فرآیندهای مختلف بیوشیمیایی و فیزیولوژیکی مورد نیاز است و بالاتر از غلظت‌های خاص سمی است مثل مس، کبالت، آهن، سلنیم، روی....

در شرایط طبیعی، عناصر نادر خاکی ممکن است فقط از طریق آب‌های زیرزمینی و جو به مقادیر کم در دسترس باشد، با این حال، افزایش استفاده از آن‌ها باعث افزایش مقدار REE شده و چندین روش جدید برای تجمع مجدد (در گیاهان، حیوانات و انسان‌ها) ایجاد کرده است. محتوای عناصر نادر خاکی در آب‌های سطحی و زیرزمینی به طور قابل توجهی متفاوت است و بیشتر به زمین‌شناسی محل بستگی دارد. متأسفانه، حداکثر حد قابل قبول عناصر نادر خاکی

1. Wei
2. Bott

فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی / ۱۷۷

موجود در آب آشامیدنی از هیچ سازمان بهداشت بین‌المللی در دسترس نیست و همان‌طور که در بالا ذکر شد، داده‌های کافی در مورد میزان سمی بودن آن‌ها برای سلامت انسان موجود نیست. الرماوی^۱ و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعات خود، غلظت بسیار بالایی از عناصر نادر خاکی و چندین فلز دیگر را در آب‌های زیرزمینی جنوب کرانه باختری / فلسطین گزارش کرده‌اند. این پژوهشگران به دلیل نبود اطلاعات کافی در مورد استانداردهای زیست‌محیطی قابل قبول و میزان سمی بودن عناصر یادشده برای سلامت انسان ابراز نگرانی کرده‌اند. با این حال، اسنلر^۲ و همکاران (۲۰۰۰) بیشینه غلظت مجاز برای عناصر نادر خاکی در آب آشامیدنی را تهیه و گزارش کرده‌اند (جدول ۶-۷). به گفته ایشان، این محدودیت‌ها با استفاده از داده‌های مربوط به سموم زیست‌محیطی و شیمی محیط به دست آمده است.

جدول ۶-۷- حد تشخیص عناصر نادر خاکی برخی از تکنیک‌های تجزیه و حداکثر غلظت مجاز آنها (MPC) در آب آشامیدنی.

Elements	MPC (ng/mL)	WD-XRF (µg/g)	LJBS (µg/g)	MP-AES (µg/mL)	INAA (µg/g)	ICP-OES (µg/g)	GD-MS (µg/g)	LA-ICP-MS (µg/g)	ICP-MS (ng/mL)	ICP-TOF-MS (ng/mL)	HR-ICP-MS (pg/mL)
La	10.1	3.3	10	4	0.19	0.50	<0.05	0.03	12.74	0.07	0.13
Ce	22.1	6.5	-	3	0.03	0.10	<0.05	0.04	0.61	0.06	0.19
Pr	9.1	2.7	40	-	-	0.02	<0.05	0.03	0.72	0.03	0.06
Nd	1.8	2.1	500	-	3.03	1.00	<0.05	0.07	2.45	0.18	0.24
Sm	8.2	1.7	40	3	0.08	1.30	<0.10	0.08	0.98	0.20	0.16
Eu	-	-	5	0.7	0.03	2.60	<0.05	0.03	0.37	0.06	0.02
Gd	7.1	0.7	200	4	-	0.50	<0.05	0.08	0.98	0.11	0.16
Tb	-	-	60	-	0.10	0.70	<0.05	0.03	0.07	0.02	0.02
Dy	9.3	2.7	10	-	-	0.60	<0.05	0.07	1.41	0.07	0.11
Ho	-	-	-	-	-	0.80	<0.05	0.04	0.07	0.02	0.02
Er	-	-	30	3	-	0.10	<0.05	0.05	0.11	0.05	0.08
Tm	-	-	30	-	-	0.08	<0.05	0.04	0.37	0.02	0.02
Yb	-	-	-	-	0.08	1.60	<0.10	0.07	0.37	0.10	0.08
Lu	-	-	20	-	0.04	0.40	<0.05	0.04	0.02	0.02	0.03
Y	6.4	0.4	-	-	-	0.80	-	0.06	3.68	0.06	0.30
Sc	-	-	2	-	-	0.05	-	2.04	11.03	0.39	0.23

یکی از آلودگی‌های عمده‌ای که در اروپا و آمریکا مشاهده شده، مربوط به Gd است که به عنوان عامل کنتراست در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) استفاده می‌شود. پس از دفع از بدن انسان با ادرار، از طریق گیاهان تصفیه فاضلاب (WWTP) تقریباً بدون تأثیر در سیستم آبی عبور می‌کند. رودخانه‌ها در مناطق شهری پرجمعیت در کشورهایی که دارای سیستم مراقبت‌های بهداشتی بسیار پیشرفته هستند، تخلیه می‌شوند، بنابراین، انتظار می‌رود که یک ناهنجاری بزرگ مثبت Gd داشته باشند، که توسط مجموعه‌ای از داده‌ها پشتیبانی می‌شود (باو^۳

1. Al-Rimawi
2. Sneller
3. Bau

و همکاران، ۲۰۰۶؛ کولاکوز و باو^۱، ۲۰۰۷). چنین ناهنجاری‌های مثبت گادولینیومی در سراسر جهان، در اروپا (رابیت^۲ و همکاران، ۲۰۰۹؛ تپه^۳ و همکاران، ۲۰۱۴)، ایالات متحده آمریکا (ورپلانک^۴ و همکاران، ۲۰۰۵)، آسیا (زو^۵ و همکاران، ۲۰۰۴) و استرالیا (لارنس^۶ و همکاران، ۲۰۰۹) مشاهده شده است. محققان آلمانی از دانشگاه مونستر^۷ سرنوشت عامل Gd را که از طریق فاضلاب به محیط زیست وارد می‌شود، بررسی کرده و توانسته‌اند آن را در آب آشامیدنی فرآوری شده چندین گیاه آبی در آلمان دنبال کنند (بیرکا^۸ و همکاران، ۲۰۱۶ الف-ب). از طرف دیگر، بررسی آرشيو ۲۰ ساله (نه تنها Gd بلکه کل غلظت عناصر نادر خاکی) خلیج سانفرانسیسکو نشان می‌دهد که افزایش قابل توجهی از این عناصر در حال شکل‌گیری است (هاتجِه و همکاران، ۲۰۱۶).

فعالیت‌های گسترده معدنی و تولید عناصر نادر خاکی منجر به تأثیرات قابل توجه زیست‌محیطی و بهداشتی در کشورهایی مانند چین، ایالات متحده آمریکا، هند، مالزی و برزیل شده است. فعالیت‌های معدنی مانند برش، حفاری، انفجار، حمل‌ونقل، ذخیره‌سازی و فرآوری، می‌توانند گرد و غبار حاوی عناصر نادر خاکی، سایر فلزات سمی و مواد شیمیایی را در هوا و آب‌های اطراف پراکنده و علاوه بر انسان، خاک، حیات وحش و پوشش گیاهی را آلوده نمایند. با این وجود استخراج بیشتر عناصر نادر خاکی بی‌وقفه ادامه داشته و به دلیل نبود اقدامات نظارتی و حفاظتی در معادن و مناطق دفع زباله، احتمال آلودگی هوا، خاک و آب رو به گسترش است (باراکوز و و همکاران، ۲۰۱۵). به علاوه، برخی از کانی‌های نادر خاکی حاوی مقادیر قابل توجهی عناصر رادیواکتیو مانند اورانیوم و توریم هستند که می‌توانند هوا، آب، خاک و آب‌های زیرزمینی را آلوده کنند. به عنوان مثال، در معدن بایان ابو (چین) نزدیک به ۷۰۰۰ نفر کارگر کار می‌کنند که از این تعداد حدود ۳۰۰۰ نفر در معرض گرد و غبار توریم‌دار و رادون بالا در هوا هستند. همچنین، قرار گرفتن در معرض تابش گاما در مناطق معدنی نگران‌کننده است. علیرغم داشتن آگاهی در مورد نگرانی‌های زیست‌محیطی عناصر نادر خاکی، استفاده گسترده از آن‌ها در فناوری‌های مدرن به طور مداوم در حال رشد هستند، و آن‌ها همراه با رادیونوکلیدها در محیط آزاد می‌شوند. اکثر اثرات مضر قرار گرفتن در معرض عناصر نادر خاکی به انسان و سلامتی‌شان ناشی از مطالعات کارگران معدن و سایر افرادی است که به طور منظم با این عناصر یا محصولات

1. Kulaksız and Bau
2. Rabiet
3. Tepe
4. Verplanck
5. Zhu
6. Lawrence
7. Münster
8. Birka

فصل ششم: کاربرد و اثرات زیست‌محیطی / ۱۷۹

آن‌ها سروکار دارند، جایی که فرار گرفتن در معرض آن، معمولاً بسیار بیشتر از آن چیزی است که جمعیت عمومی تجربه می‌کنند. برخی مطالعات نشان می‌دهد که مواد شیمیایی مورد استفاده در فراوری، استخراج و پالایش مواد معدنی، بیماری کارگران و ساکنان محلی، آلودگی آب و تخریب زمین‌های کشاورزی را به دنبال داشته است (ریم^۱ و همکاران، ۲۰۱۳). چالش اجتماعی و زیست‌محیطی اخیر درباره تأثیرات بهداشتی فراوری کانه‌های عناصر نادر خاکی (از هر دو آلودگی رادیواکتیو و غیر رادیواکتیو) در مناطق مختلف چین به عنوان یک نگرانی عمده مطرح شده است. به عنوان مثال، در گرد و غبار خیابان اول شهر صنعتی ژوژو^۲ (چین مرکزی) غلظت قابل توجهی از عناصر نادر خاکی {۶۶،۱ تا ۲۳۷،۴ با میانگین ۱۱۵،۹ (میکروگرم بر گرم) ثبت شده است که شدت آلودگی به‌ویژه در شهرهای صنعتی را نشان می‌دهد (سان^۳ و همکاران، ۲۰۱۷). بهترین مثال، درگیری اخیر اجتماعی و زیست‌محیطی در اطراف کارخانه پیشرفته لیناس^۴ (LAMP) در کوآتان^۵ مالزی است که منجر به مخالفت‌های بین‌المللی و ادعای بی‌عدالتی محیطی و اجتماعی شد (علی، ۲۰۱۴). هم‌چنین چندین گزارش در مورد حرفه عناصر نادر خاکی وجود دارد که نشانگر تجمع زیستی و اثرات سو آنها بر دستگاه‌های تنفسی است (سابیونی^۶ و همکاران، ۱۹۸۲؛ مک دونالد^۷ و همکاران، ۱۹۹۵؛ یون^۸ و همکاران، ۲۰۰۵؛ ریم، ۲۰۱۷).

علاوه بر این، دفن مقادیر زیادی زباله الکترونیکی، منجر به آزادسازی عناصر نادر خاکی به سرعت در خاک و آب‌های زیرزمینی و آلودگی بسیار سریع محیط‌زیست می‌گردد (هاکسل و همکاران، ۲۰۰۲). لانتر^۹ و همکاران (۲۰۱۷) تأثیر یک قطعه از وسایل نقلیه توقیف شده در خاک سطحی را در ایالت ساؤپاولو^{۱۰} برزیل برای چندین فلز سنگین و عناصر نادر خاکی مطالعه کرده و اعلام نمودند که آلودگی همه عناصر از جمله عناصر نادر خاکی بسیار بالاتر از مقادیر استاندارد است. آگاهی از میزان تولید زباله سالیانه صنعت الکترونیک نگرانی‌ها را افزایش می‌دهد. طبق گزارش‌های موجود هم‌اکنون صنایع الکترونیک سالیانه حدود ۴۱ میلیون تن زباله الکترونیکی تولید می‌کنند، که با افزایش تعداد مصرف‌کنندگان و کاهش عمر دستگاه‌ها، این رقم می‌تواند در سال ۲۰۱۸ به ۵۰ میلیون تن هم برسد.

1. Rim
2. Zhuzhou
3. Sun
4. Lynas
5. Kuantan
6. Sabbioni
7. McDonald
8. Yoon
9. Lange
10. São Paulo

در زمان حاضر، در درک ما از تأثیرات سوء عناصر نادر خاکی بر سلامتی انسان، سطح انسانی‌شان و چرخه بیوژئوشیمیایی یا انسانی و اثرات کشنده آن‌ها، خلأ قابل توجهی وجود دارد. برای شناسایی منابع انسانی، مکانیسم‌های انتقال، تجمع زیستی و رفتار زیست‌محیطی آن‌ها مطالعات بیشتری لازم است تا خطرات آن‌ها در آینده به حداقل برسد. اتخاذ سیاست‌های عمومی جدید و موثرتر، اثرات سوء عناصر نادر خاکی در آینده را برای سیستم‌های آبی تعیین می‌کند. نیاز به درک خصوصیات سم‌شناسی این عناصر بسیار زیاد است زیرا به طور گسترده‌ای از این عناصر در کشاورزی و پزشکی استفاده می‌شود و برای ارزیابی دقیق تأثیر این عناصر بر سلامت انسان، نیاز به مطالعات بیشتری است (گوانزی^۱ و همکاران، ۲۰۱۸).

۶-۲۱- عناصر نادر خاکی در کشاورزی

عناصر نادر خاکی در کشاورزی به عنوان کود برای بهبود رشد و تولید محصول بهتر استفاده می‌شود که منجر به افزایش غلظت آن‌ها در خاک می‌شود (تایلر، ۲۰۰۴). به طور کلی، کودهای معدنی (به عنوان مثال، کودهای فسفات) و نرم‌کننده‌های خاک حاوی عناصر مغذی (Mg، Ca، N، P و S)، ریز مغذی (مانند Fe و Si) و عناصر نادر خاکی هستند که به طور طبیعی از واحدهای زمین‌شناسی محلی تامین می‌شوند (لیو^۲، ۱۹۹۸). در چین، عناصر نادر خاکی همراه با کودهای میکرو، برای بهبود عملکرد و کیفیت گیاهان کشاورزی، در مقیاس وسیع استفاده می‌شوند (گوا^۳ و همکاران، ۱۹۸۸؛ دیاتلوف^۴ و همکاران، ۱۹۹۵). غلظت انباشت این عناصر در خاک و گیاهان بسیار کم است. با این حال، ظرفیت انباشت آن‌ها به عوامل مختلفی مانند گونه‌های گیاهی، شرایط رشد آن‌ها، محتوای عناصر نادر خاکی در خاک یا سنگ بستر بستگی دارد (فو^۵ و همکاران، ۲۰۰۱). به عنوان مثال، مقادیر بالای این عناصر در برنج نشان می‌دهد که این گیاه توانایی تجمع بیشتری نسبت به ذرت دارد. به دنبال استفاده بیش از حد از عناصر نادر خاکی در کشاورزی، این نگرانی وجود دارد که این عناصر ممکن است از طریق جذب گیاه وارد زنجیره غذایی شوند و برای سلامتی انسان مضر باشند.

برخی مطالعات (ردلینگ^۶، ۲۰۰۶) غلظت بسیار کم عناصر نادر خاکی در دانه‌های غلات را تأیید کرده است. بنابراین، غلات و محصولات ساخته شده از آن‌ها مانند آرد گندم بی‌خطر محسوب می‌شوند. توماس^۷ و همکاران (۲۰۱۴) نشان داده‌اند که کشورهایی مانند روسیه و

1. Gwenzi
2. Liu
3. Guo
4. Diatloff
5. Fu
6. Redling
7. Thomas

نیجریه به دلیل فراوانی عناصر نادر خاکی در خاک نگران تهدیدهای زیست محیطی ناشی از افزایش عناصر نادر خاکی هستند. در کشورهایی که کودهای پایه فسفات (استخراج شده از کانسارهای موناژیت) در مقیاس وسیع استفاده می‌شود نیاز به نظارت دقیق دارند.

۶-۲۲- عناصر نادر خاکی در پزشکی

ویژگی‌های منحصر به فرد عناصر نادر خاکی (مانند انتشار، تابش یا مغناطیس) اجازه می‌دهد تا عناصر نادر خاکی در بسیاری از کاربردهای مختلف درمانی و تشخیصی پزشکی استفاده شوند. در حال حاضر چند کاربرد عمده این عناصر در پزشکی وجود دارد اما کاربردهای بیشتری از آن‌ها در مرحله مطالعات آزمایشگاهی هستند. چندین مطالعه فعالیت ضد باکتری و ضد قارچ عناصر نادر خاکی را تأیید کرده‌اند (ژانگ^۱ و همکاران، ۲۰۰۰ الف-ب؛ واکابایاشی^۲ و همکاران، ۲۰۱۶) که با کاربردهای یون‌های مس در درمان‌های مشابه، قابل قیاس هستند. افزون بر آن‌ها، چندین کاربرد دارویی شناخته شده دیگر نیز وجود دارد. به عنوان مثال، Gd در اندازه‌گیری تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) استفاده شده است (راجو^۳ و همکاران، ۲۰۱۰) اگرچه تحقیقات جدید شواهدی از رسوب گادولینیم در بافت‌های عصبی پیدا کرده است که می‌تواند برای بیماران مضر باشد (مک دونالد و همکاران، ۲۰۱۵؛ گولانی^۴ و همکاران، ۲۰۱۷). عناصر نادر خاکی هم‌چنین می‌تواند به عنوان نمادکش استفاده شود زیرا آن‌ها می‌توانند از تشکیل و جوانه‌زنی اسپوره‌های قارچ نیز جلوگیری کنند و تعداد زیادی از ارگانیسم‌ها را تحت تأثیر قرار دهند (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۰). حتی نمونه‌های دارویی نیز وقتی از نظر ناخالصی معدنی تجزیه می‌شوند (توسط ICP-MS)، دارای مقادیر قابل توجهی از عناصر نادر خاکی (La 25 میکروگرم بر گرم، Ce 7 میکروگرم بر گرم، 8 Gd میکروگرم بر گرم) هستند (بالارم، ۲۰۱۶ ب). پیامدهای حضور طیف گسترده غلظت این عناصر در داروها، در زمان حاضر چندان مشخص نیست. البته مشهود است که عناصر نادر خاکی باعث بیماری و مسمومیت شغلی ساکنان محلی در مناطق معدنی، آلودگی آب و تخریب زمین‌های کشاورزی و غیره می‌شود. متقابلاً، مجموعه‌ای از شواهد اثرات آنتی‌اکسیدانی این عناصر در درمان بسیاری از بیماری‌ها نشان داده شده است (ریم، ۲۰۱۶). اخیراً خواص پزشکی و بیولوژیکی عناصر نادر خاکی توسط پانیچف^۵ (۲۰۱۵) بررسی شده است. کاربردهای جدید پزشکی این عناصر به سرعت در حال افزایش هستند و پیشرفت‌های جدیدی مانند فناوری نانو ممکن است برای استفاده بیشتر آن‌ها در پزشکی به کار گرفته شود.

1. Zhang
2. Wakabayashi
3. Raju
4. Gulani
5. Panichev

پروہشکادہ علوم زمین

فصل هفتم

پایداری منابع، تقاضا و بازیافت

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

۷-۱- مقدمه

به دلیل مشکلات زیست محیطی، منابع محدود عناصر نادر خاکی، تقاضای رو به افزایش، و هزینه های زیاد تولید، پژوهشگران مطالعات گسترده‌ای را برای تأمین عناصر نادر خاکی در دست مطالعه دارند که می‌توان آن‌ها را در دو گروه (۱) یافتن مواد جایگزین و کاهش تقاضا و (۲) بازیافت عناصر نادر خاکی دسته‌بندی نمود. در این فصل ابتدا، در مورد میزان عرضه و تقاضا عناصر نادر خاکی و سناریوهای آینده بحث خواهیم نمود. سپس به تفصیل در مورد بازیافت عناصر نادر خاکی، منابع و روشهای مختلف آن ارائه خواهد شد.

۷-۲- عرضه و تقاضا

تقاضای زیاد عناصر نادر خاکی در فناوری‌های نوین، به ویژه در بخش‌های نظامی، انرژی پاک و صنایع الکترونیک مصرفی، اهمیت آنها را در جهان دوجندان نموده است. به تازگی، توجه به این عناصر در صنعت، به دلیل قابلیت اطمینان در عرضه آن‌ها نیز افزایش یافته است (جاکوبی و جیانگ^۱، ۲۰۱۰؛ لمر^۲، ۲۰۱۱). چین از اوایل دهه ۱۹۸۰ وارد بازار عناصر نادر خاکی شد و اولین بازار آنها را دهه ۱۹۹۰ بنیان گذاری نمود. این کشور پهنای با ارائه ارزان قیمت عناصر نادر خاکی در مقایسه با محصولات معدن پس مانتن ایالات متحده آمریکا، محیط رقابتی سختی را برای سایر تولیدکنندگان ایجاد نموده است. به علاوه، چین عمده‌ترین مصرف‌کننده محصولات الکترونیکی برای بازارهای داخلی و صادراتی است. با مراجعه به جدول ۷-۱ در خواهید یافت که آهنرباهای دائمی، آلیاژهای فلزی و کاتالیستها، صنایع اصلی دارای تقاضای بالای عناصر نادر خاکی هستند (واتانابه^۳، ۲۰۱۰). احتمال افزایش تقاضای آهنربای دائمی به دلیل (آلونسو^۴ و همکاران، ۲۰۱۲) کاربرد گسترده آن در فناوری‌های پاک و صنایع پیشرفته مانند موتور، دیسک سخت، بلندگو، انواع سنسور، ژنراتور، نیروگاه بادی، خودروهای هیبریدی، یخچال و غیره وجود دارد (کنستانتینیدس^۵، ۲۰۱۲). از سوی دیگر، آلونسو و همکاران (۲۰۱۲) اظهار داشتند که از آنجا که وسایل نقلیه الکتریکی و توربین‌های بادی به فناوری آهنرباهای نادر خاکی وابسته‌اند، تقاضا برای دیسپرسیم (Dy) ممکن است تا بیش از ۷۰۰ و برای عنصر نئودیمیم (Nd) تا بیش از ۲۶۰۰ درصد، در ۲۵ سال آینده افزایش یابد.

1. Jacoby and Jiang
2. Lemer
3. Watanabe
4. Alonso
5. Constantinides

۱۸۶/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

عناصر اصلی برای صنایع آهنربای دائمی شامل مواد افزودنی نئودیمیم، پرازودیمیم، ساماریم، دیسپرسیم و ترییم هستند (هچ، ۲۰۱۲). دیسپرسیم به دلیل توان حفظ خاصیت مغناطیسی در دمای بالا، یک عنصر مهم در ساخت آهنرباهای دائمی نئودیمیم دار به شمار می‌آید و ممکن است در فناوری سبز مانند توربین‌های بادی و وسایل نقلیه الکتریکی به طور گسترده تری استفاده شود (موس^۱ و همکاران، ۲۰۱۳). افزون بر آن، نئودیمیم نیز دارای توانایی ویژه‌ای برای تثبیت خاصیت مغناطیسی حتی در دمای بالا است. اشپیگل^۲ آنالاین گزارش داده است که میدان‌های الکترومغناطیسی موجود در عنصر نئودیمیم ۲۵ برابر قوی‌تر از هیدروکسیدهای آهن (فریت) معمولی است. برای مثال، یک ماشین مرسدس S 400 هیبریدی حدود ۰/۵ کیلوگرم عنصر نئودیمیم دارد (الکساندر و ویلند^۳، ۲۰۱۵). با این حال، برای تولید برق، توربین بادی تقریباً به ۲۰۰ کیلوگرم Nd نیاز دارند (الکساندر و ویلند^۳، ۲۰۱۵). برخی از پژوهشگران گزارش کرده‌اند که برای تولید یک توربین بادی با توان ۳/۵ مگاوات به ۶۰۰ کیلوگرم عناصر نادر خاکی (یا به طور میانگین حدود ۱۷۱ کیلوگرم برای هر مگاوات) نیاز خواهیم داشت (والینگتون^۴ و همکاران، ۲۰۱۳).

جدول ۷-۱- تقاضای جهانی عناصر نادر خاکی در سال ۲۰۱۶ (برحسب تن ± 20 TREEO).

درصد کلی	کل	سایر	ژاپن و آسیای جنوب شرق	ایالت متحده آمریکا	چین	استفاده نهایی
22.5	3.6K	1.5K	4.5K	2K	28K	آهن ربا دائمی (PM)
19	3K	2K	3K	2K	23K	آلیاژ فلزی (MA)
16	2.5K	1.5K	2.5K	5.5K	15.5K	کاتالیزور (Ct)
11	1.8K	1K	2K	2K	13K	پودرهای صیقلی (PP)
8	1.2K	750	2K	750	8.5K	P
6	1K	1K	1K	1K	7K	شیشه (GA)
6	1K	1.25K	2.5K	2250	4K	سرامیک (Cm)
12	1.9K	2K	4K	8K	5K	سایر
-	160K	11K	21.5K	23.5K	10.4K	کل
-	100%	7%	13%	15%	65%	سهم بازار

1. Moss
2. Spiegel
3. Alexander and Wieland
4. Wallington

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۱۸۷

استخراج باستانزیت تا ۹۰ درصد از REO جهان را تامین خواهد نمود که در چین و پس مانتین کالیفرنیا (ایالات متحده آمریکا) یافت می‌شود. ذخایر مونازیت دومین ذخایر عناصر نادر خاکی بزرگ در جهان هستند که در استرالیا، آفریقای جنوبی، چین، برزیل، مالزی، هند و روسیه وجود دارد. به نظر می‌رسد چین با ذخایر فراوان خود همچنان بر عرضه جهانی مواد معدنی عناصر نادر خاکی تسلط خواهد داشت. آمارهای جدید نشان می‌دهد که این کشور با ۵۵،۰۰۰،۰۰۰ تن ذخیره و ۱۰۵،۰۰۰ تن (در سال ۲۰۱۵) تولید عناصر نادر خاکی، همچنان سرآمد بازار جهانی این عناصر ارزشمند باشد. قابل ذکر است که ده معدن فعال در چین برای تولید عناصر نادر خاکی وجود دارد که شامل مغولستان داخلی، شاندونگ، سیچوان، ژجیانگ، جیانگشی، هونان، فوجیان، یوننان، گوانگشی و گواندونگ هستند (باکرت ۱ و همکاران، ۲۰۱۵). معدن بایان ابو چین، بزرگترین ذخیره عناصر نادر خاکی جهان است که توانایی تولید حدود ۹۰ درصد REO را دارد. دانشمندان در بایان ابو (مغولستان داخلی) تحقیقات خود را در سال ۱۹۲۷ و تولید خود را در سال ۱۹۵۷ آغاز کردند. این کانسار غنی از کانی‌های مونازیت و باستانزیت حاوی LREEs است (باکرت و همکاران، ۲۰۱۵). افزون بر آن، سیچوان و شاندونگ از باستانزیت، عناصر نادر خاکی سبک تولید می‌کنند. همچنین چندین کانسار در جنوب چین با ذخیره ۸۰ درصد HREEs به صورت کانی‌های جذب یونی وجود دارد (وولکان^۲، ۲۰۰۸). انجمن صنعت عناصر نادر خاکی چین پیش بینی کرده که مصرف REO در این کشور از ۹۸،۰۰۰ تن در سال ۲۰۱۵ به ۱۴۹،۰۰۰ تن در سال ۲۰۲۰ افزایش خواهد یافت. که به دلیل مصرف گسترده آنها در صنایع آهن رباهای دائمی، ساینده ها و کاتالیستها می‌باشد. سهم مصرف عناصر نادر خاکی در هر کدام از صنایع یادشده به ترتیب ۳۵، ۱۸ و ۱۵ درصد تخمین زده می‌شود. دومین کانسار بزرگ عناصر نادر خاکی کانسار پس مانتین در نزدیکی مرز جنوبی کالیفرنیا، است. استخراج این کانسار در سال ۱۹۵۲ آغاز شد اما به دلیل وجود چالشهای زیست محیطی و محصولات ارزان قیمت چین در سال ۲۰۰۲ بسته شد (کاستر، ۲۰۰۸). با این حال، معدن پس مانتین در سال ۲۰۱۲ فعالیت خود را دوباره آغاز و در سال ۲۰۱۵ حدود ۴۱۰۰ تن مواد معدنی تولید نمود (سازمان زمین شناسی ایالت متحده، ۲۰۱۶).

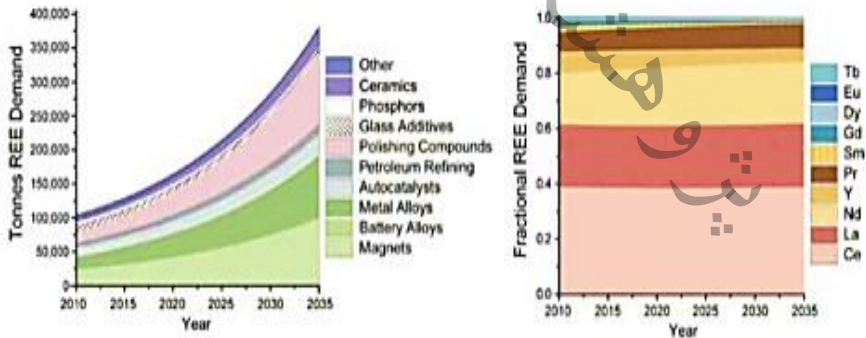
یکی دیگر از معادن بزرگ و فعال عناصر نادر خاکی، در شبه جزیره کولا در لوفوزیرو^۳ روسیه قرار دارد که سالانه حدود ۶۵۰۰ تن لوپاریت حاوی اکسیدهای عناصر نادر خاکی تولید می‌کند. با این وجود، طبق گزارش سازمان زمین شناسی ایالات متحده، روسیه تولید عناصر نادر خاکی خود را تا ۲۶۰۰ تن در سال کاهش داده است. اگرچه در این کشور پهناور بیش از ده ذخیره عناصر

1. Buchert
2. Vulcan
3. Lovozero

نادر خاکی کشف شده است، اما تنها سه کانسار شامل کوتسای^۱ در قرقیزیا^۲ (گروه ایتیریم)، ملووی^۳، شبه جزیره منگیشلاک^۴ در قزاقستان (گروه ایتیریم) و لوفوزیروسکوئه^۵، در جزیره کولا^۶ (گروه سریم) مورد بهره برداری قرار گرفته است (ورساچین و همکاران، ۲۰۰۶).

۷-۳- سناریوهای تقاضا در آینده

به باور آلونسو^۷ و همکاران (۲۰۱۲) تنها ۱۰ عنصر (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy و Y) از هفده عنصر نادر خاکی در بازار مهم هستند، که در نمودارهای شکل ۷-۱ میزان عرضه و تقاضا آنها ارائه شده است. پژوهشگران یادشده با تحلیل داده ها پنج سناریو (A, B, C, D, E) احتمالی برای دسترسی عناصر نادر خاکی، در آینده ارائه کرده اند. سناریوهای A و B از تجزیه و تحلیل داده های بازار (برای مثال: کاربرد رو به افزایش آهنربای دائمی و ترکیبات سیقل دهنده)؛ سناریو C بر اساس ارزیابی متخصصان صنعت برای تقاضای عناصر نادر خاکی؛ و سناریوهای D و E برای دو کاربرد عمده این عناصر در تولید توربین های بادی و خودروهای الکتریکی برای تخمین میزان تقاضا این عناصر ارزشمند در آینده استفاده کرده اند (آلونسو و همکاران، ۲۰۱۲). نمودار سمت راست (شکل ۷-۱: یکی از نمونه های سناریو B) برای میزان تقاضای عناصر نادر خاکی در سال های ۲۰۱۰ تا ۲۰۳۵ را نشان میدهد. طبق سناریوی B، نرخ کلی رشد تقاضا در سال های ۲۰۱۰ تا ۲۰۳۵، ۵٫۳ درصد درصد است؛ در حالی که سناریوی A و C توسط که متخصصان این صنایع تهیه شده، رشد سالانه تقاضا، به ترتیب ۳/۶ و ۸/۶ درصد ارزیابی شده است.



شکل ۷-۱- تقاضای REE: کل (چپ) و سهم بازار REE مجزا (راست).

1. Kutessai
2. Kirghizia
3. Melovoye
4. Mangyshlak
5. Lovozerskoye
6. Kola
7. Alonso

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۱۸۹

طبق گزارش پژوهشگران مختلف، در جهان ۳۴ کشور دارای ذخایر عناصر نادر خاکی هستند که فقط شش کشور چین، روسیه و استونی، ایالات متحده آمریکا، هندوستان، مالزی و برزیل در حال تولید هستند (چنگویدن و کینگنورتف، ۲۰۱۰). افزون بر آنها، به زودی ۲۵ ذخیره معدنی نیز به چرخه تولید اضافه خواهند شد (کینگنورتف، ۲۰۱۲؛ واتانابه، ۲۰۱۰). نکته قابل توجه این است که هشت تولیدکننده خارج از چین دارای هفت پروژه در دست بررسی و ۹ پروژه در حال اکتشاف هستند. همچنین، سه پروژه سرمایه گذاری مشترک دیگر از ژاپن در ویتنام، هند و قزاقستان نیز جزو تولیدکنندگان خارج از چین در آینده فعال خواهند شد (چنگویدن و کینگنورتف، ۲۰۱۰). کارخانه تغلیظ عناصر نادر خاکی پیشرفته لیناس (ال ای ام پی)^۱ نیز از سال ۲۰۱۲ تولید خود را در معادن گبنگ^۲ و پانانگ^۳ آغاز کرده است. این کانسار در کوه ولد استرالیای غربی است و یکی از غنی ترین کانسارهای شناخته شده جهان را در اختیار دارد. بزرگ ترین تولیدکننده این عناصر در اروپا سیملت^۴ (جمهوری استونی) می باشد. شایان ذکر است که در صورت اجرای همه پروژه های خارج از چین، تأمین کنندگان غیر چینی حدود ۳۶ درصد بازار عناصر نادر خاکی را به دست خواهند گرفت.

افزون بر آنها، ۶ کشور دیگر اروپایی (از جمله گرینلند، انگلستان، روسیه، استونی و...) دارای ذخایر عناصر نادر خاکی هستند. اگرچه ذخایر عناصر نادر خاکی زیادی در استرالیا وجود دارد، اما به دلیل مسائل زیست محیطی هنوز قادر به توسعه آنها نشده اند (چنگویدن و کینگنورتف، ۲۰۱۰). در کانادا، چندین کانسار HREEs شناسایی شد که به دلیل هزینه بالای تولید در مقایسه با LREE، فقط در مقیاس آزمایشگاهی توسعه یافته اند. برزیل در آمریکای جنوبی که تولید خود را از سال ۱۸۸۴ آغاز کرده است و به عنوان قدیمی ترین کشور تولیدکننده عناصر نادر خاکی شناخته می شود، همچنان در تولید این مواد ارزشمند فعال است. افزون بر آنها، کانسارهای ۱۰ کشور از آفریقای جنوبی با سرمایه گذاری مشترک شرکت کانادایی گری ات وسترن گروپ^۵ فعالیت خود را آغاز نموده اند. این شرکت دارای کارخانه های فرآوری عناصر نادر خاکی در آفریقای جنوبی است.

۷-۴- مواد جایگزین و کاهش تقاضا

اخیراً مطالعات زیادی جهت کاهش میزان استفاده از عناصر نادر خاکی و یافتن مواد جایگزین این عناصر با زیان کمتر آغاز شده است. ماچیدا^۶ و همکاران (۲۰۱۷) اتوکاتالیست

1. Lynas (LAMP)
2. Gebeng
3. Pahang
4. Silmet
5. GREEat Western Group
6. Machida

جدیدی را طراحی کرده‌اند که میزان Ce استفاده شده را به اندازه ۳۰ درصد نسبت به انواع مرجع کاهش می‌دهد. اکسید سریم پیوند یافته، $CeO_2 / MnFeOy$ ، دارای قابلیت آزاد سازی سریع و ذخیره سازی زیاد اکسیژن است و توان بالایی در تبدیل CO ، NOx و هیدروکربن کل به مواد کم ضرر را دارد. هیتاچی^۱ در حال کار بر روی آهنربائی است که با استفاده از آلیاژهای مس، استفاده از عناصر نادر خاکی را به حداقل برساند. وزارت انرژی ایالات متحده پروژه‌های زیادی را برای جستجوی جایگزین‌های این عناصر و ایجاد دستگاه های بدون عناصر نادر خاکی تأمین می‌کند. تویوتا^۲ در حال توسعه وسایل نقلیه هیبریدی آینده بدون عناصر نادر خاکی است. برخی پژوهشگران در حال تلاش برای تولید " آهنربا فوق العاده قوی" با لایه بندی آهن و نیکل یا تتراتانتیت^۳ مصنوعی (آلیاژ آهن و نیکل مغناطیسی نادر که فقط در شهاب سنگ‌ها یافت می‌شود) هستند تا آن را جایگزین آهنربای نئودیمیم دار نمایند. لامپ‌های فلورسنت و LED ها به فسفروس‌های ساخته شده از Tb، Eu و Yb وابسته هستند و تلاش می‌شود انواع LED های آلی (OLED) و چراغ‌های رشته‌ای هالوژن فاقد عناصر نادر خاکی به عنوان جایگزین برای روشنایی استفاده شوند. همان‌طور که بازارها به سمت این گزینه‌ها می‌روند، تقاضا برای این عناصر می‌تواند کاهش یابد. هم‌چنین مطالعات برای تولید مواد مغناطیسی ارزان‌تر برای اتومبیل‌ها و توربین‌های بادی در حال انجام است (پاتاک^۴ و همکاران، ۲۰۱۵؛ پاول و همکاران، ۲۰۱۷). بسیاری از شرکت‌های الکترونیکی چند ملیتی پیشرو (مانند سامسونگ) به شدت در حال کار بر روی جایگزین عناصر نادر خاکی در برنامه‌های خود هستند. از طرف دیگر، برخی از مهندسان جایگزینی عناصر نادر خاکی، که اجازه کوچک سازی اجزای سازنده دستگاه‌های با فناوری بالا که سیگنال‌های الکتریکی را به حرکت، صدا، تصویر و نور تبدیل می‌کنند در آینده نزدیک بسیار دشوار می‌دانند.

۷-۵- باز یافت

در این بخش، نیاز به باز یافت عناصر نادر خاکی مورد بحث قرار گرفته است. این عناصر از مواد یا منابع ویژه‌ای مانند آهنرباهای دائمی، لامپ‌های فسفروس، نمایشگرهای سی آر تی و تخت، دستگاه‌ها یا ابزار صیقل دادن، باتری‌ها و تفاله یا مواد زائد عمده (مانند گل قرمز)، مواد زائد از فرایند بایر و فسفوژیپس (محصول فرعی از تولید اسید فسفریک) بازیابی

1. Hitachi
2. Toyota
3. tetrataenite
4. Pathak

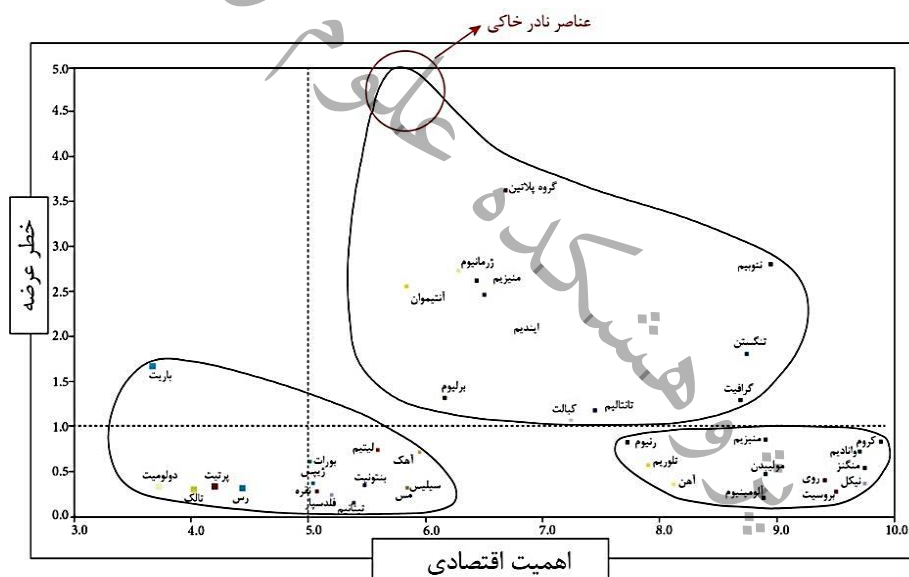
فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۱۹۱

می‌شوند. از آن جا که هنوز بازیابی عناصر نادر خاکی تا حد زیادی انجام نشده است، در مورد جنبه‌های مثبت و منفی آن سوالات زیادی مطرح است. چالش اصلی بازیافت عناصر نادر خاکی معمولاً وجود آلاینده‌ها در مواد اولیه است (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳؛ تامیس و کاین، ۲۰۱۵). به عنوان مثال، زباله‌های الکترونیکی دارای ترکیب پیچیده با آلاینده‌های متعدد هستند؛ آهن‌رباهای دائمی رایج شامل ۷۲ درصد وزنی آهن می‌باشند، که در بسیاری از فرآیندهای بازیابی نمی‌توانند به عنوان یک محصول قابل فروش، بازیافت شوند (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). در بسیاری از موارد به یک پیش تصفیه گسترده برای استخراج تفریقی نیاز است که این عناصر را بتوان به طور موثر بازیابی کرد (شولر و همکاران، ۲۰۱۱). چالش‌های دیگر، کمبود جمع‌آوری زباله، مشکلات فنی مانند جدا کردن آهن‌رباهای نئودیمیم از موادی که حاوی آن‌ها هستند و کمبود انگیزه مانند مقررات یا سطح قیمتی که به اندازه کافی بالا و پایدار نیست (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳؛ شولر و همکاران، ۲۰۱۱). مشکل دیگر این است که کالاهایی که بسیار استفاده می‌شوند و حاوی عناصر نادر خاکی هستند؛ به کشورهای در حال توسعه صادر می‌شوند که باعث کاهش مواد اولیه در دسترس، برای کشورهایی که زیرساخت‌های لازم برای بازیابی دارند، می‌شود (شولر و همکاران، ۲۰۱۱). بیشتر روش‌های پیشنهادی برای بازیافت، به مقدار زیادی انرژی و مواد شیمیایی نیاز دارند. آن‌ها اغلب نیاز به استفاده از مواد شیمیایی خطرناک مانند اسیدهای قوی، NaOH و HF هستند که اغلب نمی‌توانند از این فرآیند، بازیابی شده و در عوض به عنوان زباله‌های شیمیایی یا آلاینده در می‌آیند (تامیس و کاین، ۲۰۱۵).

با تمرکز بر بازیافت عناصر نادر خاکی با تقاضای بالا، اختلاف بین عرضه و تقاضای آن‌ها، کاهش می‌یابد. در زمان حاضر، عناصری مانند Dy کمیاب هستند در حالی که ذخایر بزرگی از سایر عناصر نادر خاکی وجود دارد که تقاضای کمتری دارند (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). بازیابی عناصر نادر خاکی در تفاله‌های زائد صنعتی که ذخیره یا دفن شده‌اند (مانند گل سرخ حاصل از تولید آلومینیوم)، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. مثال دیگر، ذخایر بزرگ آپاتیت حاوی فسفات، عناصر نادر خاکی و مگنتیت در سوئد است، که شرکت لکاب با همکاری دانشگاه LTU سوئد، به دنبال فرآیند مناسب برای بازیابی احتمالی آنها در آینده هستند (مگنوسان، ۲۰۱۱). یک مورد خاص دیگر، Gd موجود در مواد تصویربرداری MRI است، که پس از خروج از بدن، باعث آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. برای حفاظت از محیط زیست، استفاده از یک فرآیند بازیابی، می‌تواند بسیار جذاب باشد (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). به باور کیفل و همکاران (۲۰۱۳) در دراز مدت (۳۰ تا ۳۰۰

۱۹۲ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

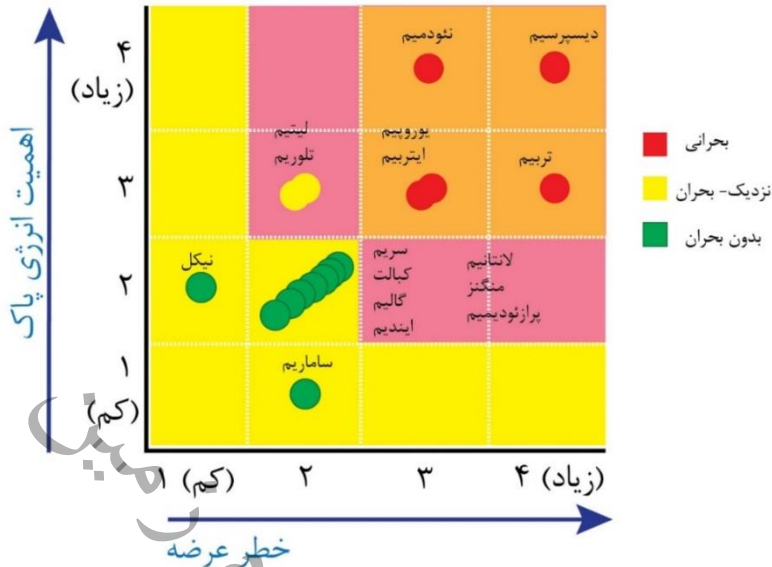
سال)، با افزایش بازیابی عناصر نادر خاکی از مواد زائد، می‌توان ذخایر آنها را حفظ نمود. در سال ۲۰۱۰، اتحادیه اروپا گزارش "مواد اولیه بحرانی برای اتحادیه اروپا" را منتشر کرد، که نشان می‌داد عناصر نادر خاکی دارای بیشترین خطر عرضه، از میان همه مواد اولیه هستند، در حالی که اهمیت اقتصادی آن‌ها متوسط است (اتحادیه اروپا، ۲۰۱۰) (شکل ۷-۲). وزارت انرژی ایالات متحده^۳ (DOE) نیز در سال ۲۰۱۱ اعلام کرد که پنج عنصر نادر خاکی نئودیمیم، یورویم، تریتم، دیسپروسیم و ایتریم برای اهداف انرژی پاک بسیار مهم هستند. آن‌ها در این گزارش برخی تفاوت‌ها در کوتاه مدت (از ۲۰۱۱-۲۰۱۵) و میان مدت (از ۲۰۱۵-۲۰۲۵) را نشان دادند (شکل ۷-۳). طبق این گزارش، حتی اگر چین مالیات بر صادرات این عناصر را حذف کند، صادرات آن به ویژه در مورد عناصر نادر خاکی سنگین برای اقتصاد غرب بسیار بحرانی و مهم است، زیرا چین تقریباً انحصار تولید این فلزات را در اختیار دارد.



شکل ۷-۲ نمودار ریسک ذخایر^۴ در برابر اهمیت اقتصادی. عناصر نادر خاکی در دایره قرمز بالای نمودار قرار دارند (برگرفته همراه با اصلاحات از اتحادیه اروپا، ۲۰۱۰).

1. Critical Raw Materials for the EU
2. European Union
3. US Department of Energy
4. Supply risk

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۱۹۳



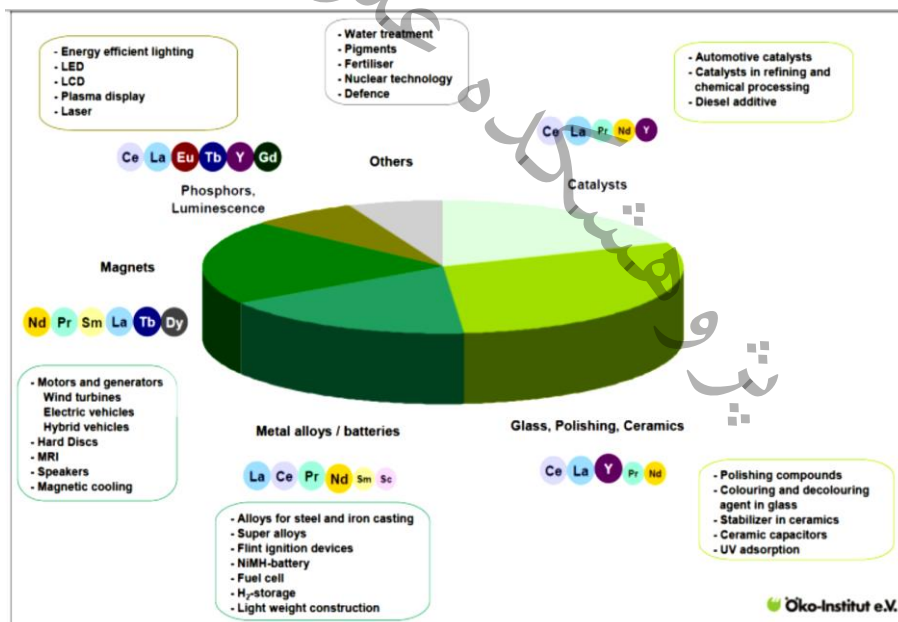
شکل ۷-۳- ماتریس بحرانی عناصر در میان مدت (۲۰۲۵-۲۰۱۵)، (برگرفته از گزارش وزارت انرژی ایالات متحده). بر اساس این نمودار بحرانی‌ترین حالت برای پنج عنصر نادر خاکی Y، Nd، Eu، Tb و Dy و عدم وجود بحران برای عناصر Pr، Sm، Ce خواهد بود (وزارت انرژی ایالات متحده، ۲۰۱۱).

۶-۷- منابعی برای بازیافت

با توجه به مقادیر فراوان مواد زائد حاوی فلزات حیاتی، می‌توان موارد زیر را به عنوان منابعی برای بازیافت برشمرد (بینمانز و همکاران، ۲۰۱۵):

- بازیافت مستقیم قراضه‌ها و براده‌های فلزی که در طول تولید محصولات نهایی (به عنوان مثال آهن‌باهای (NdFeB) فلزی شکل می‌گیرد).
 - مواد تبدیلی شامل محصولات کمپلکس یا چند ماده‌ای و محصولات حاوی فلز (به عنوان مثال وسایل نقلیه الکتریکی ترکیبی).
 - استخراج زباله‌های قدیمی و جامد شهری.
 - بازیابی فلزات نادر خاکی از پسماند فرآیندهای صنعتی تولید فلز اولیه و ثانویه.
 - بازیابی فلزات نادر خاکی از مناطق دفن پسماند فرآیندهای صنعتی.
- در زمان حاضر، بیشترین توجه به بازیافت مستقیم پسماندهای صنعتی و شهری و بازیافت عناصر نادر خاکی در پایان عمر محصولات حاوی آن‌ها متمرکز شده است (بینمانز و همکاران، ۲۰۱۵).

در شکل ۷-۴ نمای کلی از کاربردهای جهانی عناصر نادر خاکی مختلف ارائه شده است. جالبترین محصولات نهایی برای بازیافت عناصر نادر خاکی (سنگین)، آهنرباهای دائمی، لامپهای فسفری، نمایشگرهای سی آر تی^۱ و صفحه تخت فسفری، و باتریهای قابل شارژ (باتریهای هیدرید فلزی نیکل) هستند. بخشهای دفن زباله قدیمی و تولید مداوم پسماند فرآیندهای صنعتی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. هر چند این منابع از عناصر نادر خاکی، به نسبت فقیر هستند، اما با توجه به حجم عظیم آنها، مقدار عناصر نادر خاکی قابل بازیابی آنها زیاد است. بنابراین به نظر می رسد آنها منبع مستقلی از عناصر نادر خاکی برای آینده باشند (بینمانز و همکاران، ۲۰۱۵). پوشر^۲ و همکاران (۲۰۱۴) فرآیندهای بازیافت عناصر نادر خاکی از پودرهای صیقل دهنده را توضیح می دهد که فرآیند بازیابی پیچیده و گران قیمتی دارند و احتمالاً فقط در زمانی مقرون به صرفه خواهند بود که قیمت عناصر نادر خاکی مورد استفاده در این مواد (بیشتر لاتانیوم و سریوم) به نسبت بالا باشد. در نهایت حجم زیادی از مواد زائد مانند "گل قرمز"، پسماندهای تولید آلومینیم و فوسفورپیس (پسماند تولید فسفر) قابل بازیابی در جهان وجود دارد.



شکل ۷-۴- کاربردهای جهانی عناصر نادر خاکی (شولر و همکاران، ۲۰۱۱).

1. cathode ray tube (CRT)
2. Poscher

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۱۹۵

در جدول ۷-۱ درصد استفاده عناصر نادر خاکی در صنایع مختلف آورده شده است که با در نظر گرفتن میزان مصرف، نشانگر تشکیل کوه‌های زباله الکترونیکی غنی از این عناصر در سراسر جهان است، اما اگر این زباله‌ها به یک منبع با ارزش تبدیل شوند، از سلامت انسان و منابع عناصر ارزشمند به طور فزاینده‌ای محافظت می‌شود. از این رو، بسیاری از کشورها (مانند اتحادیه اروپا، چین و هند) به ارزش بازیافت زباله‌های الکترونیکی، عمدتاً قطعات الکترونیکی اسقاط شده پی برده‌اند. امروزه دانشمندان بر این باورند که برای تأمین REE دو گزینه (۱) استخراج از منابع اولیه (معادن قدیمی یا کانسار جدید، رسوبات بستر اقیانوس، خاکستر زغال سنگ، و غیره) و (۲) بازیافت از منابع ثانویه (زباله های الکترونیکی و صنعتی) پیش روی انسان قرار دارد. هر ساله ۵۰ میلیون تن زباله الکترونیکی دفع می‌شود، که از نظر تئوری می‌تواند بخش قابل توجهی از تقاضای این عناصر را پوشش دهد. با این حال، فقط ۱۲/۵ درصد از آنها بازیافت می‌شود.

زباله‌های الکترونیکی حاوی مقدار قابل توجهی از عناصر نادر خاکی و سایر فلزات گرانبها مانند Au, Ag, Pt, Pd و Rh هستند که در ارزیابی‌های جدید بازیابی آنها یک گزینه امیدوارکننده برای فرایندهای تولید معرفی می‌شود (اسپرچر^۱ و همکاران، ۲۰۱۴). با این حال، بازیافت عناصر نادر خاکی آسان نیست و چالش‌ها در سطوح مختلف وجود دارد. اول از همه، این عناصر به مقدار کم در قطعات الکترونیکی کوچک مانند تلفن‌های همراه وجود دارند. در بعضی از مواد مانند صفحه‌های لمسی، این فلزات به طور مساوی توزیع می‌شوند و استخراج آن بسیار دشوار است. صرف نظر از کاربرد نهایی، این عناصر به دلیل بازدهی پایین و هزینه بالا در مقادیر زیاد بازیافت نمی‌شود، اما اگر بازیافت به یک امر اجباری تبدیل شود یا قیمت‌های آن‌ها به طور فوق‌العاده‌ای بالا روند، بازیافت توجیه اقتصادی خواهد داشت. به منظور کاهش افزایش بازدهی بازیافت در آینده، چندین مطالعه در سطح جهان برای بازیابی کم‌هزینه عناصر نادر خاکی از زباله‌های الکترونیکی در حال انجام است (بوگارت^۲ و همکاران، ۲۰۱۵، ۲۰۱۶؛ فانگ^۳ و همکاران، ۲۰۱۷؛ نگوین^۴ و همکاران، ۲۰۱۷). این مطالعات شامل رویکردهای خودکار برای تجزیه قراضه‌های الکترونیکی و هم‌چنین رویکردهای شیمی برای استخراج عناصر نادر خاکی از آن‌ها است. به تازگی، شرکت اپل یک ربات برای از خرد کردن آیفون راه‌اندازی کرده است که می‌تواند تا ۲۰۰ دستگاه در ساعت را تکه تکه نماید. تجزیه ۱۰۰۰۰۰ دستگاه گوشی آیفون، توانایی تولید ۱۹۰۰ کیلوگرم آلومینیوم، ۷۷۰ کیلوگرم کبالت، ۷۱۰ کیلوگرم مس، ۹۳ کیلوگرم تنگستن، ۴۲ کیلوگرم قلع، ۱۱ کیلوگرم عناصر نادر خاکی، ۷/۵ کیلوگرم نقره، ۱٫۸ کیلوگرم

1. Sprecher
2. Bogart
3. Fang
4. Nguyen

تانтал، ۰/۹۷ کیلوگرم طلا و ۰/۱ کیلوگرم پالادیم را دارد. این شرکت تعهد خود در سال ۲۰۱۷ را مبنی بر استفاده از مواد بازیافتی در زنجیره تأمین خود تمدید کرده است.

جداسازی عناصر نادر خاکی یک چالش بزرگ و مانع اصلی بازیافت گسترده احتمالی است که در زمان حاضر، فقط با سرعت ۱ درصد انجام می‌شود. رفتار مشابه شیمیایی، جداسازی و تخلیص آنها به صورت مجزا را دشوار می‌نماید. برای توسعه سایر منابع عناصر نادر خاکی و کاهش اثرات زیست محیطی، نیاز کاملاً مشخصی به فناوری‌های جداسازی جدید وجود دارد که به طور جدی هزینه بازیافت آنها در مقیاس صنعتی کاهش دهد. در این زمینه، فانگ و همکاران (۲۰۱۷) یک فناوری ساده، سریع و کم هزینه برای کمک به بازیافت ترکیب‌های عناصر این گروه را ابداع کرده‌اند. گروه شلتر^۱ ترکیبات آلی جدیدی ("لیگاند"^۲) به نام تریس^۳ (ترت بوتیل هیدروکسی لامینو^۴) بنزیلامین^۵ ($H_3Tri-NO_x$) برای جداسازی ایجاد کرده است. فرضیه اصلی کار این است که این ترکیبات آلی مناسب می‌توانند جداسازی‌های ساده و موثری را برای ترکیب‌های عناصر نادر خاکی، بر اساس تفاوت‌های حلالیت کمپلکس‌های آنها فراهم کنند. پیش‌بینی می‌شود روشی که توسط شلتر و تیم وی ابداع کرده‌اند، بازدهی فرآیند بازیابی عناصر نادر خاکی به طور قابل توجهی ارتقاء خواهد یافت. با افزودن عناصر نادر خاکی بازیافتی به زنجیره تأمین، از میزان دفن ضایعات و فعالیت استخراج مواد معدنی آنها کاسته خواهد شد. انستیتوی مواد بحرانی وزارت انرژی ایالات متحده (CMI)^۶ روشی را برای استفاده از باکتری‌ها، برای تولید اسید و جداسازی عناصر نادر خاکی از قطعات الکترونیکی خرد شده، ارائه کرده‌اند. در این روش، باکتری‌های گلوکونوباکتر مواد قندی را مصرف و اسید تولید می‌کنند. روشی که سازگار با محیط‌زیست و بدون اثرات نامطلوب است. شرکت کانادایی اربیت آلومینی^۷ یک سری فرایندها را برای بازیافت به ثبت رسانده است، از آن جمله، بازیافت عناصر نادر خاکی از گل قرمز تولید شده در فرآیند بایر برای تولید آلومینیوم است. شرکت بلژیکی کومت تراپمنت^۸ با همکاری دانشگاه لیژ، از یک فرآیند زیست-هیدرومتالورژی توسعه یافته برای بازیابی چندین فلز از قراضه‌های مخلوط و خرد شده فلزی استفاده می‌کنند. در این فرآیند از باکتری‌هایی با عملکرد اصلی بازسازی یون‌های آهن (III) استفاده می‌شود که مانند اکسیدان‌ها، در محلول اسید سولفوریک استفاده شده در فرآیند بازیابی، عمل می‌کنند (کومت تراپمنت، ۲۰۱۲). در زمان حاضر پژوهش‌های بیشتری توسط این افراد در حال انجام است تا

1. Schelter

2. ligand

3. tris

4. tert-butylhydroxylaminato

5. benzylamine

6. U.S. Department of Energy's Critical Materials Institute

7. Orbite Aluminae Inc.

8. Comet Traitements

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۱۹۷

روشهای آزمایشگاهی بازیافت را به فرآیندهای صنعتی و عملیاتی تبدیل کنند. با توجه به مطالعات در حال انجام و پیشرفت‌های انجام شده، به نظر می‌رسد در آینده نزدیک بازیافت عناصر نادر خاکی از نظر اقتصادی و عملیاتی آسانتر از بهره برداری ذخایر معدنی جدید باشد. جدول ۷-۲ پیش‌بینی تقریبی مقادیر بازیافت عناصر نادر خاکی در مواد زائد را نشان می‌دهد.

جدول ۷-۱- درصد استفاده از عناصر نادر خاکی در صنایع مختلف (بینامانس و همکاران، ۲۰۱۳).

کاربرد	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	سایر
آهنرباها			۲۳	۶۹,۴			۲	۰	۵		
آلیاژهای باتری	۵۰	۳۳	۳,۳	۱۰	۳						
متالورژی	۲۶	۵۲	۵,۵	۱۶,۵							
کاتالیزور خودکار	۵	۹۰	۲	۳							
FCC	۹۰	۱۰									
پودرهای صیقلی	۳۲	۶۵	۳,۵								
افزودنی‌های شیشه	۲۴	۶۶	۱	۳					۲	۴	
فسفروسها	۸,۵	۱۱				۴,۹	۱,۸	۵		۶۹	
سرامیک‌ها	۱۷	۱۲	۶	۱۲						۵۳	
سایر	۱۹	۳۹	۴	۱۵	۲		۱				۱۹

*درصدها بر حسب توزیع میزان متوسط مصرف تخمین زده شده بر اساس کارایی هستند؛ توزیع واقعی از یک سازنده به سازنده دیگر، متفاوت است.

جدول ۷-۲- پتانسیل بازیافت جهانی برای عناصر نادر خاکی از آهنرباها، باتری‌های NiMH و لامپهای فسفری.

کاربرد	موجودی REE تخمینی در ۲۰۲۰ (تن)	میانگین طول عمر تخمینی (سال)	قراضه‌های قدیمی REE تخمینی در ۲۰۲۰ (تن)
آهنرباها	۳۰۰۰۰	۱۵	۲۰۰۰۰
فسفرها	۲۵۰۰۰	۶	۴۱۶۷
باتری‌های NiMH	۵۰۰۰۰	۱۰	۵۰۰۰
کل	۳۷۵۰۰۰	-	۲۹۱۶۷

۷-۶-۱ - آهنرباهای دائمی

از بین آهنرباهای دائمی یا همیشگی، بازیافت، بیشتر برای آهنرباهای NdFeB انجام می‌شود، زیرا آهنرباهای دائمی حاوی بیشترین عناصر نادر خاکی هستند. آهنرباهای SmCo در زمان حاضر سهمی کمتر از ۲ درصد بازار را دارند (بینمانز و همکاران، ۲۰۱۳). چرخه عمر آهنرباهای NdFeB به کاربرد آن‌ها بستگی دارد و از حداقل ۲ تا ۳ سال در لوازم الکترونیکی مصرفی تا ۲۰ تا ۳۰ سال در توربین‌های بادی متغیر است (یانگ^۱، ۲۰۱۴). بنابراین، فراوان‌ترین مواد NdFeB در دستگاه‌های الکترونیکی مانند بلندگوها، تلفن‌های همراه و لوح‌های فشرده (HDD) یافت می‌شوند (بینمانز و همکاران، ۲۰۱۳؛ یانگ، ۲۰۱۴). بالغ بر ۸۰ درصد محتوای عناصر نادر خاکی در NdFeB به صورت نئودیمیم و دیسپروسیم قابل بازیافت است (دو و گراedel^۲، ۲۰۱۱).

از این میان، بیشترین حجم مربوط به لوح‌های سخت^۳ است. در سال‌های گذشته، بیش از ۲۰۰ شرکت لوح سخت تولید کرده‌اند. اما امروزه تولید آن‌ها فقط در سه تولیدکننده: وسترن دیجیتال^۴، سیگیت^۵ و توشیبا^۶ متمرکز شده است. از سال ۱۹۷۶، تعداد لوح‌های سختی که سالانه در کشتی‌ها بارگیری شده‌اند در شکل ۷-۵ نشان داده شده است. هم‌اکنون تولید آن‌ها به حدود ۶۰۰ میلیون عدد در سال رسیده است (والتون و ویلیامز، ۲۰۱۱؛ بینمانز و همکاران، ۲۰۱۳). بازیافت آهنربای NdFeB از لوح‌های سخت مصرف شده با جزئیات توسط ابراهامی^۷ و همکاران (۲۰۱۵) شرح داده شده است. آن‌ها دریافته‌اند که در لوح‌های سخت خرد شده، عناصر نادر خاکی در ابعاد کمتر از ۱ میلی‌متر وجود دارند، که ۶۳ درصد از کل پسماند را تشکیل می‌دهند. در فرآیند بازیافت، مخلوطی از تمامی قطعات خردشده با این ابعاد ایجاد و آن‌ها را به عنوان "پسماند جداشده" برچسب‌گذاری می‌کنند. سپس پسماندها با استفاده از 2M H₂SO₄ شسته و عناصر نادر خاکی بازیابی می‌شوند (شبیبه به روشی که توسط لیمن^۸ و پالمر^۹ (۱۹۹۳) برای بازیافت ضایعات آهنربای NdFeB توضیح داده است). به این روش، آن‌ها قادر به بازیابی ۹۸ درصدی Nd از ضایعات هستند. روش پیرومتالورژی با استفاده از سرباره نمک مذاب، دارای موفقیت کمتری بوده است (ابراهامی و همکاران، ۲۰۱۵). شرکت هیتاچی آهنرباهای دائمی را از

-
1. Yang
 2. Du and Graedel
 3. Hard disk drive (HDD)
 4. Western Digital
 5. Seagate
 6. Toshiba
 7. Abrahami
 8. Lyman
 9. Palmer

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۱۹۹

دیسک‌های سخت و کمپرسورها بازیابی می‌کند. در فرآیند بازیابی این شرکت، محصولات به قسمت‌های تشکیل دهنده خود تفکیک و آهن‌ربا با دست جداسازی می‌شود (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). در برخی کشورها، استفاده مجدد از آهن‌رباهای دائمی مورد استفاده در دستگاه ام آر آی پزشکی گزارش شده است (شولر و همکاران، ۲۰۱۱). روش‌های بازیابی سنتی برای عناصر نادر خاکی بر اساس تکنیک‌های هیدرومتالورژی انجام می‌شود و هدف آن‌ها بیشتر به سمت آهن‌رباهای خالص و آلیاژ قراضه از قطعات است. آلیاژها در اسیدهای معدنی قوی حل شده و به صورت انتخابی به صورت سولفات مضاعف، اکزالات یا فلوراید رسوب داده می‌شوند. سپس عناصری مانند بور، مس و نیکل، باید قبل از این که محلول به یک فرآیند جداسازی معمولی عناصر نادر خاکی هدایت شود، از آن جدا شوند. به طور کلی روش‌های قدیمی‌تر بیشتر بر بازیافت آهن‌رباهای SmCo متمرکز شده که در دهه ۱۹۹۰ با فرآیند آسانی قابل بازیافت بوده‌اند، زیرا این آهن‌رباها تنها حاوی یک عنصر نادر خاکی و فاقد آبکاری سطحی هستند (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). روش‌های هیدرو و پیرومتالورژی عموماً مبتنی بر فناوری نوین هستند، هرچند بسیاری از روشهای بازیابی عناصر نادر خاکی به ندرت در خارج از آزمایشگاه‌ها استفاده شده‌اند (تسامیس و کاین^۱، ۲۰۱۵).

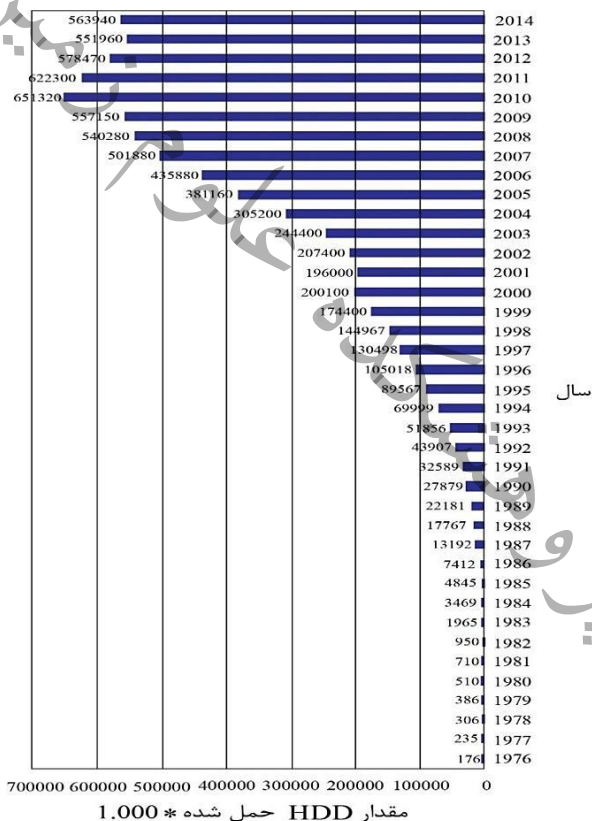
بینمانس و همکاران، (۲۰۱۳) روش زیر را برای بازیافت آلیاژهای SmCo₅ and SmCo₁₇ (Co, Fe, Cu, Zr) توسعه داده‌اند:

۱. آلیاژ در اسید سولفوریک، اسید نیتریک، اسید هیدروکلریک یا اسید پرکلریک حل می‌شود (این که از کدام اسید استفاده می‌شود بستگی دارد به بخش‌های بعدی فرآیند؛ اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک هنگام استفاده از حلال استخراجی، ارجح هستند، در حالی که می‌توان از اسید سولفوریک، هنگامی که رسوب انتخابی رخ می‌دهد، استفاده کرد). عناصر Sm، Co، Fe و Cu حل می‌شوند، اما قابلیت انحلال ندارد و می‌تواند با فیلتراسیون آن را جدا و حذف نمود.

۲. Sm با رسوب انتخابی یا با حلال استخراج می‌شود. الف) رسوب انتخابی: Sm با افزودن اسید اگزالیک به صورت اکزالات رسوب می‌کند (ساماریوم اکزالات دارای حلالیت بسیار کمی در اسیدهای قوی و غیر اکسیدکننده است) یا به عنوان یک سولفات مضاعف همراه با Na با افزودن سولفات سدیم رسوب می‌کند. فلزات انتقالی در محلول باقی می‌مانند. ب) استخراج با حلال: ساماریوم را می‌توان به صورت انتخابی با استفاده از تری-ان-بوتیل فسفات (TBP) یا اسید دی (دو اتیل هگزیل) فسفریک استخراج کرد (D2EHPA).

۲۰۰ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

در دانشگاه بیرمنگام برای بازیافت آهنرباهای عناصر نادر خاکی از لوح های سخت کامپیوتر روش جدیدی در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است. در این روش لوح های سخت به صورت مکانیکی باز و آلیاژ مغناطیسی توسط گاز هیدروژن در فشار اتمسفر، هیدروژنه می شود. در این آلیاژ منبسط شده و به صورت گرانول یا پودر تجزیه می شود. پس از انجام عملیات تکمیلی برای کاهش محتوای نیکل، گرانول یا پودر را می توان برای تولید آهنربای جدید با کیفیتی پایین تر یا به صورت مواد اولیه برای بازیابی این عناصر استفاده کرد (بینامس و همکاران، ۲۰۱۳). در جدول ۷-۳ خلاصه ای از روش های مختلف بازیافت برای آهنرباهای حاوی عناصر نادر خاکی آورده شده است (بینامس و همکاران، ۲۰۱۳).



شکل ۷-۵- تعداد لوح درایوهای سخت که در سال های ۱۹۷۶-۲۰۱۴ به سراسر جهان ارسال شده است (بر گرفته از نیوسلتر، ۲۰۱۵).

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۲۰۱

جدول ۷-۳- بررسی اجمالی روش‌های مختلف بازیافت برای آهن رباهای REE، برگرفته از (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳).

معایب	مزایا	روش
<ul style="list-style-type: none"> تنها برای آهنرباهای بزرگی است که به سهولت در دسترس هستند (توربین‌های بادی، موتورهای الکتریکی بزرگ و ژنراتورهای موجود در وسایل نقلیه هیبریدی و الکتریکی) امروزه در مقادیر زیاد در قراضه‌ها وجود ندارند 	<ul style="list-style-type: none"> اقتصادی‌ترین راه بازیافت (نیاز به انرژی و عدم مصرف مواد شیمیایی) پسماندی در این روش ایجاد نمی‌شود 	<p>استفاده مجدد مستقیم به شکل / فرم کنونی</p>
<ul style="list-style-type: none"> برای استفاده از قراضه‌های مخلوط که حاوی انواع آهنرباهایی با ترکیبات مختلف مناسب نیست برای آهنرباهای اکسید شده کارایی ندارد 	<ul style="list-style-type: none"> مصرف انرژی کمتر نسبت به روش‌های هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی عدم ایجاد پسماند به طور ویژه برای درایوهای لوح سخت مناسب است 	<p>تبدیل دوباره آلیاژ به آهنربا بعد از فرسایش هیدروژنی</p>
<ul style="list-style-type: none"> قبل از به دست آوردن آهنربای جدید، نیاز به مراحل آماده سازی است. مصرف مقادیر زیادی مواد شیمیایی تولید مقادیر زیادی پسماند 	<ul style="list-style-type: none"> بطور کلی برای همه انواع ترکیبات آهنربا کارایی دارند. برای آلیاژهای اکسید شده و نشده قابل استفاده است. مراحل فرایند در آن مشابه با استخراج عناصر نادر از کانه‌های اولیه است. 	<p>روش‌های هیدرومتالورژیکی</p>
<ul style="list-style-type: none"> نیازمند مصرف انرژی زیاد است ذوب مستقیم و استخراج فلز مایع را برای آهنرباهای اکسید شده نمی‌توان به کار برد. تصفیه سرباره الکتریکی و روش سرباره شیشه باعث ایجاد مقادیر زیادی مواد زاید جامد می‌شود. 	<ul style="list-style-type: none"> برای همه انواع آهنربا کارایی دارند. عدم تولید پسماند مراحل فرایند نسبت به روش هیدرومتالورژیکی کمتر است ذوب مستقیم اجازه به دست آوردن آلیاژهای اصلی را می‌دهد. استخراج فلز مایع اجازه به دست آوردن عناصر نادر خاکی در حالت فلزی را می‌دهد 	<p>روش‌های پیرومتالورژیکی</p>
<ul style="list-style-type: none"> مصرف مقادیر زیادی از گاز کلر کلرید آلومینیوم بسیار خورنده است 	<ul style="list-style-type: none"> به طور کلی برای همه انواع ترکیبات آهنربا کارایی دارد. برای آلیاژهای اکسید شده و نشده قابل استفاده است. عدم ایجاد پسماند 	<p>استخراج فاز گازی</p>

۷-۶-۲ - لامپ‌های فسفری

مواد درخشان^۱، که فسفروس یا فسفری نیز گفته می‌شوند، اساساً مواد غیرآلی جامدی هستند که از یک شبکه میزبان تشکیل شده، و به طور عمدی ناخالص می‌شوند. در این مواد، جذب انرژی یا از طریق شبکه میزبان یا ناخالصی‌ها صورت می‌گیرد که تقریباً در همه موارد، انتشار آن از طریق ناخالصی‌ها انجام می‌شود (رندا^۲ و همکاران، ۱۹۹۸).

امروزه مواد لومینسانس یا درخشان به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند (مثلاً در نمایشگرهای انتشاری^۳ و لامپ‌های فلورسنت). در شکل ۷-۶ برخی از لامپ‌های فلورسنت نشان داده شده است. اگرچه انگیزه اصلی بازیافت در گذشته حذف ایمن جیوه موجود در لامپ‌ها بود (سیلویرا و چانگ^۴، ۲۰۱۱)، اما پیشرفت‌های سال‌های گذشته موجب تمرکز بر بازیافت عناصر نادر خاکی آنها شده است (دوپونت و بیمانز^۵، ۲۰۱۵). عناصر La، Ce، Eu، Tb و Y در لامپ‌های فلورسنت مورد استفاده قرار می‌گیرند (فلورسنت لامپ استواردشیپ اینیشیاتیو^۶، ۲۰۰۰؛ شرکت روشنایی فلیپس^۷، ۲۰۱۱؛ بیمانز و جونز^۸، ۲۰۱۴؛ فدراسیون شرکت‌های لامپ اروپایی^۹، ۲۰۱۵) که در میان آنها، Tb، Eu و Y اهمیت بیشتری دارند.



شکل ۷-۶ - لامپ‌های فلورسنت (چوب کبریت به عنوان مقیاس، برگرفته از ویکی پدیا، عکس اصلی از کریستین تاوب).

1. Luminescent
2. Ronda
3. emissive displays
4. Silveira and Chang
5. Dupont and Binnemans
6. Fluorescent Lamp Stewardship Initiative
7. Philips Lighting Company
8. Binnemans and Jones
9. European Lamp Companies Federation

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۲۰۳

وو^۱ و همکاران (۲۰۱۴) چندین فرآیند را برای بازیابی عناصر نادر خاکی از لامپ‌های فلورسنت بررسی کردند. فرآیندهای مورد بررسی شامل خرد کردن مرطوب با استفاده از محلول حاوی ۳۰ درصد استون (راه^۲، ۲۰۰۸) و خرد کردن خشک بوده است. خرد کردن خشک (به دلیل وجود بخارهای جیوه خطرناک) در محیط بسته یا خلاء انجام می‌شود. پس از مرحله خرد کردن، انحلال یا فروشویی^۳ با استفاده از اسید سولفوریک (فروشویی با HCl و HNO₃ بازده پایین‌تری دارد) یا با همجوشی قلیایی^۴ انجام می‌شود. همجوشی قلیایی شامل تجزیه حرارتی مواد نامحلول است که موجب تخریب ساختار مواد و انتقال آن‌ها به محلول می‌شود. در مرحله بعد، انتقال یون‌های عناصر نادر خاکی از حالت محلول به رسوب نامحلول با اضافه کردن اسید اگزالیک یا اگزالات انجام می‌گیرد. مرحله آخر استخراج عناصر است که به روش‌های استخراج انحلالی و استخراج سیالات فوق بحرانی دنبال می‌شود (وو و همکاران، ۲۰۱۴). هم‌اکنون، سالانه حدود ۶۸۰ میلیون لامپ فقط در ایالات متحده آمریکا دفع می‌شود، که بیشتر در تأسیسات دفن زباله جامد یا سوزاندن زباله‌ها انجام می‌شود (ایالت واشینگتن، ۲۰۱۵). بسته به نوع لامپ، فسفروس‌ها ممکن است حداکثر تا ۲۷/۹ درصد وزنی La، Ce، Eu، Gd، Tb و/یا Y داشته باشند. اگرچه در زمان حاضر لامپ‌ها برای بازیافت شیشه، فلز و پلاستیک جمع‌آوری می‌شوند، و فسفروس‌ها به طور کلی دفن می‌شوند. تفریق مخلوط حاوی فسفروس‌های لامپ، مشکل‌ساز است زیرا حاوی مواد مختلفی است، برخی از آن‌ها مشکلاتی را برای روش‌های بازیافت حاضر ایجاد می‌کنند (به عنوان مثال جیوه از انواع خاصی از لامپ‌ها و سولفیدها از لوله‌های اشعه کاتد). به دلیل تغییرات در ترکیب، استفاده مجدد از فسفروس در لامپ‌های جدید، فقط در صورتی امکان‌پذیر است که لامپ از همان نوع و همان تولیدکننده باشد و حتی در آن صورت پدیده‌های پیر شدن وجود خواهد داشت که کیفیت فسفروس را تحت تأثیر قرار می‌دهد (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). روش‌های ممکن برای جداسازی فسفروس‌های مختلف و تفریق مخلوط آنها شامل موارد زیر است (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳):

- شناور سازی کف: به دلیل وجود ذرات کوچکتر و وجود مواد مختلف با آگریزی مشابه، جداسازی آن‌ها دشوارتر از صنایع معدنی است. می‌توان برای جداسازی فسفروس از هالوفسفات همراه از این روش استفاده کرد.

1. Wu
2. Rabah
3. leaching
4. alkali fusion

- شناور سازی دو فاز (قطبی و غیر قطبی): می‌تواند خلوص بیش از ۹۰ درصد را هنگام جدا کردن فسفروس‌های متفاوت به دست آورد.
 - جداسازی پنوماتیک: به دلیل تغییر در اندازه ذرات، این روش محدود است.
 - جداسازی مبتنی بر تراکم: همان‌طور که هالوفسفات چگالی کمتری نسبت به فسفر دارند، می‌توان آن را با استفاده از دیودومتان^۱، که چگالی بین فسفر و هالوفسفات دارد، جدا کرد.
- در سال ۲۰۱۲ رودیا (در آن زمان بخشی از شرکت سولوی^۲) فرایندهایی را برای بازیافت عناصر نادر خاکی از فسفروس‌های لامپ‌های قدیمی در فرانسه آغاز کردند (تسامیس و کاین، ۲۰۱۵). فسفروس‌ها در تأسیسات سنت فونز^۳ خرد شده و با اضافه کردن آب و مواد شیمیایی به پودر آنها، عناصر حل، تفکیک و خشک می‌شوند (سولوی، ۲۰۱۴). سپس کنسانتره عناصر نادر خاکی به تأسیسات روشل^۴ و تحت یک عملیات حرارتی پیرومتالورژی، عناصر هدف تعلیق، فیلتر و شستشو می‌شوند. در این فرآیند، اسید نیتریک برای حل کردن مواد جامد، اضافه و عناصر نادر خاکی از طریق استخراج انحلالی جدا می‌شود. در نهایت از عناصر نادر خاکی بازیابی شده برای تولید فسفروس‌های جدید استفاده می‌کنند (سولوی، ۲۰۱۴). چندین شرکت روش‌های مبتنی بر فرآیند هیدرومتالورژی را ایجاد و ثبت کرده‌اند، اما به نظر می‌رسد تعداد کمی از آن‌ها در مقیاس بزرگ، عملیاتی شده‌اند (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). در جدول ۷-۴ بررسی اجمالی روش‌های مختلف بازیافت برای فسفروس لامپ‌های حاوی REEs آورده شده است (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳).

1. diiodomethane
2. Solvay
3. Saint Fons
4. La Rochelle

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۲۰۵

جدول ۷-۴- مروری بر روش‌های مختلف بازیافت عناصر نادر خاکی موجود در لامپ فسفری (برگرفته از بینامنس و همکاران، ۲۰۱۳).

معایب	مزایا	روش
<ul style="list-style-type: none"> تنها برای یک نوع از لامپهای فلئورسنت کاربرد دارد، زیرا در لامپهای مختلف از مخلوطهای فسفری مختلفی استفاده می‌شود. تاریخ انقضا فسفروسها کمتر از عمر لامپ است 	<ul style="list-style-type: none"> روشی بسیار ساده بدون نیاز به فرایندهای شیمیایی 	استفاده مجدد و مستقیم
<ul style="list-style-type: none"> به دست آوردن فسفروسهای خالص بسیار مشکل است. فرایند جدایش می‌تواند باعث تغییر اندازه ذرات فسفری شود. تاریخ انقضا فسفروسها کمتر از عمر لامپ است 	<ul style="list-style-type: none"> فرایندی نسبتاً ساده است. بدون استفاده از مواد شیمیایی یا با استفاده محدود. 	جدایش فسفروسها به صورت منفرد
<ul style="list-style-type: none"> قبل از به دست آوردن فسفروسهای لامپ جدید، نیاز به فرایند تکمیلی دارد. مصرف مقادیر زیادی مواد شیمیایی تولید مقادیر زیادی فاضلاب 	<ul style="list-style-type: none"> بطور کلی برای انواع مخلوط-های فسفری قابل استفاده است. مراحل فرایند در آن مشابه با استخراج عناصر نادر از کانه‌های اولیه است. اکسیدهای عناصر نادر بسیار خالصی تولید می‌شود که برای سایر کاربردها نیز می‌تواند استفاده شود. 	بازیابی محتوای REE

۷-۶-۳ - نمایشگرهای CRT و تخت

اگرچه نمایشگرهای سی آر تی^۱ که در دستگاه‌هایی مانند نمایشگر رایانه و لامپهای تلویزیونی مورد استفاده قرار می‌گیرند، توسط فناوری‌های جدیدی مانند نمایشگرهای LCD، پلاسما، LED و سایر فن‌آوری‌های صفحه نمایش مسطح، جایگزین شده‌اند، اما حجم زباله‌های الکترونیکی حاوی آن‌ها رو به افزایش است. در نمایشگرهای سی آر تی از عناصر نادر خاکی در فسفروس‌ها (موادی که نور ساطع می‌کنند) استفاده می‌شود. فسفروس‌های ایتیریم، یوروپیم و تربیم از نوع فسفروسهای قرمز- سبز- آبی هستند که در بسیاری از لامپها، پانل‌ها و

1. CRT: Cathode Ray Tube

۲۰۶ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

تلویزیون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند (سازمان زمین‌شناسی ایالات متحده^۱، ۲۰۱۴). به عنوان مثال، کاربرد یوروپیم و ایتیریم برای رنگ در نمایشگرهای صفحه تخت، تلفن‌های همراه و داشبوردهای وسایل نقلیه ضروری هستند (آی پی سی^۲، ۲۰۱۵).

ریسند و مورایس^۳ (۲۰۱۵) طرحی برای بازیافت یوروپیم و ایتیریم به روش فروشویی از پودر روکش مصرفی در نمایشگر رایانه‌های سی آر تی و لوله‌های تلویزیونی ارائه داده‌اند. در این روش ابتدا مواد توسط اسید سولفوریک هضم می‌شوند و به دنبال آن، فروشویی با آب دینامیکی یا پویا^۴ در دمای اتاق انجام می‌شود. در سی آر تی، ایتیریم به صورت Y_2O_2S (اکسی سولفید ایتیریم) و یوروپیم به صورت دوپانت ($Y_2O_2S: Eu^{+3}$) وجود دارند که مولفه رنگ قرمز در ترکیب فسفروس است. با پیشرفت هضم اسیدی، یوروپیم سه ظرفیتی و سولفات ایتیریم تشکیل H_2S آزاد می‌شود. در مرحله دوم، با فروشویی پویا با استفاده از آب، فلزات از جامد تولید شده (در مرحله هضم اسیدی) جدا می‌شوند.

نمایشگرها و تلویزیون‌های صفحه تخت (به جز صفحه‌های پلاسما) حاوی جیوه هستند. این صفحه‌های تخت برای روشنایی صفحه مسطح کریستالی مایع، از پشت به منبع روشنایی داخلی مجزا نیاز دارند. معمولاً این منبع، یک لامپ فلورسنت سرد-فشرده^۵ حاوی جیوه است. آن‌ها در وسایلی از جمله تلویزیون، نمایشگر رایانه، تلفن همراه، سیستم‌های بازی‌های ویدئویی دستی، دستگاه‌های دیجیتال شخصی و سیستم‌های ناوبری استفاده می‌شوند (تاسمان متال، ۲۰۱۵). بازیافت عناصر نادر خاکی در این نوع نمایشگرها تاکنون مرسوم نبوده است، زیرا عناصر نادر خاکی در مقادیر بسیار ناچیز در این دستگاه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عنوان مثال، آیرس^۶ و همکاران (۲۰۱۴) میزان یوروپیم در ال‌سی‌دی‌های استفاده‌کننده از لامپ فلورسنت سرد-فشرده از ۸/۱۰ میلی‌گرم برای تلویزیون تا ۰/۱۳ میلی‌گرم برای رایانه‌های قابل حمل را گزارش نموده‌اند. درحالی‌که، ال‌سی‌دی‌های استفاده‌کننده از LED حاوی مقادیر حتی کمتری (حدود ۰/۰۹ میلی‌گرم برای تلویزیون‌ها در مقایسه با ۰/۰۳ میلی‌گرم برای نوت بوک‌ها) هستند.

۷-۶-۴- دستگاه‌های صیقل دهنده

مواد صیقلی و مواد افزودنی مورد استفاده در صنعت شیشه، ۱۰ درصد تقاضای جهانی برای عناصر نادر خاکی (از نظر ارزش اقتصادی) تخمین زده می‌شود که بیشتر هم مختص به سریم و

1. USGS
2. IPC
3. Resende and Morais

۴. در فروشویی دینامیکی یا پویا، محلول شستشو به طور مداوم تجدید می‌شود.

5. cold-compact fluorescent lamp (CCFL)
6. Ayres

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۲۰۷

لاتانیوم است (پوشر^۱ و همکاران، ۲۰۱۴). سریم و لاتانیوم فراوان‌ترین عناصر نادر خاکی هستند و کاهش مداوم قیمت‌ها در سال‌های گذشته، توجه اقتصادی بازیافت آنها را دشوار نموده است. بنابراین، فرآیندهای بازیافت باید آسان، قابل کنترل، سازگار با محیط زیست و کم هزینه باشند. افزون بر آن، استقلال راهبردی اتحادیه اروپا و بسیاری از کشورهای دیگر از ذخایر عناصر نادر خاکی چین، نیروی محرکه برای تحقیقات بیشتر و توسعه فرآیندهای بازیابی است (پوشر و همکاران، ۲۰۱۴). محققان متعددی روش‌هایی را برای بازیافت پودر صیقل شیشه ارائه داده‌اند. کاتو و همکاران (۲۰۰۰) از محلول 4 NaOH mol/kg در دمای ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد بر روی پودر پولیش مصرف شده (برای صیقل شیشه) استفاده کردند. در این ضایعات ناخالصی‌های اصلی شامل: مقداری سیلیس (حاصل از پولیش شیشه) و آلومینا (Al_2O_3) مربوط به مواد منعقدکننده هستند. این ناخالصی‌ها با NaOH واکنش می‌دهند تا وقتی که به صورت زئولیت در دماهای بالاتر رسوب کنند. روش‌های دیگری توسط مون^۲ و همکاران (۲۰۱۱) و ماتسویی^۳ و همکاران (۲۰۱۳) اختراع و ثبت شده‌اند.

مون و همکاران (۲۰۱۱) روشی برای بازیافت اکسید سریم ساینده با ساخت دوغابی از این ماده تشریح کردند که شامل مراحل: (۱) اضافه کردن محلول قلیایی قوی (KOH یا NaOH)، (۲) اضافه کردن فلوراید سدیم و (۳) جدا کردن ذرات است. افزودن محلول قلیایی منجر به از بین بردن لایه Si-OH و هم‌چنین پودر ریز مواد شیشه‌ای از ذرات اکسید سریم می‌شود. سپس علاوه بر این که سدیم (از فلوراید سدیم) به زباله‌های دوغاب اضافه می‌شود، باعث جداسازی بهتر خواهد شد. ذرات اکسید سریم ممکن است با استفاده از رسوب‌گذاری، جداسازی با سانتریفیوژ، جداسازی بر اساس وزن مخصوص، شناورسازی، یا فیلتر از هم جدا شوند. ماتسویی و همکاران (۲۰۱۳) روشی را پیشنهاد می‌کنند که تا حدودی مشابه است، اما آن‌ها از سولفات آلومینیوم و کلرید پلی آلومینیوم به عنوان رسوب دهنده استفاده کرده‌اند.

۷-۶-۵- باتری‌های هیدرید فلز- نیکل

در گذشته استفاده از یک نوع باتری قابل شارژ (حاوی فلز سمی کادمیم) بسیار رایج بود. امروزه استفاده از کادمیم توسط اتحادیه اروپا برای بیشتر کاربردها ممنوع شده است. مجله رسمی اتحادیه اروپا در ماده ۴ دستورالعمل 2006/66/EC سال ۲۰۰۶، تصریح می‌کند که کاربرد انباشتگرها یا باتری‌های قابل حمل، حاوی بیش از ۰/۰۰۲ درصد کادمیم ممنوع است

1. Posher
2. Moon
3. Matsui

۲۰۸ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

(اتحادیه اروپایی، ۲۰۰۶). هم‌اکنون، انواع مختلفی از باتری‌های قابل شارژ مانند لیتیم-یون و پلیمر-لیتیم-یون و باتری‌های نیکل-فلز-هیدرید (باتری‌های NiMH) وجود دارد که نوع آخر بسیار رایج است. باتری‌های NiMH در لوازم خانگی معمولی شامل: رادیو، کنترل از راه دور، دوربین‌های دیجیتال، دستگاه قابل حمل پخش دی‌وی و... کاربرد دارند. این نوع باتری در اتومبیل‌های برقی و هیبریدی نیز استفاده می‌شوند (شکل ۷-۷ و ۷-۸).



شکل ۷-۷- باتری‌های NiMH برای لوازم خانگی (ویکی‌پدیا، عکس از اشلی پومری^۱).



شکل ۷-۸- باتری قابل شارژ NiMH برای یک تویوتا پریوس (منبع ویکی‌پدیا، عکس اصلی از هاتسوکاری^۲).

1 Ashley Pomeroy
2 Hatsukari

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۲۰۹

فرآیند بازیافت چنین باتری‌هایی به‌طور مشترک توسط امیکور و رودیا^۱ اختراع شد. این فرآیند ترکیبی از روش بازیافت باتری فوق دما بالا^۲ (امیکور، ۲۰۱۵) با قابلیت تصفیه عناصر نادر خاکی رودیا^۳ است. این فرآیند را می‌توان برای طیف وسیعی از باتری‌های NiMH، از باتری‌های مورد استفاده در وسایل قابل حمل گرفته تا باتری خودروهای برقی هیبریدی، استفاده کرد. باتری‌های بزرگ مانند انواعی که در اتومبیل‌های هیبریدی و کاملاً برقی استفاده می‌شوند، ابتدا در یک خط ویژه، پیاده‌سازی می‌شوند. امیکور یک خط پیاده‌سازی را در هانا^۴ (آلمان) و خط دیگری را در مکستون^۵ ایالات متحده آمریکا راه‌اندازی کرده است. عملیات گدازش در هوپکن^۶ (بلژیک) انجام می‌شود. در این فرآیند، عناصر نادر خاکی موجود در باتری‌های NiMH در بخش سرپاره جمع‌آوری، و تا تولید اکسیدهای خالص عناصر نادر خاکی ادامه می‌دهند. این کار توسط شرکت فرانسوی رودیا انجام شده است که به نوبه خود متعلق به غول شیمیایی فرانسوی سولوی^۷ است. رودیا از جمله شرکت‌های است که در تصفیه عناصر نادر خاکی تخصص دارد (رودیا، ۲۰۱۵).

تانگ^۸ و همکاران (۲۰۱۳) بازیافت باتری‌های NiMH لوازم خانگی را مورد مطالعه قرار دادند. قسمت‌های اصلی باتری NiMH عبارتند از: کاتد، آند، الکترولیت، جداکننده و کیس فولادی. عناصر نادر خاکی در آند یافت می‌شوند، که از آلیاژ ذخیره‌سازی هیدروژن بر اساس آلیاژهای میش‌متال و نیکل تشکیل شده است. میش‌متال غالباً حاوی سرب، لانتانیم، پرازودیمیم و نتودیمیم است.

باتری‌های لوازم خانگی به شرح زیر بازیافت می‌شوند (تانگ و همکاران، ۲۰۱۳). باتری‌ها را حدود ۱۵ دقیقه در نیتروژن مایع قرار می‌دهند. سپس آن‌ها را بلافاصله در یک سنگ‌شکن فکی خرد می‌کنند. باتری‌های خرد شده را در معرض جداسازی مغناطیسی قرار می‌دهند. از این دو مرحله، برای جداسازی ضایعات فولادی و آلیاژهای مبتنی بر Ni استفاده می‌شود. در مرحله بعد، صفحه آب‌بند پلاستیکی و جداکننده پلیمر باید از قسمت‌های باقی‌مانده الکترودهای مثبت و منفی جدا شوند. برای این کار، مواد در یک کوره (مجهز به صدا خفه‌کن) در معرض گرما قرار می‌گیرند. برای دمای کوره درجه حرارت‌های مختلف مورد آزمایش و مطالعه قرار گرفت و در نهایت دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد تا

1 Umicore and Rhodia

2 Ultra-High-Temperature

3. Rhodia

4. Hanau

5. Maxton

6. Hoboken

7. French chemical giant Solvay

8. Tang

پلاستیک و پلیمر تا حد امکان (بدون این که آلیاژ نیکل بیش از حد اکسید شود) از بین بروند. پس از عملیات حرارتی، یک روش غربالگری برای جدا کردن پودر سیاه حاوی عناصر نادر خاکی از بقیه مواد، اعمال می‌شود. تجزیه XRF پودر سیاه نشان می‌دهد که حاوی حدود ۲۲/۱ درصد اکسیدهای عناصر نادر خاکی (عمدتاً اکسیدهای سریم، لانتانیم و نئودیمیم)، ۵۳/۶ درصد اکسید نیکل (NiO) و ۷/۷ درصد اکسید کبالت (CoO) است. پس از این مرحله، مواد در یک فرآیند سرپاره شدن از یکدیگر جدا می‌شوند. در این فرآیند، از سرپاره سیلیکات کلسیم در کوره خلاء با دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود. در نهایت، مواد بازیافتی، به یک آلیاژ NiCo و یک سرپاره غنی از اکسید عناصر نادر خاکی تبدیل می‌شود (تانگ و همکاران، ۲۰۱۳).

یک کارخانه صنعتی که در سپتامبر ۲۰۱۱ در هوبوکن بلژیک آغاز به کار کرده است، در سال حدود ۷۰۰۰ تن باتری را بازیابی می‌نماید. در کارخانه این شرکت، باتری‌ها در کوره حاوی کک و سرپاره سازها قرار داده و در نهایت عناصر نادر خاکی وارد سرپاره شده و به صورت کنسانتره تفکیک می‌شوند. بخش اصلی انرژی مورد نیاز این فرآیند، توسط مواد پلاستیکی و الکترولیت‌های ارگانیک باتری‌ها تأمین می‌شود. جداسازی نهایی عناصر نادر خاکی به صورت اکسید در کارخانه شرکت رودیا (روشه - فرانسه)، انجام می‌شود (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳؛ امیکور، ۲۰۱۵).

از مارس ۲۰۱۳ شرکت هوندا موتور شروع به بازیابی عناصر نادر خاکی از باتری‌های NiMH در تأسیسات متعلق به شرکت فلزی و شیمیایی ژاپن^۲ نموده است. در این شرکت، باتری‌ها جمع‌آوری، کلسینه و پودر می‌شوند. سپس، پودر به قسمت‌های مختلفی تقسیم و بخش‌های حاوی REE در اسید حل شده و REO تولید می‌شود. در نهایت، اکسیدهای عناصر نادر خاکی تحت الکترولیز نمک مذاب قرار گرفته و محصول فلزی تولید می‌گردد (هوندا موتور، ۲۰۱۳).

برای باتری‌های NiMH روش‌های هیدرومتالورژی متعددی مشابه روش‌های در نظر گرفته شده برای آهنرباهای دائمی پیشنهاد شده است (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳). با انجام فرآیند در یک محیط غیر اکسیدکننده، از انحلال نیکل می‌توان جلوگیری کرد، که باعث کاهش مصرف مواد شیمیایی می‌شود و مراحل بعدی را آسان‌تر می‌کند (لارسون^۳، ۲۰۱۲). در جدول ۷-۵ خلاصه‌ای از روش‌های مختلف بازیافت عناصر نادر خاکی از باتری‌ها ذکر شده است (بینمانس و همکاران، ۲۰۱۳).

1. Honda Motor
2. Japan Metals & Chemicals Co.
3. Larsson

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۲۱۱

جدول ۷-۵- شرح اجمالی روش‌های مختلف بازیابی عناصر نادر خاکی در باتری‌ها (بینامس و همکاران، ۲۰۱۳).

معایب	مزایا	روش
<ul style="list-style-type: none"> نیاز به تفکیک دستی پوشش باطری‌ها و اجزاء مختلف است مصرف زیاد مواد شیمیایی 	<ul style="list-style-type: none"> سرمایه‌گذاری کم امکان بازیافت از تفریق پسماندهای مختلف (مواد کاتد و آند، فلزات و مواد پوششی) که می‌توانند به طور جداگانه بازیابی شوند 	روش‌های هیدرومتالورژیکی
<ul style="list-style-type: none"> به دست آوردن فسفروسه‌های خالص بسیار مشکل است. فرایند جدایش می‌تواند باعث تغییر اندازه ذرات فسفری شود. هزینه سرمایه‌گذاری برای کوره زیاد است نیاز به مراحل تکمیلی برای استخراج عناصر نادر خاکی از قراضه‌ها است عناصر نادر خاکی به دست آمده از این روش به صورت مخلوط هستند و نیازمند جدایش بیشتری هستند. 	<ul style="list-style-type: none"> فناوری آن به خوبی توسعه یافته است بازیابی انرژی از پوشش‌های پلاستیکی و سایر اجزاء ارگانیک مراحل فرایند در آن مشابه با استخراج عناصر نادر از قراضه‌ها و از کانه‌های اولیه است. 	روش‌های پیرومتالورژیکی

۷-۶-۶- زباله‌های عمده

دو محصول زباله عمده وجود دارد که از آن‌ها می‌توان عناصر نادر خاکی را بازیافت کرد. این زباله‌ها شامل: (۱) گل قرمز: که باقی‌مانده بوکسیت تولید شده در طی فرآیند بایر^۱ برای تولید آلومینیوم است و (۲) فسفوژیپس: باقیمانده‌ای که در فرآیند تولید فسفر تشکیل می‌شود و حاوی عناصر نادر خاکی منشأ گرفته از سنگ معدن اصلی فسفر (آپاتیت) است.

پژوهشگران بسیاری بازیابی عناصر نادر خاکی از این زباله‌های حجیم را مورد بررسی قرار داده‌اند. بوررا^۲ و همکاران (۲۰۱۵) از اسیدهای آلی و معدنی (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) و CH_3COOH , CH_3SO_3H و اسید سیتریک) برای بازیافت استفاده کرده‌اند. آن‌ها تأثیر نوع و غلظت اسید، زمان فروشویی، نسبت مایع به جامد و دما را در فرآیند بازیابی به دقت مطالعه

1. Bayer process
2. Borra

۲۱۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

نموده و اعلام نمودند که در شرایط مناسب، غلظت عناصر نادر خاکی در گل قرمز یا تفاله بوکسیت مورد مطالعه، در حدود ۰/۱ درصد وزنی است. طبق مطالعه پژوهشگران یادشده، استفاده از اسید هیدروکلراید در هنگام فرسوی، استخراج عناصر نادر خاکی را به بالاترین مقدار ممکن می‌رساند. هر چند این فرآیند همراه با فرسویی مقدار زیادی آهن (حدود ۶۰ درصد) است.

کوپمن و ویتکمپ^۱ (۲۰۰۰) شستشوی این عناصر از فسفوژنیت با استفاده از رزین تبادل یونی سولفونیک اسید بررسی کردند. اگرچه در ابتدا لاتنانیدها مورد توجه نبودند، اما فرآیند پیشنهادی آن‌ها قادر است تا بیش از ۵۳ درصد ورودی لاتنانید را حذف کند.

۷-۷- جنبه‌های مثبت و منفی بازیافت

بازیافت عناصر نادر خاکی تا همین اواخر به ندرت در عمل انجام می‌شد (گراذل و همکاران، ۲۰۱۱؛ بیمانز و جونز، ۲۰۱۴). مارشال^۲ (۲۰۱۴) دلایل مختلفی را برای آن بیان می‌کند. این عناصر فقط در مقادیر بسیار کمی در محصولاتی مانند تلفن‌های همراه وجود دارند و هرچه قطعات کوچکتر شوند، مقدار مواد قابل بازیافت هم کمتر می‌شود، برای مثال در یک نمایشگر لمسی، عناصر در سطح مولکولی همه مواد موجود توزیع می‌شوند، و به عنوان قطعات جداگانه حضور ندارند.

بازیافت آهنرباهای عناصر نادر خاکی (NdFeB) مواد را بیشتر در ترکیبی که در ابتدا در آن قرار داشته‌اند، بازیابی می‌کند (مانند $Nd_2Fe_{14}B$)، در حالی که عناصر نادر خاکی که به عنوان رنگ‌کننده شیشه استفاده می‌شوند، نیاز به روش‌های پرهزینه دارند تا آن‌ها را به شکل اکسید (محصول تجاری) تولید کنند. به همین دلیل مقادیر جزئی عناصر نادر خاکی (مانند دیسپروسیم و تربیم که به آهنربا برای مصارف تخصصی اضافه شده‌اند) برای بازیافت مورد توجه قرار نمی‌گیرند.

بازیافت عناصر نادر خاکی از ضایعات غالباً به معنای استفاده از حلال‌های تهاجمی، و درجه حرارت بالا یا حتی فشارهای زیاد است (گوپتا و کریشنامورتی، ۲۰۰۵) که به دلیل مواد مضر و مصرف زیاد انرژی، بازیافت نسبت به استخراج مواد خام می‌تواند به معنای آسیب بیشتر به محیط زیست باشد (مارشال، ۲۰۱۴).

از این گذشته، جدا از چالش فرآیندهای بازیافت، چالش جمع‌آوری مواد نیز وجود دارد. از آن‌جا که قیمت عناصر نادر خاکی از سال ۲۰۱۱ به طرز چشمگیری کاهش یافته است، انگیزه

1. Koopman and Witkamp
2. Marshall

فصل هفتم: پایداری منابع، تقاضا و بازیافت / ۲۱۳

برای بازیافت این عناصر کاهش یافته است، و تنها مقررات دولتی برای بازیافت، باعث ادامه این فرآیند در کشورهایی است که قانون بازیافت دقیق در آنها اعمال می‌شود.

غالباً در مواردی که بازیافت انجام می‌شود، هدف اصلی بازیابی عناصر نادر خاکی نیست. به عنوان مثال، لامپ‌های فلورسنت در وهله اول برای جیوه، و دستگاه‌های الکترونیکی برای فلزات گران بها مانند طلا، پالادیم و ایریدیم بازیافت می‌شوند (مارشال، ۲۰۱۴). بنابراین، بازیافت عناصر نادر خاکی احتمالاً بیشتر یک سیاست راهبردی منابع است تا یک خط مشی مالی یا روش اقتصادی برای منافع بیشتر. به عنوان مثال، در طرح بنیادی مواد خام اتحادیه اروپا (۲۰۰۸) عنوان شده، که اتحادیه اروپا به جای واردات مواد فلزی، به شدت به تامین آنها از طریق بازیافت (مواد ثانویه) اعتماد دارد. در این سند به طور ویژه، در کنار فلزاتی مانند کبالت، پلاتین و تیتانیوم، از عناصر نادر خاکی نام برده شده است.

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

فصل هشتم

ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

۸-۱ - مقدمه

مساحت گسترده، تنوع واحدهای سنگی و ذخایر معدنی، نویدبخش وجود ذخایر عناصر نادر خاکی در ایران است. به همین دلیل در دهه‌های اخیر، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور پی‌جویی‌های گسترده‌ای را برای شناسایی این ذخایر ارزشمند انجام داده است. در گزارش این سازمان در سال ۱۳۹۵، شانزده محدوده برای فاز اکتشافی عناصر نادر خاکی معرفی شده است. در ناحیه آنومالی ۵ استان یزد، یک محدوده معدنی حاوی عناصر نادر خاکی با ۶۰ هزار تن ذخیره (سریم، لانتانیم، نئودیمیم و ایتیریم) توسط سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (ایمیدرو) در سال ۱۳۹۳ گزارش شده است. اغلب عناصر نادر خاکی ایران، از نوع سبک بوده و بیشتر همراه توده‌های آهن-آپاتیت، پلاسرها و سنگ‌های گرانیتی گزارش شده‌اند. تا قبل از سال ۱۳۹۵ ذخیره عناصر نادر خاکی در ایران، حدود ۳۰۰ هزار تن ارزیابی شده بود اما امروزه این مقدار، به یک میلیون و دویست هزار تن افزایش یافته است. تاکنون ۱۰ آنومالی عناصر نادر خاکی در کشور ثبت شده است که طبق مطالعات انجام شده، منطقه گزستان بزرگترین ذخیره عناصر نادر خاکی را در ایران دارد (هاشمی و همکاران، ۱۳۹۶).

در این فصل، ذخایر عناصر نادر خاکی و مناطق امید بخش آنها در ایران طبقه بندی و ارائه خواهند شد. در ابتدای هر بخش، ویژگی‌های زمین‌شناسی ذخایر عناصر نادر خاکی به طور خلاصه در جدولی رنگی ارائه می‌شود تا به عنوان راهنمایی در مطالعات اکتشافی آینده مورد استفاده قرار گیرد.

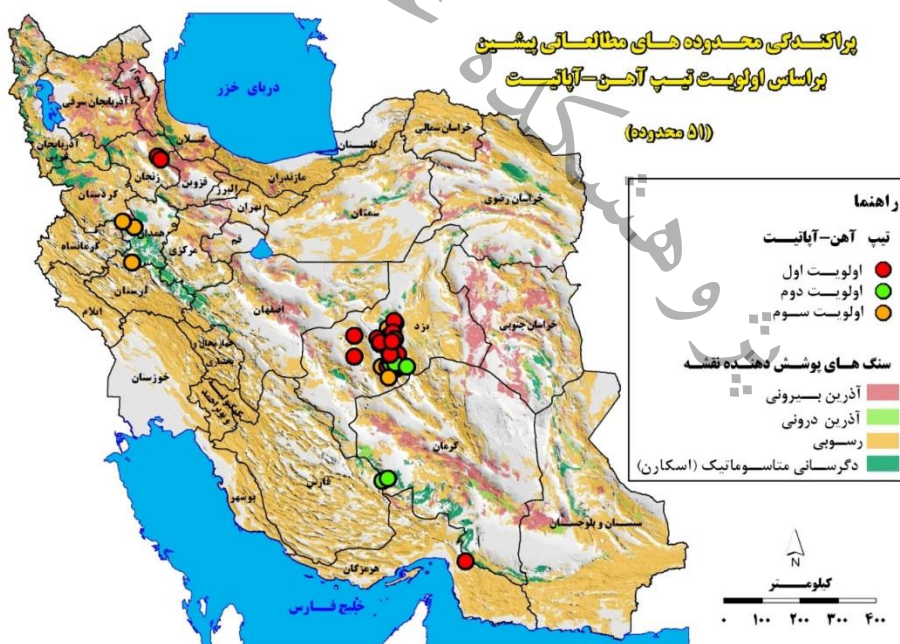
۸-۲ - عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای آهن (مگنتیت - آپاتیت)

معمولاً عناصر نادر خاکی به صورت مستقل کانسار ساز نیستند و اصولاً همراه با فلزهای پایه، به‌ویژه آهن یافت می‌شوند. مهم‌ترین تیپ کانسارهای آهن حاوی این عناصر کانسارهای آهن-آپاتیت می‌باشند که عناصر نادر خاکی در کانی آپاتیت حضور دارند (شیرزائی و دایا، ۱۳۹۳). در شرق و جنوب شرقی زنجان و در امتداد شمالی گسل زنجان - ابهر آثاری از ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با اکسیدهای آهن - آپاتیت دیده شده است، اما مهم‌ترین مکان برای این نوع ذخایر، ایران مرکزی است. ذخایر عناصر نادر خاکی بیشترین فراوانی را در حوالی شهرستان بافق در استان یزد دارا هستند و با یک روند تقریباً شمالی - جنوبی در زون اکتشافی بافق - پشت بادام

۲۱۸/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

قرار دارند (هاشمی و همکاران، ۱۳۹۶). کانسارهای آهن-آپاتیت اسفوردی، زیرگان، گزستان، میشدوان، چشمه فیروزی، لکه سیاه و شرق مبارکه دارای تمرکزی بالایی از عناصر نادر خاکی بوده و برای عنصر ایتیریم غنی‌شدگی نشان می‌دهند. در بین آن‌ها کانسار اسفوردی با عیار حدود ۱/۵ درصد، کانسار گزستان با عیار ۱/۵-۰/۵ درصد و کانسار زیرگان با عیار ۱/۱-۰/۷ درصد، مهم‌ترین مناطق برای تمرکز عناصر نادر خاکی بوده که برای کارهای اکتشافی بیشتر پیشنهاد شده‌اند (هاشمی و همکاران، ۱۳۹۶). همچنین کانسارهای آهن سه‌چاهون، لکه سیاه، چشمه فیروزی، چاه‌گز، شمال شرق آریز، شکرآب، میشدوان، جنوب پشت بادام و چغارت، مهم‌ترین مناطق برای تمرکز وانادیم می‌باشند (هاشمی و همکاران، ۱۳۹۶). افزون بر ذخایر یاد شده، در استان‌های هرمزگان، کرمان، و همدان نیز کانسارهای آهن (مگنتیت-آپاتیت) معرفی شده است (شکل ۸-۱) که به احتمال دارای پتانسیل عناصر نادر خاکی هستند.

کانسارهای آهن-آپاتیت مهم کشور که دارای غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی و یا مستعد تمرکز این عناصر ارزشمند هستند با بهره‌گیری از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) به شرح زیر می‌باشند. در جدول ۸-۱ ویژگی‌های کلیدی و مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای آهن-آپاتیت آورده شده است.



شکل ۸-۱ - نقشه الویت‌های اکتشافی تیب آهن-آپاتیت حاوی عناصر نادر خاکی در ایران (گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

جدول ۸-۱- ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای آهن (مگنتیت- آپاتیت) (برگرفته از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

نام مترادف: آهن پورفیری یا آهن کایرونا
تعریف: تمرکز کانه مگنتیت ماسیو در توده‌های هم‌شیب یا دگرشیب با سنگ‌های آتشفشانی میانه تا قلیایی با دگرسانی اکتینولیتی یا دیوپسیدی.
سنگ درونگیر: توده‌های نفوذی نیمه عمیق سنگ درونگیر مناسب هستند.
ساخت و بافت: پورفیریتیک دانه‌ریز تا دانه متوسط. در جریان‌های گدازه ای ممکن است بافت بادامکی دیده شود.
دامنه سن: پروتروزوئیک تا عهد حاضر است.
محیط تشکیل: سنگ‌های آتشفشانی و رسوبی تخریبی قاره‌ای که تحت تأثیر توده‌های نفوذی نیمه عمیق میانه قرار گرفته‌اند.
خاستگاه تکتونیکی: حاشیه فعال قاره‌ای، نواحی آتشفشانی مرتبط با زون فرورانش، به ویژه سنگ‌های آتشفشانی غنی از پتاسیم مرتبط با فاز پایانی فعالیت‌های آتشفشانی با خاستگاه تکتونیکی مناسبی.
کانی‌شناسی کانسار: مگنتیت و آپاتیت به‌طور معمول یافت می‌شود. پیریت، کالکوپیریت، کالکوسیت و کولین به‌ندرت یافت می‌شود.
ساخت و بافت: دانه‌ریز، گرانوبلاستیک و بافت‌های تیپ اسکارنی معمول است.
راهنمای اکتشافی:
دگرسانی: کانی‌های اکتینولیت و دیوپسید، اندرادیت، بیوتیت، کوارتز، آلپیت، آندزین، فلدسپار پتاسیم در منطقه دگرسانی به‌طور معمول یافت می‌شود. کانی‌های تورمالین، اسفن، کلریت، باریت و فلوئوریت گاهی دیده می‌شود.
عوامل کنترل‌کننده: جانشینی توده‌های مگنتیت، پرشدگی در مناطق برشی و رگه‌های استوک‌ورکی، کانسنگ ممکن است نسبت به توده نفوذی نیمه عمیق به‌طور هم‌شیب یا دگرشیب باشد.
راهنمای ژئوشیمیایی: پیدایش آنومالی قوی عناصر V, P, Fe و آنومالی ضعیف عناصر Ba, Cu, F, Bi و Co .
راهنمای ژئوفیزیکی: آنومالی‌های مغناطیسی قوی
کانسارهای وابسته: آهن رسوبی، احتمال مرتبط بودن با کانسارهای طلای افشانی نیز وجود دارد.

۸-۲-۱- کانسار آهن-آپاتیت چادرملو

کانسار مگنتیت-آپاتیت چادرملو (آهن چادرملو)، بزرگترین معدن آهن در ایران با ذخیره ۴۰۰ میلیون تن است. این معدن در استان یزد در ۸۰ کیلومتری شهر بافق قرار دارد. کانسار چادرملو

۲۲۰/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

در میان سنگ‌های دگرگونی و ماگمایی پدید آمده است. سنگ‌های دگرگونی که بیشتر از میکاشیست، سنگ سبز، مرمر، کوارتزیت و متاگری واک تشکیل شده‌اند. سنگ‌های ماگمایی نیز که بعضاً متأثر از همین رویداد دگرگون ساز است، شامل سنگ‌های اولترابازیک تا متوسط می‌باشند که توسط توده‌های گرانیتی (قلیایی پتاسیک) صورتی رنگ قطع شده‌اند. سن سنگ‌های در برگیرنده کانسار آهن چادرملو از وندین تا کامبرین میانی می‌باشد. قرابت گرانیت‌های صورتی رنگ و نیز سنگ‌های بازیگ- اولترابازیک با توده آهن چادرملو آشکار است. دگرسانی غالب در سنگ میزبان با توجه به حضور مجموعه کانی‌های کلسیت- اپیدوت- کلینوزویت- آلبیت از نوع سدیک (آلبیتی شدن شدید) است (تراب، ۲۰۰۸). سن سنگ میزبان از ۱ تا ۱/۳ میلیارد سال و سن کانسنگ از ۱/۱ تا ۱/۳ میلیارد سال تعیین شده است. بدین ترتیب می‌توان گفت که کانه‌سازی و سنگ میزبان تقریباً همزمان هستند و از این نظر همانند کانسار کاپرونا سوئد و گريت بیر ماگماتیک زون کانادا می‌باشند (حیدریان، ۱۳۹۱).

کانی‌سازی آهن در این کانسار عمدتاً مگنتیتی است. هم‌چنین کانی‌های هماتیت، گوتیت، آهن هیدراته و کربناته به مقادیر کمتر وجود دارند. کانی اصلی مگنتیت و هماتیت- مگنتیت در ترازهای عمیق، مگنتیت- هماتیت در ترازهای میانی، هماتیت ترازهای کم عمق و سطحی وجود دارند. آغشتگی آپاتیت در این کانسار به صورت بلورهای ریز و درشت پراکنده در متن آهن و نیز به صورت رگچه‌های آپاتیتی وجود دارد (عیار ۱/۴-۱/۹ درصد) (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). آپاتیت به سه صورت در منطقه دیده می‌شود: ۱- دایک آپاتیت کربنات ۲- دایک آپاتیت مگنتیت ۳- در مقیاس میکروسکوپی همراه با متاسوماتیت‌ها.

آهن- آپاتیت چادرملو دارای ۵۵ درصد عیار آهن، ۲،۱۵ درصد P_2O_5 ، ۶،۵ میلیون تن کنسانتره آپاتیت است. مقدار کل عناصر نادر خاکی در کنسانتره آپاتیت ۳۴۹۸۰ تن و ۴۰۰ میلیون تن ذخیره آهن می‌باشد. میانگین کل عناصر نادر خاکی ۱۲۳۵/۲ گرم در تن با عیار ۱ تا ۱/۶ می‌باشد. نمونه‌های آپاتیت دارای بیش از ۱/۴ درصد وزنی عناصر نادر خاکی و ۸۳،۴ گرم در تن توریم هستند. مقدار V_2O_5 در سه نمونه هماتیت به ترتیب ۰/۳۴٪، ۰/۳۴٪ و ۰/۲۶٪ می‌باشد. به این ترتیب، عناصر نادر خاکی و وانادیم می‌توانند به عنوان محصول جانبی در این کانسار استخراج گردند (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

۸-۲-۲- کانسار مگنتیت-آپاتیت اسفوردی

کانسار مگنتیت-آپاتیت اسفوردی در ۳۵ کیلومتری شمال خاور شهر بافق واقع شده است. این کانسار نسبت به دیگر کانسارهای آهن در ناحیه بافق دارای بیشترین مقدار فسفر و عناصر خاکی کمیاب و تنها کانسار فسفات آذرین شناخته شده در ایران است. کانسار اسفوردی با ذخیره ۱۷

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۲۱

میلیون تن و عیار ۴۱/۱ فسفر، ۲۸ درصد آهن، ۲ درصد عناصر نادر خاکی و ۲/۲ میلیون تن کنسانتره آپاتیت می‌باشد (بزی وردی ۱۳۸۹).

این کانسار بین سنگ‌های ریولیتی آتشفشانی-تخریبی، ماسه سنگ، کربنات و جاسپریت متعلق به بخش‌های میانی سازند ساغند رخنمون یافته و تعدادی دایک دلریتی آن را قطع کرده‌اند. قسمت اصلی ذخیره آپاتیت مگنتیت که به پهنه آهن‌دار معروف است به صورت یک عدسی بزرگ به ضخامت ۹۰ متر از سطح تا عمق ۴۰۰ متری ادامه دارد و مواد معدنی به صورت توده‌ای تجمع یافته‌اند. بر روی پهنه آهن‌دار لایه اصلی آپاتیت قرار دارد که درون سنگ‌های آتشفشانی ریولیتی و تخریبی رخنمون دارند (تقی پور و همکاران ۱۳۹۲).

طیف وسیعی از سنگ‌های بازیک تا کاملاً آسیدی شامل کوارتزپورفیری، ریولیت، سینیت، مونزونیت، آندزیت، بازالت، کوارتز کواتوفیرها، آلبیتوفیرها، دایک‌های بازیک با ترکیب دیابازی در منطقه رخنمون دارند. از نظر دگرگونی نیز دو فاز پیوسته دگرگونی تشخیص داده شده که موجب تشکیل سنگ‌های گنیس، میگماتیت، آمفیبولیت و شیست‌های سبز در منطقه گشته است (آقاباتی، ۱۳۸۳).

سه زون آپاتیت‌دار منطقه شامل زون آپاتیت آهن، زون اصلی آپاتیت و بالاخره زون ترمولیتی - اکتینولینی هستند. در زون آپاتیت- آهن، آپاتیت به صورت رگه‌ای، پراکنده و عدسی یافت می‌شود. ضخامت این زون ۸ متر و عیار متوسط P_2O_5 آن ۱۲٪ است. فلور آپاتیت مهمترین کانی فسفات‌ها حاوی عناصر کمیاب می‌باشد. زون اصلی آپاتیت از تجمع کانی‌های آپاتیت، مگنتیت، هماتیت، ترمولیت، اکتینولیت تشکیل شده است. ضخامت متوسط این زون ۱۵/۵ متر و عیار P_2O_5 آن ۱۶/۲۷ درصد است. میزان ذخیره این زون ۳/۷۵ میلیون تن است. ضخامت زون سوم ۱۰ متر و عیار ذخیره اسفوردی ۵/۶۶ میلیون تن و عیار متوسط P_2O_5 آن ۱۴/۳۵ درصد است. از ویژگی‌های کانسار اسفوردی وجود عناصر کمیاب است که پتانسیل اقتصادی آن را افزایش داده است.

داده‌های پتروگرافی نشانگر حضور سه نسل آپاتیت در این کانسار است: نسل اول، در بخش‌های توده‌ای و افشان، نسل دوم، در زون‌های برشی و نسل سوم که حاصل انحلال و رسوب مجدد آپاتیت‌های نوع اول و دوم هستند. انواع کانی‌های گروه آپاتیت شامل هیدروکسی آپاتیت، کلرآپاتیت، فلورآپاتیت، کربنات آپاتیت و فرانکولیت و نیز مونازیت، مهمترین کانی‌های فسفاتی منطقه هستند که البته در این میان میزان فلور آپاتیت بیش از بقیه است. علاوه بر آپاتیت و مونازیت، حضور کانی‌هایی چون تریتومیت، ملانوسریت،

۲۲۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

پارسونسیت تاندری و بریتولیت که همگی غنی از عناصر نادر خاکی، اورانیم و توریم هستند (رجب زاده و همکاران ۱۳۹۳).

از نظر ترکیب شیمیایی رابطه مستقیمی بین عیار فسفر و مقدار عناصر خاکی کمیاب در این کانسار وجود دارد و کانی‌های کمیاب در نزدیک یا مجاور با آپاتیت تشکیل شده‌اند. مقدار مجموع اکسیدهای عناصر خاکی اندازه‌گیری شده در بعضی آلانیت‌ها از ۲۷/۵۶ تا ۱۷/۸۰ درصد وزنی تغییر می‌کند که مقدار اکسید سریم با میانگین ۱۲/۷۴ درصد وزنی بیشینه است. موناژیت تا حدود ۶۹/۷۳ درصد وزنی REEs دارد. تشکیل موناژیت در کانسار اسفوردی خیلی بیشتر از حد معمول است و در بیشتر محل‌ها همراه با آپاتیت وجود دارد. این کانی هم به صورت میانبار در آپاتیت و هم در فضای بین بلورهای آن و در رگچه‌ها و دیگر فضاهای خالی تشکیل شده است. مقدار REE‌های اندازه‌گیری شده از موناژیت‌های کانسار اسفوردی از ۶۸/۹۷ تا ۷۱/۴۶ درصد وزنی (مقدار میانگین آن‌ها ۷۰/۱۳ درصد وزنی) متغیر است که مقدار آن‌ها با نمونه‌های بین المللی قابل مقایسه است. نکته قابل توجه نسبت Ce/La است که از ۲/۱۷ تا ۲/۳ متغیر است. مقدار Nd در فرمول موناژیت قابل توجه است و همراه با Ce و La بخش عمده REE را در ساختمان موناژیت به خود اختصاص داده است. مقدار کانی پاریزیت-سینتیزیت در اسفوردی کم است. تعدادی از کانی‌های خاکی کمیاب در کانسار اسفوردی دارای ترکیب شیمیایی حد واسط آلانیت و آپاتیت هستند و کم و بیش مشابه ترکیب شیمیایی بریتولیت هستند (بومری ۱۳۹۱).

۸-۲-۳- کانسار آپاتیت-آهن شمال اسفوردی

در ۳۶ کیلومتری شمال شرق بافق و در شمال کانسار مگنتیت-آپاتیت اسفوردی قرار دارد. این کانسار ویژگی‌های زمین‌شناسی آن مشابه مگنتیت-آپاتیت اسفوردی است. جدول‌های ۸-۲ و ۸-۳ نتایج تجزیه نمونه‌های مربوط به بلورهای آپاتیت و کانسنگ فسفات شمال اسفوردی را نشان می‌دهد (مختاری، ۱۳۹۰).

جدول ۸-۲- نمونه‌های مربوط به بلورهای آپاتیت و کانسنگ فسفات شمال اسفوردی

(مختاری، ۱۳۹۰)

ΣREE	Yb	Tm	Tb	Sm	Pr	Nd	Lu	La	Ho	Gd	Eu	Er	Dy	Ce	Y	sample
25406	105.5	19.2	62.9	566	1126.4	4010	12.7	5200	57.5	540	55.6	167	296	114440	1747.2	N.Sph.52
24424.8	109.5	20.5	62.5	556	1092.7	3890	13.6	4910	60.4	529	54.6	163.5	295	10802	1865.5	N.Sph.9
192282.8	85.4	15.4	49.4	435	868	3150	10.6	3890	46.8	410	42	128	230	8520	140.14	N.Sph.10

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۲۳

جدول ۸-۳- نمونه های مربوط به بلورهای آهن- آپاتیت و رگه سیلیسی آهن دار در شمال اسفوردی (مختاری، ۱۳۹۰)

Sample	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	ΣREE
N.Sph.13	643	3480	112	62.5	21.1	186.5	23	1565	5.4	1325	370	196	23.5	7.8	42.8	8063.6
N.Sph.2	615	2490	101	59.6	14.2	148.5	21	1080	5.5	981	265	149.5	19.4	7.7	41.9	5998.8
N.Sph.55	624	2420	104	59.9	14.8	151.5	20.7	1010	5.2	951	262	152.5	20	7.3	41.2	5851.6
N.Sph.5	492	2220	83.8	47.2	13	129	17.2	940	4.4	878	243	134	17	6	33.9	5258.5
N.Sph.15	1192	5860	191	106	34.6	318	39	2570	8.8	2230	606	332	39.2	13.1	70.6	13610.4

۴-۲-۸- کانسار آهن-آپاتیت چغارت

معدن چغارت در ۱۲ کیلومتری شمال شرق بافق و ۱۲۵ کیلومتری جنوب شرق یزد قرار دارد. ذخیره این کانسار بیش از ۲ میلیارد تن با عیار ۵۷/۴ درصد آهن و ۰/۴ درصد فسفر برآورد شده است (بزی وردی ۱۳۸۹).

ویژگی های ماده معدنی در چغارت شامل: ۱- کانسنگ غنی و کم فسفر غیر اکسیده ۱۳۷,۳ میلیون تن ۲- کانسنگ غنی و کم فسفر اکسیده ۴/۷ میلیون تن؛ ۳- کانسنگ غنی از فسفر غیر اکسیده ۴۵/۶ میلیون تن ۴- کانسنگ غنی فسفر دار اکسیده ۱۷/۱ میلیون تن ۵- کانسنگ فقیر ۱۱ میلیون تن ۶- میانگین ذخیره کل ۲۱۵/۷ میلیون تن.

مطالعات اکتشافی در این کانسار تا عمق بیش از ۸۰۰ متر انجام شده است. این کانسار در مجموعه ای از گدازه های آتشفشانی سنگ های پیروکلاستیک و اپی کلاستیک، همراه با میان لایه های رسوبی با سن پر کامبرین بالایی- کامبرین زیرین که مورد نفوذ سنگ های گرانیتی تا سینیتی و دایک های بازیگ قرار گرفته اند، تشکیل شده است. این کانسار عدسی شکل بوده؛ ۵۰۰ متر ضخامت، ۸۰۰ متر طول و ۳۰۰ متر عرض دارد (کشتگر قاسمی، ۱۳۸۹).

آلبیتیزاسیون، فلدسپاریزاسیون، فلوگوپیتیزاسیون، آمفیبولیزاسیون، اسکاپولیتیزاسیون، کلریتیزاسیون، سیلیسیفیکاسیون و سرپانتینیزاسیون از ویژگی های بارز دگرسانی این کانسار می باشد که قابل قیاس با محیطها و توده های آهن مرتبط با ماگماتیسیم آلکان و در ایالت ماگمایی کربناتیت است (کشتگر قاسمی، ۱۳۸۹).

در این کانسار، کانی اصلی آهن، مگنتیت می باشد که بر اثر مارتیتی، مقداری به هماتیت تبدیل شده است. در این کانسار آپاتیت به صورت پراکنده در متن و حاشیه به میزان کم دیده می شود (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

از نظر وجود آپاتیت کانسنگ معدن را می توان به انواع مختلف شامل: (۱) کانسنگ آهن کم آپاتیت؛ (۲) کانسنگ های مگنتیت-آپاتیت و آپاتیت-مگنتیت؛ (۳) زون غنی از آپاتیت و (۴) رگه-

۲۲۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

های آپاتیتی طبقه بندی نمود. از ویژگی‌های مهم این کانسار حضور رگچه‌های قرمز هیدروتوریت است که در هاله دگرسانی کانسار گسترش دارد (کشتگر قاسمی، ۱۳۸۹).

مقدار بیشینه کل عناصر نادر خاکی در آپاتیت‌های چغارت به ۱,۲ درصد می‌رسد. جمع کل عناصر نادر خاکی در مگنتیت‌های چغارت ۱۴۹-۲۱۰/۷۸ است. در گزارش دیگری شکاریان (۱۳۹۲) مقادیر جدول ۴-۸ را برای عناصر نادر خاکی این کانسار ارائه نموده است.

جدول ۸-۴- مجموع میانگین عناصر نادر خاکی در تیپ‌های مختلف کانسار (شکاریان، ۱۳۹۲).

محدوده	REE (گرم در تن)	LREE (گرم در تن)	HREE (گرم در تن)	$\frac{LREE}{HREE}$ (تن در گرم)
ماده معدنی	۹۰۴	۶۹۵	۲۰۹۵۶	۳/۳۱۷
ماده معدنی با آپاتیت بالا	۱۹۱۶	۱۸۶۰	۵۶	۳۳/۱۴۰
تیپ متاسوماتیک	۷۳۴	۶۴۳	۸۱	۷/۹۳۴
تیپ آلیتی	۴۳۳	۳۷۹	۵۴	۷/۰۰۶

۸-۲-۵- کانسار آهن - آپاتیت آنومالی شمالی چغارت

کانسار شمالی، در ۱۰ کیلومتری شمال تا شمال غرب کانسار چغارت قرار دارد. این کانسار دارای ۲۵۰ میلیون تن ذخیره آهن با عیار ۲۸/۴۷ درصد می‌باشد. اهمیت این کانسار به دلیل نزدیکی آن به محل کارخانه فرآوری در دست راه‌اندازی سه چاهون می‌باشد که می‌تواند بخش بزرگی از خوراک مورد نیاز آن را فراهم کند.

سنگ‌های آتشفشانی و نفوذی میزبان کانی‌سازی می‌باشند. سنگ‌های در برگرنده ماده معدنی دچار متاسوماتیسم شده و توسط دایک‌هایی از جنس دیوریت و سینیت قطع شده‌اند. سنگ‌های دگرگونی شامل میکاشیست، گنیس، آمفیبولیت، مرمر و کوارتزیت (کمپلکس دگرگونی بنه شور) در بخش شمالی و شمال شرق (کوه ساغند) رخمون دارند. فعالیت‌های تکتونیکی بعد از تشکیل کانسار، آن را به سه بخش غربی، مرکزی و شرقی تفکیک نموده است. این کانسار از دو نوع کانسنگ کم عیار (آلیت-کوارتز-مگنتیت) و پرعیار (آمفیبول-مگنتیت) تشکیل شده است. پیریت اصلی‌ترین کانی گوگردی در هر دو تیپ کانسنگ می‌باشد و با افزایش مقدار آهن مقدار گوگرد کاهش پیدا می‌کند. پیدایش کانی تائیت در این کانسار از یک طرف و بررسی‌های ژئوشیمیایی انجام یافته از سوی دیگر، بیانگر این است که منشأ این کانسار ماگمایی و از نوع کانسارهای آهن آپاتیتی کم فسفر می‌باشد (بهزادی، ۱۳۸۵).

دگرسانی سدیک، دگرسانی سیلیسی در کانسار آنومالی شمالی از گسترش نسبتاً وسیعی برخوردار است. طبق بررسی‌های پتروگرافی و ژئوشیمی، تشکیل آلیت صفحه شطرنجی در دگرسانی سدیک،

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۲۵

بافت جانشینی مگنتیت، غنی‌شدگی از عناصر آلکالن (Na,K) و تهی‌شدگی از عناصر غیر متحرک (V,Ni,Co) در کانسنگ کم عیار نشان‌دهنده تشکیل آن توسط فرایندهای هیدروترمالی است.

۸-۲-۶- کانسار شمالی چغارت

این کانسار از نوع آهن آپاتیتی است. مقدار REEs در این کانسار حدود ۲۶۰ گرم در تن، با نسبت LREE/HREE حدود ۸ گزارش شده است. بیشترین مقدار اکسید فسفر ۰/۶۸۸ درصد مربوط به بخش پرعیار کانسار می‌باشد. در بخش کم عیار، آپاتیت بیشتر با کانسنگ نوع آلیت مگنتیت همراه می‌باشد. مقادیر عناصر نادر خاکی در نمونه‌های کانسار آهن شمالی در جدول ۸-۶ آورده شده است (بهزادی، ۱۳۸۵).

جدول ۸-۵- نتایج آنالیز عناصر نادر خاکی در آنومالی شمالی چغارت (بهزادی، ۱۳۸۵).

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
UNITS	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
۱	۳۳٫۷	۳٫۴۴	۲٫۰۲	۰٫۲۹	۲٫۵۲	۰٫۶۵	۱۳	۰٫۳۳	۱۷٫۱	۴٫۸۴	۳٫۷۹	۰٫۶۲	۰٫۳	۱٫۹۶
۲	۱۶٫۷	۱٫۸۵	۱٫۰۹	۰٫۲۳	۱٫۹۱	۰٫۳۷	۶٫۶۵	۰٫۱۷	۹٫۲	۲٫۵۵	۲٫۲۸	۰٫۳۳	۰٫۱۶	۱٫۱
۳	۶۹٫۴	۱٫۸۹	۰٫۸۶	۰٫۳۹	۲٫۸۶	۰٫۳۱	۳۲٫۱	۰٫۱	۳۳٫۵	۷٫۸۶	۳٫۴۲	۰٫۳۷	۰٫۱۲	۰٫۶۹
۴	۴۱٫۸	۴۲٫۵	۳۳٫۳	۲٫۸۵	۴۵٫۴	۸٫۰۱	۱۸٫۱	۳٫۴۵	۲۲۵	۵۸٫۷	۴۸٫۴	۷٫۹۷	۳٫۴	۲۱٫۲
۵	۴۸٫۸	۷٫۰۷	۴٫۶۹	۰٫۴۳	۶٫۵۶	۱٫۴۷	۱۸٫۶	۰٫۸۴	۳۱٫۱	۷٫۷۷	۷٫۳۳	۱٫۲۱	۰٫۷۸	۵٫۰۷

۸-۲-۷- کانسار آپاتیت-اکسید آهن دار گزستان

کانسار گزستان (یا شیطور) در استان یزد و در حدود ۸۷ کیلومتری شهرستان بافق و در ۱۰ کیلومتری جنوب شرقی روستای گزستان واقع شده است. در این کانسار میزان P_2O_5 از چند دهم تا ۳۵ درصد متغیر است و شامل سه بخش کم عیار (۲/۵ تا ۴ درصد)، میانه (۴ تا ۸ درصد)، و پرعیار (با بیش از ۸ درصد) می‌باشد. در مطالعات اکتشافی تفصیلی ذخیره کانسار به صورت: ۳٫۵ میلیون تن کانسنگ با عیار ۲ درصد P_2O_5 ، ۱/۶۵ میلیون تن کانسنگ با عیار میانگین ۳ درصد و ۶۴۵ هزار تن با عیار میانگین ۴ درصد P_2O_5 تعیین شده است.

طبق گزارش سپهری راد و همکاران (۱۳۸۷) و مطالعات فرآوری بر روی کانسنگ، امکان تولید کنسانتره با عیار ۳۴ درصد P_2O_5 ، در این کانسار وجود دارد. مقدار Cl و F در این محصول به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۴ درصد است.

محدوده این کانسار عمدتاً از مجموعه سنگ‌های کربناته، آواری و آتشفشانی منسوب به پیرکامبرین-کامبرین زیرین (سری ریزو) تشکیل شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). توده‌های نفوذی حدواسط تا باریک به صورت آپوفیزهای کوچک در داخل واحدهای قدیمی تر دیده می‌شوند.

کانی‌های اصلی کانسار گزستان شامل: مگنتیت-مارتیت-هماتیت-پیریت-کالکوپیریت و اکسیدهای منگنز-تیتان و اسفالریت هستند. مطالعه مقاطع صیقلی از اعماق مختلف گمانه‌های اکتشافی نشان می‌دهد که مگنتیت در کلیه نمونه‌ها غالب است. پدیده مارتیتی به وضوح در آن‌ها نمایان است.

آپاتیت‌های کانسار به چهار شکل شامل: (۱) تمرکز بلورهای درشت آپاتیت در کمر بالای توده آهن؛ (۲) رگه‌های ضخیم آپاتیت با آغشتگی مگنتیت؛ (۳) وجود رگچه‌ها و بلورهای کوچک آپاتیت در سنگ سبز (ترمولیتی-اکتینولیتی) و (۴) آپاتیت-هماتیت-کلیست و بلورهای ریز آپاتیت پراکنده در متن سنگ دیده می‌شوند (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

توده‌های مگنتیتی و آپاتیت مگنتیتی کانسار گزستان مقادیر بالایی از وانادیم را نشان می‌دهند (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). میزان متوسط P_2O_5 در نمونه‌ها ۲۸ درصد، میزان فلئوئور ۵٫۸ درصد و کلر ۰/۰۱ درصد است. آپاتیت‌های منطقه از نظر عناصر نادر خاکی غنی می‌باشند (جدول ۸-۶) به طوری که حداقل و حداکثر میزان اکسید REE در نمونه‌های آزمایش شده به ترتیب ۱٫۶۸ درصد و ۳/۰۵ درصد می‌باشد. درصد متوسط عناصر مذکور در نمونه‌ها حدود ۲/۴۵ درصد است. آپاتیت، موناژیت، بادلثیت، اورتیت، آلانیت؛ سینشزیت؛ زئوتایم کانی‌های حاوی REEs این کانسار (با نسبت بالای LREE/HREE) هستند (جمالی، ۱۳۹۰). آپاتیت‌های گزستان از نوع فلئوئورآپاتیت هستند. شاخص آلومین سنگ، مقدار فلئوئور موجود، نسبت عناصر نادر خاکی و الگوی عناصر نادر خاکی آپاتیت‌ها نشان می‌دهد که آپاتیت‌های گزستان شباهت زیادی با کانسارهای آهن تیپ کایرونا در دیگر نقاط جهان و ماگماتیسیم کالک آلکالن دارند (سپهری راد و همکاران، ۱۳۸۷). در جدول ۸-۶ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های گزستان آورده شده است.

جدول ۸-۶- نتایج تجزیه شیمیایی تعدادی از نمونه‌های گزستان (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

Sample	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	REE Σ
Ga.2	۶۸۷	۵۲۰	۳۵۴	۱۷۱	۴۱٫۱	۵۴۳	۵۳٫۷	۳۱۲۰	۱۳٫۶	۳۳۵۰	۸۵۷	۵۳۸	۶۶٫۷	۲۱٫۸	۱۲۱	۱۵۷۵۸
Ga.7	۷۱۲	۴۹۷	۳۳۷	۱۶۰	۳۱	۵۰۲	۴۹٫۶	۳۳۹۰	۱۲٫۱	۲۸۱۰	۷۳۸	۵۰۶	۶۹٫۸	۲۰٫۴	۱۱۶	۱۳۳۹۴
Ga.6	۶۳۲	۵۵۶۰	۳۰۷	۱۵۹	۳۱٫۱	۴۳۴	۴۸٫۷	۳۳۲۰	۱۲٫۳	۳۷۸۰	۷۶۸	۴۳۳	۵۴٫۲	۲۰٫۶	۱۱۴	۱۴۰۴۴
Ga.4	۷۳۵	۴۴۲۰	۳۳۸	۱۷۱	۲۸٫۲	۴۵۴	۵۳٫۷	۲۰۳۰	۱۴٫۱	۳۳۶۰	۶۳۲	۴۳۲	۵۸٫۶	۲۲٫۸	۱۳۰	۱۱۸۶۸
Ga.1	۷۳۶	۳۳۹۰	۱۴۴	۷۶٫۴	۱۶٫۵	۲۱۳	۳۳٫۹	۱۱۰۰	۶٫۷۳	۱۳۳۰	۳۴۰	۲۱۶	۲۶٫۸	۹٫۹۳	۵۹٫۲	۵۹۹۸
Ga.3	۷۳۶	۱۱۵۰	۶۰٫۸	۳۹٫۸	۹٫۱۵	۹۸٫۲	۹٫۴	۵۲۱	۲٫۵	۶۰۵	۱۶۳	۱۰۵	۱۱٫۸	۳٫۷۹	۲۲٫۳	۴۹۳۹
Ga.8	۷۳۶	۶۳۴	۵۳٫۴	۳۰٫۱	۵٫۶	۶۹٫۲	۸۹٫۷	۳۰۵	۲٫۶۹	۳۵۸	۹۳	۶۳٫۹	۹٫۳۶	۴	۳۴٫۵	۱۷۶۳
Ga.5	۷۳۶	۶۳۲	۵۳٫۲	۲۹	۵٫۷۵	۶۹٫۲	۸۶٫۳	۳۱۲	۲٫۷۶	۳۶۲	۹۲٫۴	۶۵٫۶	۹٫۳۵	۳٫۹۸	۲۴	۱۷۵۸

۸-۲-۸- کانسار آهن- آپاتیت چاه گز

این کانسار در ۶۵ کیلومتری شمال شهرستان بافق و در ۵۵ کیلومتری شمال معدن چغارت واقع شده است. ذخیره اقتصادی کانسنگ ۹۹/۴ میلیون تن با عیار فسفر ۰,۵۶ درصد و کنسانتره احتمالی آپاتیت به مقدار ۱۰۳۹۰۶۶ تن می‌باشد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). از مجموع ۹۹/۴ میلیون تن، ۹۰ میلیون تن سنگ معدن پرعیار و حدود ۹/۴ میلیون تن سنگ معدن کم عیار است. عیار متوسط آهن ۵۶ درصد می‌باشد. کانسار به شکل نوارهای بریده بریده در بین سنگ‌های متاسوماتیت دگرسان شده سازند ریزو رخنمون دارد. به لحاظ منشأ، سنگ آهن چاه گز از تیپ متاسوماتیت بوده و با توجه به اطلاعات زمین شناسی می‌توان تشکیل این سنگ آهن را در ارتباط با نفوذ گرانیتوئید زیرگان دانست. سری ریزو شامل دولومیت و تناوبی از شیل، ماسه سنگ، کنگلومرا و سنگ‌های آذرین است. گرانیت، دیوریت، گرانودیوریت، گابرو و دایک‌های دیابازی سنگ‌های نفوذی، ریولیت، آندزیت، و داسیت سنگ‌های آتشفشانی منطقه می‌باشند. دگرسانی شدید سنگ میزبان شامل دگرسانی سدیک (آلبیتیزاسیون) و متاسوماتیسم به صورت تشکیل کانی‌های ثانویه تروملیت، اکتینولیت، کلریت و اپیدوت در منطقه موثر بوده‌اند (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

پنج نوع سنگ آهن شامل: (۱) سنگ آهن مگنتیت آپاتیت‌دار؛ (۲) سنگ آهن مگنتیت؛ (۳) سنگ آهن مگنتیت سیلیکاته و مگنتیت آلبیت‌دار؛ (۴) سنگ آهن مگنتیت آپاتیت پیریت‌دار؛ و (۵) سنگ آهن مگنتیت پیریت‌دار گزارش شده است. آپاتیت و تا حدی اورتیت پارژانزهای کانیایی یاد شده در چاه گز را همراهی می‌نمایند. فلوتورآپاتیت معمول‌ترین نوع آپاتیت در کانسار چاه گز است. ذخیره قابل توجهی از عناصر نادر خاکی (به ویژه مقدار La+Ce+Pr) و تمرکز بالایی از وانادیم در آپاتیت‌های چاه گز وجود دارد. میزان REEs در چاه گز ۰/۹۲ تا ۱/۰۷ درصد در آپاتیت‌های همراه با ارتیت گزارش شده است، که ۶۸ درصد آن را سریم و لانتانیم تشکیل می‌دهند. میزان سریم ۲ تا ۳ برابر بیشتر از میزان لانتانیم است (رنجبر بافقی، ۱۳۸۱). در جدول‌های ۷-۸ و ۸-۸ نتایج تجزیه شیمیایی چند نمونه از کانسار چاه گز آورده شده است.

جدول ۷-۸- محتوای فسفات، لانتانیم و سریم در تعدادی از نمونه های کانسار چاه گز (عابدیان و همکاران، ۱۳۶۲).

Nd (ppm)	Ce (ppm)	La (ppm)	P ₂ O ₅ (%)	عناصر
				نوع سنگ
*	1300	740	10.1	روتیل
*	-	670	5.74	کالکوپیریت
*	*	330	33.2	تورمالین

۲۲۸ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

جدول ۸-۸- نتایج تجزیه شیمیایی کانسنگ آهن چاه گز

Sample	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	Σ REE
Ch.G.3	۵۳	۳۹۱	۵,۸۴	۲,۲	۱,۲۷	۱۴,۷	۰,۷۴	۱۹۹	۰,۲۴	۱۵۹	۱۷,۸	۲۲,۵	۱,۴۲	۰,۲۷	۱,۶۸	۹۰,۶۶
CH.G.1	۹۲	۳۹۴	۱۴,۴	۴,۹	۳,۷۵	۳۱,۷	۱,۹۳	۳۱۴	۰,۲۶	۲۸۲	۸۳,۴	۴۰,۲	۳,۲۸	۰,۵	۳,۰۹	۱۵۲۴,۵

۸-۲-۹- کانسار آهن-آپاتیت شمال چاه گز

در بخش شمالی آهن آپاتیت چاه گز در حدود ۱ کیلومتری از این کانسار در محلی به نام بی کند در روستای زریگان کانسار آهن-آپاتیت شمال چاه گز (آنومالی B ۱۴) واقع شده است. تمرکز بالایی از عناصر نادر خاکی (جدول ۸-۹) و وانادیم در کانسار آهن-آپاتیت شمال چاه گز گزارش شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

جدول ۸-۹- نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های مربوط کانسار آهن چاه گز

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La
80.M.CH.G.3	۳۹۱	۵,۸۴	۲,۲	۱,۲۷	۱۴,۷	۰,۷۴	۱۹۹
80.M.CH.G.4	۱۲,۲	۱,۴۸	۰,۷۱	۰,۱۹	۱,۷۷	۰,۲۳	۵,۴
80.M.CH.G.5	۲۳۵	۵,۳۸	۱,۸۹	۰,۹۵	۱۲,۹	۰,۶۷	۱۰,۴
Sample	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
80.M.CH.G.3	۰,۲۴	۱۵۹	۴۷,۸	۲۲,۵	۱,۴۲	۰,۲۷	۱,۶۸
80.M.CH.G.4	۰,۰۸	۶,۹۶	۱,۷۵	۱,۷	۰,۲۶	۰,۰۹	۰,۸۶
80.M.CH.G.5	۰,۱۵	۱۱۷	۳۲,۶	۱۸,۴	۱,۳۱	۰,۱۹	۱,۲۱

۸-۲-۱۰- کانسار آهن-آپاتیت سه چاهون

این کانسار در ۴۵ کیلومتری شمال شرق بافق واقع شده است. معدن سه چاهون مشتمل بر دو آنومالی X و IX است که در فاصله سه کیلومتری از یکدیگر قرار دارند. آنومالی X ذخیره‌ای حدود ۱۲/۵ میلیون تن و آنومالی IX که شامل دو توده شمالی و جنوبی با ذخیره زمین شناسی ۱۳۲ میلیون تن هستند. از این مقدار، حدود ۹۵ میلیون تن با عیار آهن متوسط ۳۷/۲ و فسفر ۰/۰۸ درصد قابل استحصال می‌باشند. کانسنگ کانسار سه چاهون از نوع مگنتیت وانادیوم تیتان دار است؛ به طوری که متوسط عیار دی‌اکسید تیتانیوم آن حدود ۲/۳ درصد با میانگین ۰/۲۳ درصد وانادیوم می‌باشد.

سری ریزو سنگ درونگیر کانسار سه چاهون است. این سری توسط توده‌های نفوذی از قبیل گرانیت‌های آلکالن و کالک آلکالن و دایک‌های بازیک کامبرین قطع و دگرسان شده‌اند.

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۲۹

سنگ‌های رسوبی و آتشفشانی منطقه تحت تأثیر دگرگونی و دگرنهادی قرار گرفته که حاصل آن توسعه اپیدوت-اکتینولیت-فلدسپار و متاسوماتیت است. توده‌های نفوذی آذرین شامل دیوریت و گرانیت هستند که مربوط به ماگماتیسم بعد از کامبرین زیرین بوده و تحت متاسوماتیزم نیز واقع نشده‌اند. مطالعات ژئوشیمیایی که بر روی این نفوذی‌ها صورت گرفته، آن‌ها را حاصل از تفریق ماگمایی قلمداد می‌کند این سنگ‌ها هیچ‌گونه قرابت ژنتیکی با توده‌های کانسنگ نشان نمی‌دهد. به نظر می‌رسد که این توده‌های نفوذی می‌بایست بعد از عملکرد وسیع پدیده متاسوماتیزم در تشکیلات آتشفشانی رسوبی دربرگیرنده کانسارنفوذ کرده باشند. به طوری که متاسوماتیت‌ها و کانه‌های مگنتیت در مرز با دیوریت‌ها تجدید تبلور یافته‌اند (قدیمی، ۱۳۸۸).

در کانسار سه چاهون دو تیپ کانسنگ شامل: ۱) کانسنگ‌های مگنتیت پرعیار با بیش از ۴۵ درصد آهن، ؛ ۲) کانسنگ‌های مگنتیت کم عیار (با کمتر از ۴۵ درصد آهن) که با توجه به پاراژنز غیر معدنی به انواع: الف) کانسنگ مگنتیت آلیت ب) کانسنگ مگنتیت اکتینولیت ج) کانسنگ مگنتیت اسکاپولیت طبقه بندی شده است (قدیمی ۱۳۸۸). در مورد نحوه تشکیل این کانسار نظریات متفاوتی از جمله خاستگاه ولکانیک-رسوبی، کانسار ماگمایی مشابه نوع کایرونا و رسوبی برون‌دمی سین ژنتیک و... وجود دارد (قدیمی، ۱۳۸۸). مگنتیت، همتایت، ایلمنیت، اسفن و روتیل که اغلب در مقاطع صیقلی بافت برشی و پورفیروکلاست را نشان می‌دهند. هم‌چنین می‌توان جانشینی ایلمنیت توسط آناتاز را در سنگ‌ها مشاهده کرد. در این کانسار مقدار فسفر نسبت به چغارت و اسفوردی پایین است ولی تیتانیوم، وانادیم و عناصر نادر خاکی بالایی دارد. نتایج حاصل از عناصر نادر خاکی کانسار سه چاهون در جدول ۸-۱۰ نشان داده شده است. عیار مجموع REE در سه چاهون برابر ۲۶۵۳/۹ تا ۲۶۳۲/۲ گزارش شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

جدول ۸-۱۰- آنالیز مربوط به توده آهن حاوی مقدار جزیی فسفات را در کانسار آهن سه چاهون (مختاری، ۱۳۹۰)

Sample	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	ΣREE
S.Ch.4	140	1050	41.2	20	5.19	61.9	6.98	502	1.67	420	117	66.1	7.75	2.38	13.6	2401.8

۸-۲-۱۱- کانسار آپاتیت زیرگان

این کانسار در ۵۰ کیلومتری شمال بافق و ۲/۵ کیلومتری جنوب غربی روستای زیرگان واقع است. حدود ۵۱۰۰۰۰ تن ذخیره با عیار ۳ درصد P_2O_5 دارد. حداکثر آپاتیت استحصال با مشخصات کنسانتره اسفوردی ۳۲۲۱۰ تن است. در این کانسار آپاتیت از نوع رگه‌ای است. عناصر نادر خاکی کانسار زیرگان بین ۰/۷۸-۱/۱۵ درصد است (فرخندی، ۱۳۷۷).

۲۳۰/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

سنگ‌هایی که در این منطقه برونزد دارند؛ شامل سنگ‌های اسیدی خروجی (ریولیت ریوداست و داسیت) هستند. این سنگ‌ها سیلیسی و به طور محدود کلریتی و آرژیلی شده‌اند. در زیر آن‌ها سنگ‌های دگرسان شده سبز زیتونی (به احتمال دیوریت و گابرو) قرار دارد که در اثر فرآیندهای ثانویه آمفیبولی، اپیدوتی و کلریتی شده‌اند. توده‌های نفوذی با ترکیب دیوریتی- گابرویی در ریولیت‌ها نفوذ کرده و خود توسط دایک‌های بازیگ قطع شده‌اند. در صحرا، رگچه‌های نامنظمی از کانی‌سازی آپاتیت به همراه کلسیت و کوارتز در این سنگ‌های دگرسان نمایان است.

آپاتیت دارای بلورهای درشت و شکل‌دار به رنگ زرد عسلی است که در متن رگه‌ها به خوبی دیده می‌شود. اکسید آهن و آمفیبول‌های رشته‌ای به همراه و در کنار رگه‌های آپاتیت‌دار مشاهده می‌شوند. همچنین رگه‌های صورتی رنگ شامل آپاتیت و فلدسپار در کنار و درون سنگ‌های آمفیبولیتی نمایان هستند. این آمفیبولیت‌ها بیشتر از نوع متاسوماتیک تا ماگمایی هستند. نتایج تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی در فسفات زیرگان در جدول ۸-۱۱ آمده است.

جدول ۸-۱۱- نتایج تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی در فسفات زیرگان (مختاری، ۱۳۹۰).

Sample	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	Σ REE
Za.10	۵۰۲	۴۷۰	۲۴۱	۱۲۰	۲۲٫۸	۳۷۷	۳۸۱	۲۰۵	۱۰٫۷	۲۶۴	۶۸	۴۱۲	۴۵۵	۱۵۳	۸۸۸	۱۲۰۳۱
Za.12	۶۸۴	۴۶۴	۲۱۷	۱۱۴	۲۲٫۱	۳۳۳	۳۵۴	۲۰۵	۱۰٫۲	۲۶۷	۶۵	۴۶۸	۴۰۳	۱۴٫۷	۸۵۲	۱۱۷۳۳
Za.07	۴۰۷	۳۳۰	۱۶۲	۸۳٫۴	۱۵٫۸	۲۲۹	۲۵۸	۱۳۴	۷٫۴۷	۱۶۷	۴۷۸	۲۶۲	۳۰	۱۰٫۷	۶۲۳	۸۱۹۳٫۵
Za.9	۲۲۴	۲۱۰۰	۱۰۲	۵۳٫۴	۱۱٫۶	۱۵۲	۱۶٫۵	۸۸۸	۴٫۷۶	۱۰۱۰	۲۷۰	۱۶۰	۱۸۸	۶۹۴	۴۰	۵۰۵۸

۸-۲-۱۲- کانسار آپاتیت- آهن لکه سیاه

این کانسار در ۴۰ کیلومتری شمال شرق بافق و حدود ۵ کیلومتری شرق کانسار آهن-آپاتیت اسفوردی واقع شده است. آهن-آپاتیت لکه سیاه حدود ۸۰۰ هزار تن ذخیره با عیار ۴/۵ درصد P_2O_5 دارد. بیشینه آپاتیت استحصالی با عیار کنسانتره اسفوردی ۷۵۷۹۰ تن است و مقدار وانادیم لکه سیاه ۴۶۹ گرم در تن است (فرخندی، ۱۳۷۷).

شامل سری ریزو با رخساره آتشفشانی-رسوبی مشتمل بر دولومیت شیل ماسه‌سنگ توف و سنگ‌های ریولیتی سنگ میزبان کانسار آپاتیت- آهن لکه سیاه می‌باشد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). سنگ‌های بلافصل کانسار شامل کوارتزپورفیر، ریولیت، و توف‌های ریولیتی هستند. دایک‌های بازیگ متعددی به رنگ سبز روشن و تیره در داخل آن‌ها دیده می‌شود. در اثر دگرسانی سطحی در این سنگ‌ها مقدار زیادی ژپیس و کانی‌های رسی ایجاد نموده است.

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران ۲۳۱

توده‌های کانسنگ آهن از نوع هماتیت و مگنتیت همراه با رگه‌ها و لکه‌های پراکنده آپاتیت در سرتاسر کانسار رخنمون دارند که بر اساس ویژگی‌های کانی‌شناسی، به ۷ توده معدنی تقسیم شده است.

در این کانسار عناصر نادر خاکی سبک بیش از عناصر سنگین است. مقدار لاتانیم ۱۶۳۵ گرم در تن، سریم بیش ۲۱۰۰ و نئودیمیم کمتر از ۶۰ گرم در تن گزارش شده است. در جدول ۸-۱۲ نتایج تجزیه شیمیایی سه نمونه از آپاتیت و کانسنگ فسفات‌ه کانسار لکه سیاه آورده شده است.

جدول ۸-۱۲- نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های آپاتیت و کانسنگ فسفات‌ه کانسار لکه سیاه (مختاری، ۱۳۹۰)

Sample	Y	Ce	Dy	Er	EU	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	REE
La.84A	1383.2	9311	253	138	41.9	498	48.2	4230	10.2	3660	1112	534	56.4	15.2	81	21672.5
LA.14	1019.2	9310	193	106.5	38.2	415	3508	4230	707	3600	1011	437	43.6	11.2	62.3	20520.2
La.11	1087	8410	252	124	35.4	401	39.7	3850	9.47	3690	1070	488	49.2	15.3	85.1	19606

۸-۲-۱۳- کانسار آهن- آپاتیت تلخ آب

این کانسار درحد فاصل معدن اسفوردی و معدن سه چاهون قرار دارد. میانگین آهن در منطقه ۲۰ درصد و فسفر ۰/۶۷ درصد است (محب علی، ۱۳۹۰).

مهمترین واحدهای سنگی منطقه شامل تناوبی از سنگ‌های شیلی، ماسه‌سنگ ریزدانه و دولومیت قهوه‌ای رنگ سری ریزو با سن کامبرین است. توده‌های سینیتی، گرانودیوریتی تا گابرویی که سری ریزو را قطع کرده و سبب دگرگونی اندک سنگ‌های کربناته، توفی و تشکیل کانی‌های ثانویه (کلریت، سرسیت، اپیدوت) و یا رگه‌های ثانویه کوارتزی در منطقه شده‌اند (محب علی، ۱۳۹۰).

میانگین مجموع عناصر نادر خاکی در این کانسار، حدود ۰/۲۷ درصد است. بیشترین میانگین مربوط به عناصر سریم، لاتانیم و نئودیمیم به ترتیب با مقادیر ۱۲۰۰، ۵۷۸ و ۴۲۷ گرم در تن است. میانگین عناصر ایتربیم و پرازئودیمیم به ترتیب ۱۷۵ و ۱۲۱ گرم در تن است و میانگین بقیه عناصر نادر منطقه کمتر ۱۰۰ گرم در تن گزارش شده است.

۸-۲-۱۴- کانسار آهن-آپاتیت میشدوان

۲۷ کیلومتری شمال شهرستان بافق و ۱۷ کیلومتری شمال معدن چغارت (در مسیر چغارت به چادرملو و زیرگان) واقع شده است. این کانسار توسط شرکت سنگ آهن مرکزی مورد مطالعات تفصیلی قرار گرفته و تحت آنومالی شماره ۹ آورده شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). ذخیره کانسار میشدوان ۲۰ میلیون تن با عیار ۴۰/۵۸ درصد آهن، ۰/۴۳ درصد فسفر و ۰/۰۴ درصد گوگرد می‌باشد. عیار آهن در بخش شرقی ۳۵ درصد، بخش مرکزی با متوسط ۲۶/۳

۲۳۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

درصد آهن و بخش غربی ۲۰ درصد است. مقدار فسفر در بخش شرقی ۰/۲۴ درصد، مرکزی ۰/۱ درصد و غربی ۰/۱۲ درصد می‌باشد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). سری ریزو با رخساره آتشفشانی-رسوبی، سنگ میزبان کانسار است. این کانسار از دو مجموعه سنگ‌های قدیمی دگرگون شده در قسمت جنوبی و رسوبات آتشفشانی حاوی مواد معدنی در قسمت شمالی تشکیل شده است. سنگ‌های دگرگونی عمدتاً شامل لایه‌های دولومیتی کریستالیزه قهوه‌ای رنگ، گنیس، کوارتزیت و شیست‌های سیاه تشکیل شده است. در بخش شمالی گرانیتهای پورفیری ساب ولکانیک بخش‌هایی از این محدوده را به خود اختصاص می‌دهد که توسط دایک‌ها و استوک‌های دیوریتی مورد هجوم قرار گرفته‌اند. محلول‌های ثانویه موجب آلبیتی شدن، سیلیسی شدن، آمفیبولیتی شدن و کلریتی شدن واحدهای سنگی منطقه در مرز گرانیتهای پورفیری با سنگ‌های آهکی و در اطراف شکستگی‌های اصلی شده است. سنگ‌های آذرین اسیدی خروجی با رنگ روشن (ریولیت - کوارتز پورفیر) در قسمت‌های دگرسان شده مشاهده می‌شوند.

مگنتیت (به صورت کریستال‌های اتومورف و نیمه اتومورف)، هماتیت و روتیل در این کانسار وجود دارند. هم‌چنین آثار کمی از آپاتیت به صورت بلور ریز شکل‌دار، پراکنده در متن کانسنگ و رگه‌هایی از آن در کانسار وجود دارد. مدل ماگمایی کانسارهای اکسید آهن - آپاتیت تیپ کایرونا، نظریه غالب در منشأ کانی‌سازی منطقه است. از دیگر نظریات می‌توان متاسوماتیسم را نام برد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

بیشینه عیار مجموع عناصر نادر خاکی در کانسار میشدوان ۹۴۹/۵ گرم در تن و طبق یک منبع دیگر، ۱۰۸۹/۵۱ گزارش شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). در جدول ۸-۱۳ نتایج تجزیه شیمیایی یک نمونه از توده آهن حاوی مقدار جزئی فسفات از کانسار میشدوان ارائه شده است.

جدول ۸-۱۳ - نتایج تجزیه شیمیایی یک نمونه توده آهن حاوی مقدار جزئی فسفات در میشدوان (مختاری، ۱۳۹۰)

Sample	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	ΣREE
Mt.6	140	405	17.4	6.93	5.52	30.5	2.57	183	0.76	200	51.5	36.1	3.78	0.88	5.6	1090.51

۱۵-۲-۸- کانسار آهن فسفات دار چشمه فیروزی

این کانسار در ۵۷ کیلومتری شمال شرقی بافق قرار دارد. راه دستیابی به آن از طریق جاده بافق- بهاباد چشمه فیروزی قابل دسترسی است. چند توده آهن نسبتاً کوچک در میان سنگ‌های دولومیتی و سنگ‌های آتشفشانی ریولیتی و سنگ‌های دیابازی رخمون دارد. توده آهن نسبتاً بزرگی در حدود ۵۰۰ متری شمال شرق چشمه فیروزی قرار گرفته است که بخش شرقی به صورت قابل توجهی

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۳۳

آپاتیت داشته و به صورت آهن- آپاتیت نمایان است. در این محدوده تمرکز بالایی از وانادیم وجود دارد که حاوی ۶۶۵-۲۰۸۰ گرم در تن می‌باشد. مجموع عبار REEs در چشمه فیروزی بین ۴۲۰۳-۲۲۳۵ گرم در تن متغیر است در جدول ۸-۱۴ نتایج تجزیه شیمیایی دو نمونه آهن-آپاتیت مربوط کانساری چشمه فیروزی آورده شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲؛ مختاری، ۱۳۹۰).

جدول ۸-۱۴- نتایج تجزیه شیمیایی دو نمونه آهن-آپاتیت مربوط کانساری چشمه فیروزی (مختاری، ۱۳۹۰)

sample	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	ΣREE
Ch.F.3	132	1150	64.7	29.4	8.64	98.3	9.75	559	2.2	524	148	95.1	12.1	3.35	19.7	2856
Ch.F.5	110	461	33	13.4	4.7	49.4	4.63	234	0.97	238	64.6	47.5	6.18	1.51	8.87	1278

۸-۲-۱۶- کانسار آپاتیت- آهن شکرآب

این کانسار در جنوب معدن چادرملو و فاصله ۴ کیلومتری آن واقع شده است. این کانسار در مسیر بافق چادرملو در ضلع شرقی جاده و در مجاورت چاه آبی به نام شکر آب قرار دارد. رخنمون سنگی گسترده در اطراف این کانسار عمدتاً از سنگ‌های آتشفشانی اسیدی با ترکیب ریولیتی و دولومیت‌های قهوه‌ای رنگ در سری ریزو می‌باشند. کانسنگ آهن به صورت دایک‌های آهن‌دار در طولی حدود ۲۰۰ متر در دو مجموعه جدا، قابل رویت هستند. در مجموعه اول، آپاتیت به صورت بلورهای ریز تا درشت و پراکنده در متن سنگ نمایان است. در مجموعه دوم آهن با فاصله حدود ۵۰۰ متر از مجموعه اول قرار دارد و توده اصلی آهن منطقه را تشکیل می‌دهد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲؛ عشق آبادی و دری، ۱۳۷۹).

کانی‌های اصلی کانسار شامل مگنتیت، هماتیت و آپاتیت هستند. بالاترین عیار مجموع عناصر نادر خاکی در کانسار شکرآب ۱۲۴۹ گرم در تن می‌باشد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). در جداول ۸-۱۵ و ۸-۱۶ نتایج تجزیه شیمیایی چند نمونه آهن-آپاتیت شکرآب ارائه شده است.

جدول ۸-۱۵- نتایج تجزیه شیمیایی چند نمونه آهن-آپاتیت شکرآب (عابدیان و همکاران، ۱۳۶۲)

نمونه	P ₂ O ₅	La	Ce	Nd	Y
سنگ دگرسان	۲,۲	۹۰	۳۴۰	<۶۰	۵۸۰
کانسنگ آپاتیتی	۱۵,۴	۱۱۰۰	۲۲۰۰	۹۰	>۱۰۰۰
کانسنگ آپاتیتی	۲۱,۸	۷۵۰	۱۷۰۰	<۶۰	>۱۰۰۰
کانسنگ آپاتیتی	۱۳,۲	۹۰۰	۱۴۵۰	<۶۰	>۱۰۰۰
کانسنگ آپاتیتی	۲۵,۲	۱۲۵۰	۲۵۰۰	<۶۰	>۱۰۰۰

۲۳۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

جدول ۸-۱۶- نتایج تجزیه شیمیایی چند نمونه آهن-آپاتیت شکرآب (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La
180 M SH.1	586	20.80	8.13	4.60	35.80	2.86	258
180 M SH.2	170	7.06	2.89	1.51	11.40	0.99	78.6
180 M SH.3	10.5	4.75	3.64	0.3	2.94	0.87	5.2
180 M SH.4	272	29.40	13.80	4.13	37.20	4.70	104
Sample	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
180 M SH.1	0.63	219	63.90	38.80	4.13	0.88	5.46
180 M SH.2	0.27	67.80	19	11.90	1.36	0.31	2.01
180 M SH.3	0.64	5.67	1.33	1.76	0.61	0.53	4.49
180 M SH.4	1.21	145	34.90	32.50	5.04	1.60	10.10

۸-۲-۱۷- کانسار آهن-آپاتیت گلمنده

این کانسار در شمال شرق ساغند واقع است. کانی‌سازی به شکل یک توده کوچک آهن و به صورت مگنتیت و هماتیت، همراه سنگ‌های پیروکسنیتی (عمدتاً اوژیت تیتان دار) در کمپلکس بنه شور تشکیل شده است. میکاشیست، گنایس، آمفیبولیت، مرمر و کوارتزیت سنگ‌های میزبان کانسار هستند. در این مجموعه بنه شور، سنگ‌های کربناته به صورت عدسی‌ها و لایه‌هایی از مرمر و گاه‌آسکارن در بخش‌های بالایی قرار دارند. افزون بر این کانسار، اندیس دیگری از آهن رگه‌ای در درون یک افق مرمر اسکارنی در شمال توده آهن گلمنده وجود دارد. در جدول ۸-۱۷ نتایج تجزیه شیمیایی دو نمونه آهن-آپاتیت گلمنده ارائه شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

جدول ۸-۱۷- نتایج تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی نمونه های آهن-آپاتیت گلمنده (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La
80. M GE.1	1	0.13	0.09	0.02	0.15	0.02	0
80. M GE.2	3	0.12	0.06	0.04	0.17	0.02	1.6
Sample	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
80. M GE.1	0	0.57	0.13	0.13	0.02	0	0.09
80. M GE.2	0	1.13	0.36	0.17	0.02	0	0.05

۸-۲-۱۸- کانسار های آهن جنوب شرق بافق (مزرعه حوض و تل مبارکه)

دو افق آهن دار، یکی در ۱۵ کیلومتری و دیگری در ۵ کیلومتری جنوب شرق بافق، در جاده بافق - مبارکه و مبارکه-زرنند وجود دارد. توده آهن در جنوب شرق روستای مبارکه به نام مزرعه حوض و توده آهن در شرق روستای مبارکه تحت نام تل مبارکه خوانده می‌شوند (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران ۲۳۵

سنگ‌های دربرگیرنده کانسار تل مبارکه کمپلکس میشدوان است که شامل سنگ‌های مرمر، کوارتزیت و میکاشیست هستند. دولومیت شیل و ماسه‌سنگ همراه با توف و گدازه اسیدی سری ریزو سنگ‌های میزبان کانسنگ مزرعه حوض را تشکیل می‌دهند. در تل مبارکه مگنتیت کانه عمده می‌باشد که بر اثر پدیده مارتیتیزاسیون به هماتیت تبدیل شده‌اند. پیریت به صورت بلورهای درشت در حفرات سنگ میزبان وجود دارد، که اکثراً به اکسیدهای آهن دگرسان شده‌اند. در بخش‌هایی از این توده، آغشتگی از فسفات به ویژه در توده نزدیک‌تر به بافق (توده شمالی) دیده می‌شود. اندیس دیگری از آهن در جنوب‌شرق توده‌های آهن فوق‌الذکر در محلی به نام مزرعه حوض پایین وجود دارد. در این محل، نوع کانه، هماتیستی است که در سنگ‌های سری ریزو تشکیل شده است. با توجه به تمرکز بالایی از عناصر نادر خاکی در کانسارهای مناطق مجاور (بافق پشت بادام)، محدوده مزرعه حوض پایین نیز مستعد به نظر می‌رسد. در جدول ۸-۱۸ نتایج تجزیه شیمیایی دو نمونه از کانسارهای آهن جنوب‌شرق بافق ارائه شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

جدول ۸-۱۸- نتایج تجزیه شیمیایی عناصر نادرخاکی برای دو نمونه کانسار آهن جنوب شرق بافق (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲)

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La
M.SM. 80.3	68	3.35	1.54	4.60	5.52	0.52	34
M.SM. 80.6	660	14.50	5.54	3.57	33.70	1.99	333
Sample	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
M.SM. 80.3	0.16	35	9.53	4.66	0.67	0.2	1.08
M.SM. 80.6	0.43	293	86.90	41.40	3.47	0.68	3.57

۸-۲-۱۹- کانسارهای آهن شمال شرق آریز

این کانسار در شمال شرق آریز و ۱۵ کیلومتری جنوب‌غرب معدن آهن چادرمو قرار دارد. شامل چندین توده آهن نسبتاً بزرگ به صورت متوالی در امتداد شرقی-غربی می‌باشد. اولین توده آهن‌دار از سمت غرب در داخل دره گلیسه واقع شده است. رخنمون آهن به صورت دو تپه مجزا که با فاصله نزدیک به هم قرار گرفته‌اند. واحدهای سنگی گسترده در این منطقه شامل شیل‌ها و شیست‌های سبز تا سیاه تیره رنگ و دولومیت‌های قهوه‌ای رنگ می‌باشند. همچنین توده نفوذی سیاه‌رنگ دانه متوسط با ترکیب گابرو در مجاورت توده آهن وجود دارد. آهن دارای حالت تقریباً ورقه ای می‌باشد و در امتداد لایه‌بندی شیست‌ها و شیل‌ها مشاهده می‌شود (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

توده آهن دیگر به شکل بلوک‌های مجزا با ابعاد ۱۰*۲۰ مترمربع در امتداد شمال‌غرب- جنوب‌شرق است. مجموعه‌ای از شیست، کوارتزیت و دولومیت چرت‌دار، شیل و ماسه سنگ

۲۳۶/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

همراه با سنگ‌های دیابازی و ریولیتی عدسی‌های آهن منطقه را در بر گرفته‌اند. بخشی از گرانیت صورتی رنگ زیریگان نیز در این منطقه برنزد دارد.

توده آهن دیگر در شرق توده فوق‌الذکر متشکل از هماتیت، مگنتیت، گوتیت، هیدروگوتیت و لیمونیت رخنمون دارد. با توجه به استعداد معدنی کانسارهای مناطق مجاور (بافق پشت بادام)، توده‌های آهن این منطقه نیز مستعد کانی‌سازی عناصر نادر خاکی و وانادیم به نظر می‌رسند. در جدول ۸-۱۹ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های کانسارهای آهن شمال شرق آریز ارائه شده است (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

جدول ۸-۱۹- نتایج تجزیه شیمیایی عناصر نادرخاکی برای چهار نمونه مربوط به ذخایر آهن شمال-شرق آریز (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲)

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La
80.M.NE.A1	649	14.40	4.90	3.75	31.70	1.93	314
80.M.NE.A2	199	5.57	2.03	1.22	11.10	0.73	99.8
80.M.NE.A3	392	8.03	2.60	2.25	18	1.03	205
80.M.NE.A4	10.5	0.86	0.49	0.19	1.13	0.16	4.6
Sample	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
80.M.NE.A1	0.36	282	83.40	40.20	3.28	0.50	3.09
80.M.NE.A2	0.19	97.30	26.90	15.40	1.16	0.25	1.54
80.M.NE.A3	0.21	167	50.30	24.70	1.81	0.28	1.63
80.M.NE.A4	0.10	6.05	1.56	1.15	0.15	0.08	0.64

۸-۲-۲۰- ذخایر آهن ناریگان

محدوده مورد نظر در بین مزرعه سیروس آباد و معدن آهن متروکه ناریگان واقع شده است. سنگ‌های گرانیتی صورتی رنگ ناریگان، آندزیت و بازالت‌های تیره‌رنگ به همراه واحدهای سنگی سری ریزو شامل دولومیت، شیل، ماسه‌سنگ، توف و گدازه‌های ریولیتی از عمده سنگ‌های سازنده این منطقه می‌باشند. گرانیت ناریگان و دایک‌های دیابازی قطع‌کننده این گرانیت، توپوگرافی نسبتاً پستی تشکیل داده و سری ریزو بر روی آن قرار می‌گیرد.

محلول‌های هیدروترمال باعث متاسوماتیسم گسترده در سنگ‌های سری ریزو در حاشیه گرانیت ناریگان شده‌اند. واحدهای متاسوماتیتی منطقه (ترمولیت-اکتینولیت-متاسوماتیت و آمفیبول-فلدسپار متاسوماتیت) حاوی تمرکز بالایی از عناصر نادر خاکی هستند. افق‌های آهن به صورت ناپیوسته در داخل لایه‌هایی از توف و دولومیت‌های چرت‌دار قرار می‌گیرند. افق‌های آهن نسبتاً کوچک بوده و در برخی قسمت‌ها حاوی آغشتگی‌های فسفات هستند. بزرگ‌ترین توده

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۳۷

آهن این منطقه در غرب روستای ناریگان واقع شده است، که به صورت افق ضخیمی از آهن منگنزار می‌باشد و واحد دولومیتی بر روی آن قرار می‌گیرد، این افق آثاری از آغستگی آپاتیت را نشان نمی‌دهد. کانی‌سازی توده آهن، شامل مگنتیت، هماتیت، لیمونیت و هیدروکسید آهن می‌باشد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

با توجه به پتانسیل احتمالی متاسوماتیت‌های منطقه برای عناصر نادر خاکی و مشابهت ذخایر آهن ناریگان با دیگر توده‌های آهن-آپاتیت ایران مرکزی، سه نمونه مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفت که بیشینه مجموع عناصر نادر خاکی در آن‌ها ۴۲۵ گرم در تن می‌باشد (جدول ۸-۲۰).

جدول ۸-۲۰- نتایج تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی برای سه نمونه از ذخایر آهن ناریگان (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La
M.NA.80.2	157	20.90	12.30	1.31	20.70	3.57	66.3
M.NA.80.4	46.8	14.70	8.56	1.31	13	2.48	13.2
M.NA.80.5	6.3	0.48	0.27	0.16	0.50	0.08	4
Sample	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
M.NA.80.2	1.69	84.90	19.80	19.70	3.15	1.67	12.30
M.NA.80.4	1.16	38	7.76	11.40	2.17	1.21	8.96
M.NA.80.5	0.04	2.40	0.65	0.43	0.08	0	0.27

۸-۲-۲۱- اندیس‌های آهن جنوب و جنوب‌شرق رباط پشت بادام

جنوبی‌ترین کانی‌سازی در فاصله ۳۰ کیلومتری جنوب‌شرق پشت بادام قرار دارد. کانی‌سازی آهن به صورت عدسی‌های کوچک هماتیت و مگنتیت در داخل دولومیت و شیل سری ریزو در جنوب و جنوب‌شرق پشت بادام رخمون دارند. این ذخایر در سه منطقه مجزا به صورت نسبتاً بزرگ نمایان است.

جنوبی‌ترین کانی‌سازی در دامنه جنوبی کوه سربالا و شرق مزرعه جهانشیر قرار دارد که به صورت تپه‌های کوچکی با ارتفاع تقریبی ۱۰ متر از سطح دشت رخمون دارند. سنگ‌های دربرگیرنده کانی‌سازی شامل تناوبی از شیل توفی و سیلتی و ماسه سنگ خاکستری و سبز نازک لایه کم و بیش دگرگون شده به همراه مارن‌های گچ‌دار و کنگلومرای سخت نشده است. کانی‌سازی در این قسمت عمدتاً شامل هیدروکسیدهای آهن (گوتیت و لیمونیت) و هماتیت می‌باشد و در این توده‌های معدنی، اکسیدهای منگنز (نظیر پیرولوزیت) وجود دارد.

۲۳۸/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

کانی‌سازی گسترده دیگر به صورت عدسی‌های کوچک هماتیت و مگنتیت در غرب مزرعه جهانشیر، در داخل سنگ‌های دگرگونه (شیست و کوارتزیت کمپلکس دگرگونی تاشک) کوه چاتنگ است.

سومین و بزرگترین ذخیره آهن (مگنتیت، هماتیت و مارتیت) منطقه در ۱۲ کیلومتری جنوب پشت بادام در داخل مجموعه سنگ‌های دگرگونی-رسوبی شامل سنگ آهک‌های مرمری و دولومیتیزه شده، شیست، فیلیت، ماسه سنگ کوارتزیتی، آمفیبولیت و گنایس قرار دارد (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲). بر اساس نتایج تجزیه شیمیایی دو نمونه از افق‌های آهن فوق الذکر، مقدار عناصر نادر خاکی در این منطقه قابل توجه است (جدول ۸-۲۱).

جدول ۸-۲۱- نتایج تجزیه شیمیایی عناصر نادر خاکی برای دو نمونه از ذخایر آهن جنوب رباط پشت بادام (مختاری و رحمانی، ۱۳۸۲).

Sample	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La
80M SPH5	7840	245	118	36.7	357	40.4	3730
M SPH 80 4	5950	195	93.8	28.7	283	32.1	2800
Sample	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
80 M SPH 5	10.5	2840	793	412	45.3	14.7	85.2
M SPH 80 4	8.27	2260	628	334	36.1	11.9	69.8

۲۲-۲-۸- ذخیره کانی‌سازی آهن - آپاتیت همیجان

این ذخیره در جنوب بهاباد قرار دارد. کانی‌سازی آهن در منطقه همیجان متشکل از توده‌های آهن و آهن آپاتیت می‌باشد که در بخش‌های مختلف منطقه، به صورت عدسی‌ها و رگه‌هایی با ابعاد مختلف در داخل سری ریزو و در مجاورت با دولومیت و واحدهای توفی رخمون یافته‌اند. کانه غالب تشکیل دهنده این کانی‌سازی‌ها عبارت از مگنتیت بوده که به درجات ضعیفی مارتنیتی شده‌اند. در برخی نقاط، تمرکز فسفات به حدی است که می‌توان این بخش‌ها را به عنوان کانسنگ آهن آپاتیت تفکیک نمود. مطالعات ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در نمونه‌های گرفته شده از عدسی‌های آهن، آهن آپاتیت و بلورهای آپاتیت منطقه همیجان، نسبت بالای LREE/HREE را نشان می‌دهند (عظیمی کوار و همکاران، ۱۳۷۷).

۲۳-۲-۸- کانسار آهن-آپاتیت جزیره هرمز

این کانسار با ذخیره یک میلیون تن و عیار متوسط ۵۸ درصد آهن در ۲۰ کیلومتری جنوب‌خاوری بندرعباس قرار دارد (عطاپوری و آفتابی، ۱۳۹۰). مجموع عناصر نادر خاکی در آپاتیت‌های جزیره هرمز از ۱/۲۲ تا ۲/۲۵ درصد وزنی است. با توجه به نسبت بالای

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۳۹

LREE/HREE به نظر می‌رسد که آپاتیت‌های هرمز از عناصر نادر خاکی سبک غنی شده‌تر هستند (رستمی و همکاران، ۱۳۹۳). در جدول ۸-۲۲ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های آپاتیت‌های جزیره هرمز ارائه شده است.

جدول ۸-۲۲- نتایج آنالیز عناصر نادر خاکی از آپاتیت‌های جزیره هرمز (رستمی و همکاران، ۱۳۹۳).

X10	X9	X8	X7	X6	X5	X4	X3	X2	X1	Sample
0.6	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.5	0.4	0.7	Rb
7.7	8	7.8	8.1	7.9	0.2	7.7	7.7	7.7	8.3	Pb
339	289	304	316	308	7	375	318	290	334	Sr
4940	2710	3830	4670	4560	4040	4940	4430	3660	4550	La
8950	4760	6830	8330	8290	7330	9000	8130	6620	8400	Ce
1020	579	790	948	940	848	1030	945	781	964	Pr
3970	2360	3120	3710	3690	3270	4040	3710	3080	3790	Nd
709	385	545	655	667	584	730	673	550	691	Sm
62.2	36.2	47.3	57.4	58.8	51.3	64.9	59.1	48	60.8	Eu
850	503	685	791	834	717	898	828	663	865	Gd
123	65.4	92.9	114	119	102	130	120	94.5	126	Tb
650	360	489	592	633	542	692	643	495	674	Dy
4130	1300	2440	3430	3830	3180	4960	3880	2540	4460	Y
152	84.4	116	136	148	128	162	152	115	158	Ho
403	217	305	358	391	335	429	402	301	418	Er
45.6	22.8	33.4	39.6	43.1	37.1	48.5	44.9	32.4	46.3	Tm
2.68	2.75	2.71	2.72	2.69	2.72	2.86	2.75	2.72	2.87	U
307	133	204	2.52	287	240	325	304	198	316	Yb
31.2	13.9	22.1	26.3	29.2	25	33.1	31.9	21.6	31.8	Lu
83	83	83	86	84	86	87	84	84	99	Mn
800	579	625	642	671	711	658	894	724	1350	Fe
>1	>1	>1	>1	>1	>1	>1	>1	>1	1>	Zr
16	16	16	16	16	16	17	16	16	17	V
279	270	272	271	254	252	278	234	229	223	As

۸-۲-۲۴- کانسار آهن گل گهر

ناحیه معدنی گل گهر در ۵۰ کیلومتری جنوب غرب سیرجان در استان کرمان و لبه شرقی زون سندج- سیرجان واقع شده است.

شش ذخیره معدنی با ذخیره کل بیش از ۱۱۳۶ میلیون تن در منطقه گل گهر کشف شده است که بیشترین ذخیره مربوط به ذخیره شماره یک با میانگین ۵۶ درصد آهن می باشد (بابکی، ۱۳۸۵). مجموعه های دگرگونی به سن ژوراسیک (قلمقاش و میرزاد، ۱۳۸۷)، شامل مجموعه گل گهر (تناوب گنایس، میکاشیست، آمفیبولیت و کوارتز شیست) و مجموعه کرسفید (بیشتر در بردارنده تناوب مرمر و شیست) سنگ میزبان سنگ آهن در معدن گل گهر هستند. بر اساس مطالعات آزمایشگاهی، مجموع عناصر نادر خاکی در سنگ میزبان ۲۷/۰۸ تا ۱۳۴/۸۱، در سنگ های حد واسط تا فلسیک ۲۵ تا ۳۴۱، در کانسنگ هماتیته گل گهر ۲۲/۳، در کانسنگ کم عیار ۹۶/۲۴ و در کانسنگ پرعیار ۸۱/۳۹ (گرم در تن) می باشد (شیرنورد شیرازی، ۱۳۸۹).

۸-۲-۲۵- کانسار مگنتیت- آپاتیت همه کسی

کانسار آهن همه کسی در غرب استان همدان واقع و از چند ذخیره کوچک و بزرگ تشکیل شده است که مهمترین آن ها ذخایر یک و دو با فاصله ۳۰۰ متر از هم می باشد. کانه زایی آهن به شکل عدسی تا کیسه مانند و لایه های نمایان است. این ذخایر به نحوی توسط سنگ های نفوذی (سینیت، مونزونیت، کوارتز مونزونیت، گرانیت، گرانودیوریت، دیوریت تا کوارتز دیوریت) و سنگ های آتشفشانی (ریولیت، ریوداسیت، داسیت، تراکیت و لاتیت) همراهی می شوند. از نظر چینه شناسی سن واحدهای سنگی یادشده پالئوزوئیک تا مزوزوئیک زیرین (به ویژه پرمین تا تریاس زیرین) می باشد.

تعدادی از این ذخایر (همه کسی ۲۰۱، گلالی، شهرک ۱، کورکورا ۲۰۱) با سنگ های آهنی با سن های مختلف به شکل اسکارن دیده می شوند. مگنتیت کانی اکسیدی اصلی این ذخایر آهن است. هماتیت، گوئیت و لیمونیت به مقدار کمتری وجود دارند. پیریت، کالکو پیریت، بورنیت، کوولیت و سیلیکات هایی نظیر تورمالین، اکتینولیت و کلریت نیز در تعدادی از این ذخایر یافت می شوند (براتی، ۱۳۸۷).

مقدار کل عناصر نادر خاکی در یک نمونه مگنتیتی کانسار همه کسی یک ۲۹۷ گرم در تن تعیین شده است. مقدار عناصر نادر خاکی سنگین و سبک در این نمونه به ترتیب ۱۶ و ۲۸۱ گرم در تن گزارش شده است. طبق نتیجه تجزیه شیمیایی مشابهی برای یک نمونه لیمونیتی از کانسار همه کسی دو، مقدار کل عناصر نادر خاکی ۲۰۷ گرم در تن (مقدار عناصر نادر خاکی سنگین و سبک به ترتیب ۳/۴۷ و ۲۰۴ گرم در تن) است.

۸-۲-۲۶- کانسار مگنتیت شهرک

این کانسار در ۶۰ کیلومتری شمال شهر بیجار و ۲۰ کیلومتری غرب حسن آباد یاسو کند قرار دارد. کانی اصلی کانسار مگنتیت است و هماتیت بیشتر محصول مارتیتیزاسیون می باشد. از نظر بافتی ورقه‌ای، عدسی شکل است (عزیزی، ۱۳۷۰). به باور براتی (۱۳۸۷) به ذخایر IOCG طبقه بندی می شوند و منشأ ماگمایی تا گرمایی دارد.

سنگ‌های آتشفشانی تا آهنکی با سن ترشیری سنگ میزبان کانسار آهن شهرک هستند. سنگ‌های رسوبی اطراف این ذخیره قدیمی تر بوده و سن‌های گوناگونی از پرکامبرین تا کرتاسه و الیگومیوسن دارند. بر اساس نتایج تجزیه شیمیایی ۱۰ نمونه معدنی شهرک (عزیزی، ۱۳۷۰)، غنی‌شدگی خاصی برای عناصر نادر و کمیاب در این کانسار وجود ندارد.

۸-۲-۲۷- کانسارهای نوع کایرونا - توده‌های آذرین منطقه تکیه بالا

کانسار آهن تکیه بالا در جنوب شرق استان کردستان و در نزدیکی کانسارهای آهن گالالی و خسروآباد واقع است. مگنتیت کانه اصلی کانسار تکیه بالا است. هماتیت، لیمونیت، کانی همراه و کوارتز، کلریت، اپیدوت، سرسیت باطله آهن می باشند. بافت کانسار به صورت توده‌ای، موزائیکی، هم‌رشدی کوارتز و مگنتیت است (میری، ۱۳۹۰).

به باور میری (۱۳۹۰) مگنتیت‌های کانسار تکیه بالا از یک مذاب دیوریتی مشتق شده است. سنگ‌های همراه این کانسار شامل سنگ‌های آذرین درونی (گرانیت، کوارتز موزونویت، کوارتز موزودیوریت، موزونویت، دیوریت، کوارتز دیوریت، گابرو و گابروی دیوریتی) سنگ‌های آتشفشانی (تراکی - آندزیت، ریولیت و توف ریولیتی - ریوداسیتی) هستند. از نظر چینه‌شناسی سن کانسار مربوط به ائوسن - الیگوسن می باشد (میری، ۱۳۹۰). غنی‌شدگی خاصی برای عناصر نادر و کمیاب در این کانسار گزارش نشده است.

۸-۲-۲۸- کانسار مگنتیت - آپاتیت دار علی آباد - مروارید

این کانسار در ۲۵ کیلومتری جنوب شرقی زنجان (شرق و جنوب شرق آبادی مروارید) قرار دارد. قدیمی ترین واحدهای سنگی مربوط به سنگ‌های آتشفشانی و آذرآواری با ترکیب آندزیت، تراکی آندزیت، کریستال لیتیک توف و ویتریک لیتیک توف با سن ائوسن می باشند. توده‌های نفوذی نیمه عمیق در داخل سنگ نهشته‌های آذرآواری و گدازه‌های ائوسن نفوذ کرده‌اند.

کانه‌زایی آهن - آپاتیت در بخش آمند (سادات مظهری، ۱۳۸۹) هم در داخل توده نفوذی و هم در داخل سنگ‌های آتشفشانی - رسوبی ائوسن اتفاق افتاده است. دگرسانی‌ها شامل سرسیتی، آرژیلی، سیلیسی، کلریتی و اکتینولیتی می باشند. در گستره معدنی علی آباد - مروارید کانه آهن آپاتیت دار به صورت دایک‌هایی با روند شرق شمال شرقی - غرب جنوب غربی در داخل توده نفوذی

۲۴۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

و توف‌های سبز میزبان تزریق شده‌اند. ضخامت دایک‌ها از ۲ تا ۱۶ متر و طول آن‌ها ۷۰ تا ۲۰۰ متر تغییر می‌کند. در این دایک مگنتیت و آپاتیت با هم حضور دارند (نباتیان^۱ و همکاران، ۲۰۱۴). محتوای مجموع REE در آپاتیت‌های این کانسارها، ۰/۴ تا ۱/۶ درصد است (نباتیان و قادری ۱۳۹۳). الگوی توزیع REE در آپاتیت‌های منطقه زنجان، ویژگی‌های کانسارهای تیپ کایرونا را نشان می‌دهد (نباتیان، ۱۳۹۳). مقدار P_2O_5 در نمونه‌های اندازه‌گیری شده از ۴ تا ۲۲ درصد می‌باشد و Ta و Nb بیشتر از ۲۰۰۰ گرم در تن دارند. با توجه به تجزیه‌های انجام شده روی آپاتیت‌های این ناحیه، محتوای عناصر نادر خاکی در آن‌ها به نسبت پایین است (رحمانی و همکاران، ۱۳۸۵).

۸-۲-۲۹- کانسار مگنتیت-آپاتیت‌دار سرخه دیزج

این کانسار در زون البرز غربی - آذربایجان قرار گرفته است. واحدهای سنگی رخنمون یافته در محدوده کانسار آهن آپاتیت‌دار سرخه دیزج، شامل یک توالی از سنگ‌های آذرآواری و گدازه‌ای (آندزیت، تراکی-آندزیت، ایوبین بازالت و توف برشی) می‌باشد که به ائوسن نسبت داده شده‌اند. توده‌های نفوذی (گرانودیوریت، کوارتز مونزونیت، مونزونیت و گرانیت) با روند شمال باختری-جنوب خاوری به سن ائوسن بالایی تا الیگوسن این مجموعه را قطع کرده است. سنگ‌های آذرین منطقه تا اندازه‌ای دگرسان (سیلیسی، K فلدسپار، اکتینولیتی، سریسیتی، آرژیلی و کلریتی) هستند. کانه زایی آهن-آپاتیت‌دار در سنگ‌های ائوسن بخش آمند (سازند کرج) رخ داده است (نباتیان، ۱۳۹۱). عیار کلی مگنتیت در این کانسار از ۷۲ تا ۹۲ درصد وزنی گزارش شده است (کیمیا قلم، ۱۳۵۳). ضخامت رگه‌های آپاتیت-مگنتیت از چند میلیمتر تا ۱۶ متر و طول آن‌ها از ۵۰ متر تا ۲۰۰ متر متغیر است (نباتیان، ۱۳۸۶).

آپاتیت‌های سرخه دیزج در دو نسل دارای ۴۰۰ تا ۱۰۰۰۰ گرم در تن عناصر نادر خاکی هستند. مقدار REE در مگنتیت‌های این کانسار حدود ۳۰۰ تا ۶۰۰۰ گرم در تن است. بیشترین تمرکز REE این کانسار در آپاتیت و کمترین در سنگ میزبان است (نباتیان و همکاران، ۲۰۱۲).

۸-۲-۳۰- کانسار آهن-آپاتیت ذاکر

منطقه معدن آهن ذاکر در شمال شرق زنجان واقع شده است. سنگ‌های آتشفشانی (گدازه توف) سازند کرج (با سن ائوسن) و توده‌های نفوذی (کوارتز مونزونودیوریت، کوارتز مونزونیت و کوارتز سینیت، با سن الیگوسن) سنگ‌های درونگیر کانسار هستند. در محدوده کانسار، نفوذ توده‌های گرانیتی موجب دگرگونی مجاورتی در حد رخساره هورنبلند هورنفلس و کانه‌زایی آهن شده‌اند.

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران ۲۴۳

میزان آهن در کانسنگ ذاکر ۵۴ تا ۶۲ درصد، مقدار فسفات ۷ تا ۸٫۹ درصد است. ذخیره کانسار آهن ذاکر ۷۰۰۰ تن برآورد شده است. کانی‌سازی در پنج شکل به صورت رگچه‌های استوک ورک مگنتیت، مگنتیت آپاتیت توده‌ای، مگنتیت آپاتیت نواری (باندی)، مگنتیت آپاتیت رگه‌ای و رگچه‌های سولفیدی در محدوده تشکیل شده است. این کانسار به دلیل داشتن کانی‌های مگنتیت، آپاتیت و اکتینولیت، متاسوماتیسم نوع اسکارنی و کنتاکت مشخص با سنگ‌های میزبان و با کانسارهای ماگمایی نوع کایرونا مطابقت مناسبی نشان می‌دهد.

مقدار وانادیم V در این کانسار بالا و مقدار کروم Cr و تیتانیوم Ti کم بوده که از ویژگی‌های کانسارهای آهن ماگمایی است. توده‌های آهن آپاتیته ذاکر نسبت به عناصر نادر خاکی به ویژه نئوبیم و تالییم ناهنجاری بیش از ۲۰۰۰ گرم در تن نشان می‌دهند (رحمانی، ۱۳۸۳). نمونه‌های اکسید آهن نسبت به Ce, Nd, La آنومالی نشان می‌دهند. Fe, Ti, P, REE, F, Cl و عناصر رادیواکتیو در این کانسار نمایان است.

۸-۳- عناصر نادر خاکی همراه با ذخایر فسفات

فسفریت‌ها نهشته‌های رسوبی هستند که در حوضه‌های گسترده، کم‌عمق و پایدار تکتونیکی و در زمان‌های زمین‌شناسی خاص تشکیل شده‌اند. کانی اصلی فسفات در این تیپ کانسار فرانکولیت (فلوئور آپاتیت کربناته) است که در شبکه آن امکان جانشینی عناصر نادر خاکی به جای کلسیم وجود دارد. این ذخایر در دوره‌های خاص زمین‌شناسی و عرض‌های جغرافیایی پایین تشکیل شده و از وسعت زیادی برخوردار هستند. در حال حاضر ۷۵ درصد از ذخایر فسفات دنیا را ذخایر رسوبی این ماده تشکیل داده و ۲۳ درصد آن از نوع سنگ‌های آذرین بوده و ۲ درصد دیگر فسفات به‌دست آمده که از آن بانام «گوانو» یاد می‌شود از فضولات پرندگان به دست می‌آید.

مهم‌ترین کانی فسفات در فسفریت‌ها فلوئور آپاتیت کربناته (فرانولیت) می‌باشد که عناصر نادر خاکی می‌تواند در شبکه این کانی جایگزین کلسیم شده و در ساختار فسفریت‌ها به فرم گلوکونیت، نودول، الیت، گرهک و... تشکیل شوند. بنابراین در صورت غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی در این کانی، فسفریت‌ها هم می‌توانند به عنوان منابع تولید عناصر نادر خاکی مورد توجه واقع شوند.

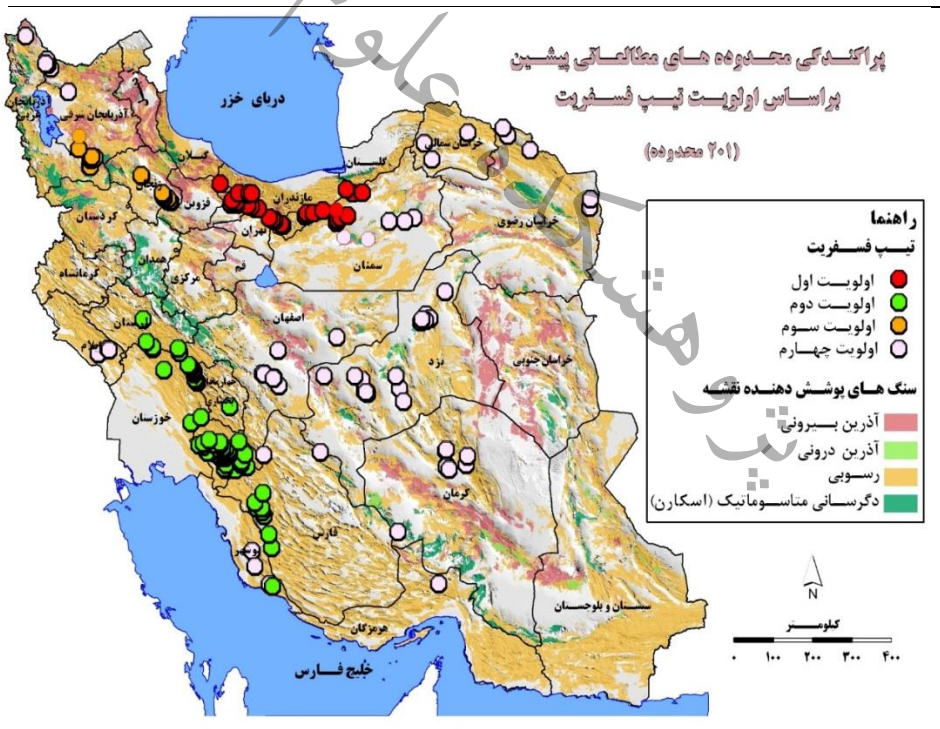
باتوجه به محدود بودن ذخایر تیپ‌های دیگر عناصر نادر خاکی (مخصوصاً ذخایر HREEs) و مشکلات و دغدغه‌های زیست محیطی حضور عناصر رادیواکتیو و همچنین هزینه بالای استخراج و فرآوری آن‌ها، امروزه توجهات محققان و پژوهشگران این امر به سمت سایر منابع محتمل عناصر نادر خاکی در کشورهای تولیدکننده عناصر نادر خاکی

۲۴۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

معطوف شده است. فسفریت‌ها هم از جمله منابع محتمل غنی‌شدگی REEs هستند که به دلیل غنی‌شدگی HREE، آلودگی کم‌تر زیست محیطی و درصد ریکاوری بالای عناصر نادر خاکی مورد توجه قرار دارند.

میزان ذخایر برآورد شده فسفات رسوبی در ایران در حدود ۶۰۰ میلیون تن اعلام شده است که در صورت غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی در آنها، می‌توانند به عنوان محصول جانبی استخراج گردند.

سازند سلطانیه (کامبرین) و سازند جیروود (دونین) و سازند پایده از جمله مهم‌ترین سازندهای حاوی ذخایر مهم فسفات ایران هستند. در شکل ۸-۲ مناطق دارای اولویت به منظور پی‌جویی عناصر نادر خاکی از نوع فسفریت نمایش داده شده است. ویژگی‌های کلیدی و مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با ذخایر فسفات به عنوان راهکاری برای اکتشاف به اجمال در جدول ۸-۲۳ ارائه شده است.



شکل ۸-۲- محدوده‌های دارای اولویت به منظور پی‌جویی عناصر نادر خاکی در اندیس‌های تپ فسفریتی (گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

جدول ۸-۲۳- ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای فسفاته (برگرفته از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

نام مترادف: کانسارهای فسفات رسوبی.

تعریف: فسفریت‌ها نهشته‌های رسوبی هستند که در حوضه‌های گسترده، کم‌عمق و پایدار تکتونیکی و در زمان‌های زمین‌شناسی خاص تشکیل شده‌اند.

محیط کانسار: در محیط‌های کم‌عمق اقیانوسی و دریایی تشکیل شده‌اند.

سنگ درونگیر: شیل، مارن، ماسه‌سنگ، آهک و دولومیت.

ساخت و بافت: اواولیتی، پلت، نودول، اینتراکلاست و پیل.

دامنه سن: ذخایر فسفاته در ایران در چهار دوره کرتاسه-اوسن، دونین فوقانی، اردویسین و کامبرین زیرین تشکیل شده‌اند.

محیط تشکیل: در محیط رسوبی و مرز حوضه‌های اقیانوسی کم‌عمق و قاره‌ای تشکیل یافته‌اند.

خاستگاه تکتونیکی: در نواحی پایدار تکتونیکی تشکیل شده‌اند.

کانی‌شناسی کانسار: کانی شاخص فسفاته در این تیپ کانسار فرانکولیت (فلوئور آپاتیت کربناته) است.

راهنمای اکتشافی:

دگرسانی: دگرسانی در این کانسارها وجود ندارد.

عوامل کنترل‌کننده: کانسار به شکل لایه‌ای، عدسی و نواری بوده، با گسترش زیاد و ضخامت کم. گسترش آن‌ها توسط ساختارهای تکتونیکی مانند گسل‌ها و رانده‌ها و چین‌خوردگی‌ها کنترل می‌شود.

هوازگی: هوازگی سنگ‌های حاوی عناصر نادر خاکی باعث تمرکز آن‌ها به صورت ثانویه در کانسارهای فسفریتی می‌شود.

راهنمای ژئوشیمیایی: عناصری همچون P، Ca، Si و احتمالاً REE (غنی شدگی HREE در کانی‌های فرانکولیت فسفریت‌های ایالات متحده آمریکا گزارش شده است).

راهنمای ژئوفیزیکی: برای ردیابی کانسارهای فسفریتی که به همراه عناصر رادیواکتیو تشکیل شده‌اند روش رادیواکتیو محتمل است. در منابع فسفریتی زیردریایی روش لرزه‌نگاری برای شناسایی گسترده‌گی و ضخامت لایه‌های زیردریایی مورد استفاده است. برداشت‌های مغناطیس‌سنجی هوابرد در مقیاس ناحیه‌ای در تعیین سیستم گسل‌های ناحیه‌ای در بخش پوسته قاره‌ای می‌تواند مؤثر باشند.

کانسارهای فسفاته مهم کشور که دارای غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی و یا مستعد تمرکز این عناصر ارزشمند هستند با بهره‌گیری از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) به شرح زیر هستند:

۸-۳-۱- کانسار فسفات جیروود

کانسار فسفات جیروود در منطقه البرز مرکزی در محدوده بین دو دهکده کسپیل و آبنیک واقع شده است. این کانسار از نوع رسوبی و لایه‌ای در بین سنگ‌های سازند جیروود تشکیل شده و از نظر سنی به دونین بالایی تعلق دارد. طول لایه فسفات‌دار به حدود ۲۲ کیلومتر می‌رسد. کانسار فسفات جیروود جزء معادن فعال فسفات به شمار می‌آید.

یکی از ویژگی‌های سازند جیروود داشتن آپاتیت‌های کربناتی کلردار (فرانکولیت) است که به صورت دانه‌ای و یا سیمان به‌ویژه در لایه‌های آواری و شیل‌های تیره‌رنگ لایه‌های زیرین سازند دیده می‌شود. در دره شمشک عیار لایه‌های فسفات‌دار ۸ تا ۲۰ درصد P_2O_5 است. جدا از دره شمشک، دیگر برش‌های سازند جیروود (فیروزکوه، دلیر، مبارک‌آباد) همچنان نشانه‌هایی از فسفات دارند که با لایه‌های فسفات‌دار ایران مرکزی، زاگرس و حتی پاره‌ای از کشورهای همسایه قابل قیاس است.

۸-۳-۲- تاکدیس موندون (بلوک‌های شیخ‌هابیل، بیدک و جمال‌الدین)

تاکدیس موندون در زون ساختاری زاگرس چین‌خورده قرار دارد. در این تاکدیس سه افق فسفاته به شرح زیر گزارش شده است:

لایه زیرین به صورت شیل آهکی گرهک‌دار با عیار کم و حدوداً ۲ درصد P_2O_5 در مرز بخش شیل سیاه‌زیرین و آهک چرتی است. این لایه دارای گرهک‌های فسفات‌پر عیار است؛ هرچند در مجموع عیار لایه کم است. بخشی از لایه فسفات‌دار در قسمت لولای چین (بلوک شیخ‌هابیل) و بخشی دیگر در یال جنوب‌باختری تاکدیس (بلوک‌های بیدک و جمال‌الدین) رخنمون دارد. لایه میانی و بالایی تشکیل لایه‌های اصلی فسفات‌دار منطقه را می‌دهند. عیار فسفات در این دولایه بالاتر است. بخش زیرین لایه فسفات‌دار بالایی حاوی گرهک‌های فراوان مدور و صفحه‌ای شکل فسفاته است که دارای سیمان فسفاته می‌باشد. پلت، الیت و اینتراکست فسفاته اجزای تشکیل دهنده آن می‌باشد. کانی‌های عمده تشکیل دهنده این سنگ‌ها عبارتند از آپاتیت (فرم گلوکوفان)، کلسیت، گلوکونیت (بیشتر ثانویه) و کوارتز هستند. طبق گزارش نمدمالیان و صدری (۱۳۶۹) درصد P_2O_5 در ذخایر فسفاته بلوک‌های شیخ‌هابیل و جمال‌الدین از ۳ تا ۴۲ درصد متغیر می‌باشد. متاسفانه گزارشی در مورد محتوای عناصر نادر خاکی این منطقه گزارش نشده است.

۸-۴- عناصر نادر خاکی همراه با سنگ‌های آلکالن

سنگ‌های آلکالن به سنگ‌های آذرینی اطلاق می‌شود که میزان SiO_2 آن‌ها نسبت به CaO ، K_2O ، Na_2O کمتر می‌باشد (ویتنر^۱، ۲۰۰۱). از مهم‌ترین سنگ‌های آلکالن دارای

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۴۷

ذخایر عناصر نادر خاکی می‌توان به سنگ‌های کربناتیت و پرآلکان اشاره نمود. سنگ‌های پرآلکان زیر مجموعه‌ای از سنگ‌های آلکان هستند که نسبت $((Na_2O+K_2O)/Al_2O_3)$ آن‌ها بیشتر از یک باشد.

سنگ‌های آذرین آلکان از ماگماهای غنی از عناصر سدیم و پتاسیم تشکیل شده است. از نظر کانی‌شناختی دارای فلدسپاتوئید، الیون، پیروکسن و آمفیبول آلکان هستند. سنگ‌های آلکان دارای رنج وسیعی از سنگ‌های اولترامافیک تا فلسیک می‌باشند.

هر چند پراکندگی سنگ‌های آلکان در ایران محدود است (شکل ۸-۳) اما از نظر اکتشاف عناصر نادر خاکی مهم می‌باشند. ویژگی‌های کلیدی و مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با سنگ‌های آلکان به عنوان راهکاری برای اکتشاف به اجمال در جدول ۸-۲۴ ارائه شده است.



شکل ۸-۳- پراکندگی سنگ‌های آلکان در ایران (گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

<p>جدول ۸-۲۴-ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با سنگهای آلکان (برگرفته از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).</p>
<p>کانی‌سازی عناصر نادر خاکی در سنگ‌های نفوذی آذرین آلکان، همچنین به صورت پرشدگی برش‌های هماتیته حاوی عناصر نادر خاکی در شکستگی‌های گرانیت سنگ میزبان: واحدهای رسوبی-آتشفشانی و نفوذی (اسیدی تا میانه) و دگرگونی تکتونیک: سنگهای آذرین بعد از کوهزایی در داخل خشکی‌ها و یا حاشیه قاره‌ها دگرسانی: سیستم دگرسانی گرمابی با حضور کانی‌های مگنتیت، هماتیت، کلریت، اپیدوت، کربنات و آلبیت.</p> <p>عناصر اقتصادی: Au, Ag, U, Cu, REEs</p> <p>روش اکتشافی: روش ژئوفیزیکی مغناطیس هوابرد برای شناسایی توده‌های نفوذی، رادیومتری جهت ردیابی عناصر رادیوایزوتوپ و دورسنجی جهت شناسایی آلتراسیون</p>

۸-۴-۱- نفلین سینیت کلیبر و سراب

در محدوده شهرستان‌های کلیبر و سراب توده نفوذی نفلین سینیت تا نفلین گابرو رخنمون دارد. توده‌های نفلین سینیتی شامل توده‌های کلیبر، بزقوش و رزگاه هستند که در سنگ‌های آتشفشانی و رسوبی کرتاسه و ائوسن تزریق گشته و در مواردی باعث دگرگونی مجاورتی قابل ملاحظه‌ای شده‌اند. ترکیب سنگ‌شناسی اصلی این توده‌ها شامل نفلین سینیت، سودولوسیت سینیت، گابرو نفلین (آلکان گابرو) مونزودپوریت نفلین دار سودولوسیت بوده و معمولاً دایک‌های میکروسینیتی نفلین، کوارتزار، فنولیتی و یا تراکیتی آن‌ها را قطع کرده‌اند.

۱۳ نمونه از توده رزگاه، ۱۷ نمونه توده بزقوش و ۲۱ نمونه از توده کلیبر در آزمایشگاه شرکت ALS-Chemex کانادا به روش ICP-MS تحت تجزیه شیمیایی قرار گرفت. طبق این مطالعات بیشینه مجموع عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مورد مطالعه ۲۵۰ گرم در تن بوده است. در برخی نمونه‌ها مقدار سریم بین ۱۰۰ تا ۱۸۰ گرم در تن گزارش شده است (اشرفی، ۱۳۸۸).

۸-۴-۲- آتشفشان تراکیتی سارای (جزیره اسلامی)

آتشفشان تراکیتی سارای یا جزیره اسلامی در کناره شرقی دریاچه ارومیه است. تحتانی‌ترین گدازه‌های آن سنی حدود ۱۱ میلیون سال دارند. سنگ‌های آتشفشانی آن دارای ترکیب لوسیت بازانیت، لوسیت تفریت، لوسیت فنولیت، لوسیت تراکی بازالیت و تراکی آندزیت هستند. افق‌های تحتانی و فوقانی آن لوسیت بازانیت و بخش‌های میانی آن لوسیت فنولیت هستند. تاکنون غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی در سنگ‌های این آتشفشان گزارش نشده است.

۸-۵- عناصر نادر خاکی همراه با آلتراسیون ها

مطالعات ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در منطقه شله بران (شمال شرق اهر) و جنوب شرق باتولیت قره داغ توسط محمدی و همکاران (۱۳۹۳) صورت گرفت. زون های دگرسانی فیلیک، پروپلیتیک، آرژیلیک حدواسط، آرژیلیک پیشرفته، سیلیسی و بیوتیتی در این مناطق شناسایی شدند. تلفیق نتایج کانی شناسی و ژئوشیمی نشان داد که عواملی نظیر PH محلول های دگرسان کننده، اختلاف در میزان پایداری کانی های اولیه، پتانسیل اکسیداسیون، جذب سطحی، ورود عناصر فلزی توسط محلول های هیپوژن به سیستم، اختلاف در درجه دگرسانی سنگ اولیه و تغییر در میزان نسبت آب به سنگ نقش مهمی در تمرکز عناصر نادر خاکی در زون دگرسانی آرژیلیک پیشرفته منطقه شله بران ایفا نموده است. لذا با توجه به غنی شدگی عناصر نادر خاکی بویژه Y و HREE می توان امید اکتشافی به این منطقه داشت (محمدی و همکاران، ۱۳۹۳).

یک بررسی زمین شیمی بر روی عناصر نادر خاکی در منطقه ماهور چاه کله در استان اصفهان صورت گرفت. زون های دگرسان شامل پتاسیک، فیلیک، پروپلیتیک و آرژیلیک می باشند. نتایج آنالیزهای شیمیایی نشان می دهند که زون های دگرسان آرژیلیک و پتاسیک به ترتیب بیشترین و کمترین تمرکز عناصر نادر خاکی را دارا می باشند. نتایج بدست آمده پیشنهاد می کند که توزیع عناصر نادر خاکی در زون های دگرسانی ماهور چاه کله تابعی از تغییرات شرایط فیزیکی و شیمیایی محیط دگرسانی، اختلاف در میزان شدت فرآیند جذب سطحی و حضور در فازهای کانی زایی مقاوم است. لذا مطالعات بیشتر در زون آرژیلیک این منطقه پیشنهاد می شود (تیموری و همکاران، ۱۳۹۳).

کانسار کائولن زون واقع در آذربایجان شرقی توسط علیپور و همکاران (۱۳۸۹) مورد مطالعه قرار گرفت. فسفات های ثانویه (مونازیت، رابدوفان و زنونتیم) میزبان عناصر نادر خاکی در این کانسار می باشند.

تقی زاده و همکاران (۱۳۸۹) ذخیره کائولن بناوران، را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان می دهد که عواملی از قبیل تغییرات PH محلول های دگرسان کننده، جذب سطحی، حضور در فازهای کانیایی مقاوم، هموژنی سنگ مادر و... نقش بسیار مهمی در توزیع عناصر نادر خاکی دارند. مطالعات ژئوشیمیایی بیشتر نشان می دهند که زیرکن، فازهای Ti دار، سرپانتیت و فسفات های ثانویه (مونازیت، رابدوفان و زنونتیم) میزبان عناصر نادر خاکی هستند و نیاز به مطالعات بیشتری دارند (تقی زاده و همکاران، ۱۳۸۹).

۸-۶- عناصر نادر خاکی همراه با مونازیت در پلاسرها

جهت شناسایی مناطق مستعد برای عناصر نادر خاکی در کشور، مطالعه و شناسایی محدوده های پلاستی حائز اهمیت می باشد. در این فصل مشخصات شیمیایی و زمین شناسی

۲۵۰/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

محدوده‌های خاوری و باختری مروست و محدوده‌های عشاق و علی‌آباد و نیز محدوده‌ی اردکان بر اساس گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) ارائه می‌شود. همچنین ویژگی‌های کلیدی و مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با رسوبات پلاسری در جدول ۸-۲۵، به اجمال ارائه شده است.

جدول ۸-۲۵- ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با نهشته‌های پلاسری (برگرفته از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).
تعریف: ذخایر پلاسری نهشته‌های نابرجای دارای ارزش اقتصادی هستند که به وسیله فرآیندهای رسوبی تمرکزدهنده کانی‌های سنگین ایجاد می‌شود. سنگ میزبان: در ماسه‌های ساحلی یا ماسه‌های رودخانه‌ای تشکیل می‌شود. کانی‌سازی: به شکل کانی موناژیت و به مقدار کم زینوتیم همراه سایر کانی‌های سنگین مثل ایلیمینیت و روتیل تکتونیک: فاقد جایگاه تکتونیکی دگرسانی: دگرسانی در این کانسارها وجود ندارد.

۸-۶-۱- پتانسیل پلاسری جنوب مروست

منطقه مروست در جنوب استان یزد واقع است و از نظر کانی‌سازی به دو محدوده خاوری و باختری تقسیم می‌گردد. محدوده باختری و خاوری در ۳۵ کیلومتری جنوب- جنوب باختر بخش مروست به ترتیب در فواصل ۱۶ و ۸ کیلومتری باختر- جنوب باختر آبادی‌های ترکان و هرابرجان قرار دارند.

سنگ میزبان موناژیت در مروست باختری توالی شیل- ماسه سنگ تریاس فوقانی- ژوراسیک تحتانی است که در این میان موناژیت‌ها به صورت دانه‌هایی با قطر ۰,۸ میلی‌متر در واحدهای شیل به ویژه شیل‌های کربن‌دار نمود دارد (شکل ۸-۴). همچنین دشت آبرفتی موناژیت‌دار و سنگ‌های رسوبی و توالی شیل- ماسه سنگ تریاس فوقانی ژوراسیک زیرین سنگ میزبان منطقه خاوری را تشکیل می‌دهد. کانی‌سازی به صورت نودول‌هایی با قطر متوسط ۱ میلی‌متر در واحدهای شیلی می‌باشد.

موناژیت‌های تیپ مروست متفاوت از موناژیت‌های نوع آذرین است و در طول دیاژنز توالی شیل- ماسه سنگ تریاس فوقانی ژوراسیک شکل گرفته است. شکل‌گیری موناژیت و عناصر نادر خاکی در شیل‌های سیاه خاستگاه دیاژنتیکی دارد. موناژیت حاصل فاز دیاژنتیک پسین (پس از متراکم شدن رسوب‌ها) است و عناصر نادر از واکنش آب‌های گرم دریایی با بازالت‌های آلکالن

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/ ۲۵۱

در عمق به وجود آمده است (فاز کشتی سیمین پیشین در زون سندج سیرجان با فوران بازالت آلکالن همراه بوده است) و سپس در کف دریا به وسیله کانی‌های رسی و هیدروکسید آهن و منگنز از آب دریا جذب شده و در شرایطی که رسوبگذاری تخریبی به کمترین میزان می‌رسد، ته نشین می‌شود (قلعه نویی و همکاران، ۱۳۹۳).

شکل کانسار به صورت نودول‌هایی با قطر متوسط ۱ میلی‌متر در واحدهای شیلی می‌باشد و بافت آن عموماً به شکل عدسی- بیضوی - بسان کیک پهن می‌باشد (علی پور و همکاران، ۱۳۸۵). کانی‌های اصلی شامل پیریت هماتیتی شده، هماتیت و لیمونیت می‌باشد. علاوه بر آن‌ها، کانی‌های سلسیت، اپیدوت، باریت، پیروکسن، آمفیبول، سرسیت، کلسیت، کوارتز، به ندرت زیرکن، آپاتیت، روتیل گارنت، شلتیت و مونازیت در این پلاسرهاي منطقه وجود دارد (علی پور و همکاران، ۱۳۸۵).

کل ذخیره پلاسر محدوده باختری ۹۴۵۳۰۰۰ تن نهشته مونازیت‌دار با متوسط عیار ۱۵۶.۷۶ گرم در تن برآورد شده است. میانگین عیار مونازیت در پلاسر مروست ۱۴۵.۲۲ گرم در تن می‌باشد. در بخش خاوری (تا عمق ۵ متری) ۲۳۳۰۸۲۵۰ تن نهشته مونازیت‌دار با عیار متوسط ۱۰۰ گرم در تن برآورد شده است. تجزیه کنسانتره مونازیت برای عناصر نادر خاکی نشان می‌دهد که مونازیت‌ها غنی از عناصر سبک است. سریم در کنسانتره مونازیت از مقدار ۳۸۴۰۰ تا ۲۳۲۰۰۰ گرم در تن (با میانگین آن در حدود ۱۵۶۶۶۸ گرم در تن) تغییر می‌کند. مقدار بیشینه REEs در شیل‌های سیاه حدود ۲۷۰ گرم در تن است و این مقدار پایین تر از عیار اقتصادی REE در محیط‌های سنگی است؛ از این رو ادامه فعالیت اکتشافی در محیط سنگی توصیه نمی‌گردد.

۸-۶-۲- پتانسیل پلاسری عشاق و علی‌آباد دمق (همدان)

محدوده‌های مورد مطالعه در جنوب شرق همدان واقع هستند. محدوده‌های عشاق و علی‌آباد در زون سندج - سیرجان جای گرفته است. منطقه‌ی مورد مطالعه به چهار بخش تقسیم می‌شود. ۱. بخش باختری و جنوب باختری همدان که سنگ‌های دگرگونه و پلوتونیک الوند را به خود اختصاص داده ۲. بخش میانی: سازنده این بخش بیشتر سنگ‌های شیبستی، فیلیتی و اسلیتی است. سرشت فیزیکی این نهشته‌ها به گونه ای است که در برابر هوازدگی پایداری چندانی ندارد. ۳. بخش مشرف به دشت نیمه خاوری منطقه را، با راستای تقریبی شمالی جنوبی، ارتفاعات صخره‌سازی سنگ آهک‌های کرتاسه پدید می‌آورند، که چهره‌ای شاخص را در خاور و شمال باختر ناحیه با ریختار برجسته خویش پدید آورده

۲۵۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

است. ۴. دشت شمال خاوری ناحیه و دشت آبرفتی شمال همدان پست‌ترین نقاط ناحیه را پدید آورده‌اند (برنا و همکاران، ۱۳۸۸).

رخمون‌های سنگی موجود در منطقه عشاق عمدتاً گارنت شیست سیاه رنگ و گارنت میکا شیست سیاه، آندالوزیت، سیلیمانیت، اسلیت، فیلیت می‌باشد. هم‌چنین منطقه علی آباد دارای لیتولوژی‌های گرانیت، آندالوزیت شیست، میکا گارنت شیست و شیست می‌باشد (برنا و همکاران، ۱۳۸۸).

طبق مطالعات کانی سنگین، آنومالی عشاق دارای مقادیر بالایی از کانی‌های آپاتیت و گارنت می‌باشد. هم‌چنین در آنومالی علی آباد مقادیر بالایی از کانی‌های آپاتیت، گارنت، اسفن و روتیل وجود دارد. نهایتاً در این پروژه تشخیص داده شد که کانی گرونا به صورت به صورت پلاسر در آبرفت‌های منطقه به فراوانی یافت می‌شود. هم‌چنین فراوانی گرونا در بعضی جاها آنچنان است که پیشنهاد گردید این کانی می‌تواند جنبه‌ی اقتصادی داشته باشد (برنا و همکاران، ۱۳۸۸).

۸-۶-۳- پتانسیل پلاسری جنوب روستای چاه متک و چک چک (یزد)

این آبرفت در جنوب روستای چاه متک و محدوده‌ی چک چک می‌باشد. این آبرفت در جنوب روستای چاه متک به طول ۷ کیلومتر و عرض ۱ کیلومتر و از قطعات واحدهای شیلیف ماسه سنگی و سنگ آهکی بالادست پدید آمده‌اند. در آبرفت‌های چاه متک کانی‌های ایلمنیت، آپاتیت، زیرکن و روتیل با عیار خیلی پایین حضور دارند. موناژیت به صورت دانه-های گرد و نیمه شکل دار، (که در واحدهای شیلی سازند شمشک تجمع داشته) در اثر فرسایش در آبرفت‌های این منطقه متمرکز شده است (مظفری، ۱۳۸۲). بیشترین عیار موناژیت در آبرفت یادشده، ۱۱۹۰ گرم در تن ارزیابی شده است که با توجه به پایین بودن مقادیر موناژیت و عناصر نادر خاکی (مقدار میانگین سریم، نئودیمیم و لانتانیم به ترتیب ۳۲/۶۷، ۴۱/۲۴ و ۵۲/۳۵ گرم در تن)، این منطقه برای اکتشاف عناصر نادر خاکی در الویت نمی‌باشد (مظفری، ۱۳۸۲).

۸-۷- ذخایر همراه با کانسارهای بوکسیت و لاتریتی

افق بوکسیت‌دار پرمین و پرموتریاس در بسیاری از نواحی ایران (جاجرم، بوکان، مهاباد، میاندوآب، آب گرم قزوین، فیروزکوه و اردکان) شناخته شده است. افق بوکسیتی کرتاسه ایران، تنها در زاگرس دیده شده است. عمده‌ترین معادن فعال بوکسیت ایران، معادن بوکسیت قشلاق در استان مازندران، بوکسیت جاجرم و بوکسیت گوش کمر در استان خراسان، خاک نسوز شهید نیلچیان دوپلان و خاک نسوز دورک شاهپوری در استان چهارمحال و بختیاری، بوکسیت مندون

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/ ۲۵۳

و جمال الدین در استان کهگیلویه و بویراحمد، خاک نسوز و بوکسیت رضا آباد در استان سمنان، بوکسیت صدرآباد در استان یزد، بوکسیت لاتریتی زان و بوکسیت شاه بلاغی در استان تهران و نسوز بوکسیت بیگلر در استان قزوین هستند.

ذخایر بوکسیت مکشوفه جهان بالغ بر ۳۴ میلیارد تن است که ذخیره ایران در حدود ۳۹ میلیون تن است که تقریباً ۱/۰ درصد از کل ذخایر بوکسیت دنیا را به خود اختصاص داده است (شکل ۸-۴). ذخایر بوکسیت ایران به استثنای بوکسیت جاجرم، از نوع دیاسپوری - بوهیمیتی هستند. کانسار بوکسیت جاجرم بزرگترین کانسار بوکسیت دیاسپوری ایران است که به صورت یک کانسار استراتیفرم بین دو سازند الیکا و شمشک قرار گرفته است (معمار و همکاران، ۱۳۹۵). هم‌چنین مقایسه بوکسیت جاجرم با کانسارهای بوکسیت چین حاکی از این است که مقدار عناصر نادر خاکی در بوکسیت جاجرم بیشتر می‌باشد (امینی و همکاران، ۱۳۹۰). باطله‌های به دست آمده از فرآوری بوکسیت نیز دارای محتوای جانبی از عناصر و کانی‌های کمیاب از جمله عناصر نادر خاکی می‌باشند.

ویژگی‌های کلیدی و مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با ذخایر بوکسیت به اجمال در جدول ۸-۲۶ ارائه شده است.



شکل ۸-۴- نقشه الویت اکتشاف عناصر نادر خاکی در بوکسیت‌های ایران (گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

جدول ۸-۲۶- ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای بوکسیتی (برگرفته از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

تعریف: تمرکز آلومین در مواد برجا مانده حاصل از هوازگی هر نوع سنگی که حاوی آلومینیم باشد. سنگ درونگیر: سنگ های هوازده شده ای که خود بر روی سنگ های سیلیکاتی آلومین دار تشکیل می‌شوند.

ساخت و بافت: پیزولیتیک، توده‌ای، غده‌ای و خاکی، دامنه سن: اغلب سنوزوئیک، ولی موارد محدودی با سن کرتاسه و یا دوره های دیگر شناخته شده است. محیط تشکیل: هوازگی سطحی در روی پلاتفرم هایی با قدرت زهکشی زیاد و آب و هوای گرم و مرطوب، به ندرت ممکن است در مناطقی با قدرت زهکشی کم تشکیل شود. در چنین حالتی وجود مواد آلی برای متحرک ساختن آهن و خروج آن از محیط ضروری است.

خاستگاه تکتونیکی: معمولاً در روی پلاتفرم های موجود در نواحی با پایداری تکتونیکی یافت می‌شوند. کانی شناسی: عمدتاً گیبسیت و مخلوطی از گیبسیت و بوهمیت؛ کانی گانگ معمولاً هماتیت، گوتیت، آاناتاز و به طور محلی کوارتز است.

راهنمای اکتشافی:

عوامل کنترل کننده: هوازگی شدید سنگ بستر ضروری است.

راهنمای ژئوشیمیایی: غنی شدگی Al و Ga قابل ثبت است. برای شناخت کانسار و ارزیابی عوامل کنترل کننده آن نیاز به برداشت هزاران نمونه است. مناسب‌ترین روش برداشت نمونه در ارزیابی این تیپ کانسارها نمونه برداری به روش کانالی است که عمود بر شیب لایه‌بندی حفر گردد.

در طراحی شبکه نمونه برداری انتخاب شبکه های منظم مناسب‌تر است. فاصله شبکه مربعی برای مرحله مقدماتی حدود ۳۰۰ متر ولی در مرحله ارزیابی ذخیره این فاصله تا ۲۵ متر کاهش می‌یابد. معمولاً نمونه ها برای اکسیدهای P_2O_5 ، CaO ، Al_2O_3 ، SiO_2 ، Fe_2O_3 ، TiO_2 و LOI باید آنالیز شود. اندازه‌گیری کل مقدار Al_2O_3 قابل استحصال و Al_2O_3 تری هیدرات قابل استحصال، Al_2O_3 غیر قابل استحصال و سیلیس قابل انحلال همگی از متغیرهای مهمی هستند که در ارزیابی ذخیره باید مورد ملاحظه قرار گیرند. به موازات آنالیز شیمیایی نمونه‌ها لازم است آنالیز کانی‌شناسی برای تشخیصی فازها صورت پذیرد.

۸-۷-۱- کانسار بوکسیت جاجرم

کانسار بوکسیت جاجرم در ۱۹ کیلومتری شمال شرق جاجرم (استان خراسان رضوی)، در پهنه بینالود واقع شده است. این کانسار شبیه بوکسیت‌های کارستی و جزء بزرگترین کانسار دیاسپوری ایران محسوب می‌شود. دولومیت، ماسه سنگ و ژئیس‌های وابسته به سازند پادها با سن دونین زیرین قدیمی‌ترین واحدهای سنگی منطقه هستند. روی این سازند، تناوبی از سنگ آهک، دولومیت، شیل، سیلت سنگ و سنگ‌های آتشفشانی بازی وابسته به سازند خوش بیلاق با سن دونین قرار دارد، که با سنگ‌های کربناتی سازند مبارک با سن کربونیفر پوشیده می‌شود. این کانسار به شکل یک افق چینه‌سان بین دولومیت‌های تریاس و شیل و ماسه سنگ‌های ژوراسیک تشکیل شده است. مرز زیرین این افق بیشتر موج سان بوده و بوکسیت حفره‌های دولومیت‌های فرادیواره را پر کرده‌اند، در حالی که مرز بالایی آن با شیل و ماسه سنگ‌های فرادیواره هم ساز است.

عدسی‌های بوکسیتی کانسار، دارای منطقه‌بندی داخلی است و بر مبنای مشخصات بافتی و کانی‌شناسی از بالا به پایین به واحدهای کائولینیت بالایی (دیکیت-کائولینیت)، بوکسیت سخت (دیاسپور-آاناتاز-شاموزیت)، بوکسیت شیلی (دیکیت-آاناتاز-مگنتیت-هماتیت-دیاسپور) و کائولینیت پائینی (دیکیت-کائولینیت) قابل تفکیک هستند (امینی، ۱۳۸۹).

بررسی تغییرات عناصر La و Ce نیز نشانگر روند افزایشی این عناصر از بالا به پایین در کانسار جاجرم است. بیشینه مقدار لانتانیم و سریم در نمونه‌های تجزیه شده به روش XRF به ترتیب ۱۳۰۰ و ۱۷۰۰ گرم در تن گزارش شده است. بررسی تغییرات مقدار P_2O_5 نشانگر افزایش نسبی این اکسید از بالا به پایین و غنی‌شدگی آن در واحدهای بوکسیت شیلی و کائولینیت پائینی است که با تشکیل کانی کرائدالیت توجیه می‌گردد. بررسی توزیع ژئوشیمیایی عناصر در کانسنگ نشانگر توزیع قائم نامنظم عناصر کروم، وانادیم و نیوبیم، افزایش مقدار عناصر نادرخاکی و فسفر از بالا به پایین می‌باشد، که با توزیع عناصر در بوکسیت‌های کارستی نوع مدیترانه‌ای همخوانی دارد. فلورسیت، مونازیت، رابدوفان، زنونتیم، لوپاریت و آاناتاز از کانی‌های اصلی عناصر نادر خاکی در کانسار جاجرم به شمار می‌آیند.

۸-۷-۲- کانسار لاتریت حیدرآباد:

کانسار لاتریتی حیدرآباد در ۶۵ کیلومتری جنوب شهرستان ارومیه واقع شده است. آشکارترین واحدهای سنگی منطقه مورد مطالعه به ترتیب قدیم به جدید شامل سازند کربناتی - شیلی میلا (کامبرین - اردوئیسین)، سازند کربناتی روته (پرمین بالایی)، سازند آهکی و مارنی سازند قم (میوسن آغازی) هستند. افق بازماندی مورد مطالعه، به شکل چینه‌سان و به صورت چندین لایه و عدسی مجزا، با ۳ روند کلی و ستبرایی متغیر (۲ تا ۱۰ متر) درون واحدهای کربناتی سازند روته

گسترش دارند. سنگ‌های کربناتی روته که به عنوان سنگ‌های درونگیر افق بازماندی رفتار کرده‌اند، از دید سنگ‌شناسی شامل مجموعه‌ای از سنگ‌های آهکی با میان لایه‌هایی از آهک‌های دولومیتی و دولومیت به رنگ‌های خاکستری تیره تا روشن هستند که گاه کوارتزیت و شیل به صورت محلی و گرگ‌ها، باندها و ریز رگچه‌هایی از چرت دارند.

کانسنگ‌های این افق شامل کانی‌های دیاسپور، کزندوم، هماتیت، مگنتیت، گوتیت، روتیل، پاراگونیت، مارگاریت، آمسیت، برترین، مونتموریلونیت، کلریت، کلریتویید، مسکوویت ایلیت، کوارتز - پیریت، انیدریت، کلسیت و دولومیت می‌باشد، که ضرایب همبستگی میان عناصر نشان می‌دهد، فسفات‌های ثانویه، روتیل و مسکوویت - ایلیت میزبانان احتمالی REEs در کانسنگ می‌باشند (علیپور، ۱۳۹۱).

نتایج تجزیه‌های شیمیایی نشان می‌دهد که بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در کانسنگ‌های لاتریتی به ترتیب بازه‌ای از ۰/۶۷ تا ۲/۷۴ و ۰/۸۶ تا ۲/۱۶ دارند. محاسبات مقادیر ضریب غنی‌شدگی عناصر آشکار می‌کند که دو فرآیند شستشو و تثبیت، تنظیم‌کننده‌های اصلی تمرکزات REEs در کانسنگ‌های این افق لاتریتی هستند. نتایج به دست آمده از مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی نشان از آن دارند که تغییرات pH محلول‌های هوازده‌کننده، نوسانات سطح سفره آب‌های زیرزمینی، شدت دگرسانی، عملکرد سنگ بستر کربناتی به عنوان یک سد زمین‌شیمیایی، جذب سطحی و روبش نقش مهمی در پراکندگی عناصر کمیاب خاکی در این نهشته داشته‌اند.

الگوی پراکندگی عناصر خاکی کمیاب بهنجار شده نسبت به کندریت و UCC (Taylor & McLennan, 1985) برای کانسنگ‌های مورد مطالعه نشان از غنی‌شدگی بیشتر LREEها نسبت به HREEها دارد. الگوی پراکندگی REEهای بهنجار شده به کندریت و UCC نشان از تقریباً به نسبت ضعیف LREEها از HREEها در طی لاتریتی شدن دارند. این سیما پیشنهادکننده یک منشأ بازی برای نهشته لاتریت حیدرآباد است (علیپور، ۱۳۹۱). بر اساس مطالعات علیپور (۱۳۹۱) بیشینه عناصر نادر خاکی در لاتریت‌های حیدرآباد ۶۳۰ گرم در تن می‌باشد.

۸-۷-۳- کانسار بوکسیت درزی ولی:

نهشته بوکسیت درزی ولی بخشی از ایالت کوچک بوکسیتی به سن پرمین در ۲۰ کیلومتری شرق شهرستان بوکان (استان آذربایجان غربی) می‌باشد.

بارزترین واحدهای سنگی منطقه از قدیم به جدید شامل سازندهای ماسه‌سنگی، شیلی، کربناتی روته (پرمین بالایی)، شیلی، ماسه‌سنگی شمشک (ژوراسیک)، کنگلومرای، ماسه‌سنگی (کرتاسه زیرین)، و سنگ آهک‌های (کرتاسه بالایی) می‌باشند. سنگ‌های کربناتی روته در این منطقه به شدت کریستالیزه بوده و به عنوان سنگ درونگیر لایه‌ها و عدسی‌هایی از بوکسیت عمل نموده‌اند. کلیه لایه

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۵۷

ها و عدسی‌های بوکسیتی در این منطقه با سنگ درونگیر خود مرز کاملاً مشخصی دارند. در یکی از لایه‌های بازماندی، با توجه به تغییرات در ویژگی‌های فیزیکی نظیر رنگ، سختی و بافت، چهار تیپ کانسنگ تشخیص داده شده به ترتیب از پایین به بالا شامل: کانسنگ‌های بوکسیت قرمز قهوه‌ای، بوکسیت کرم مایل به سبز، بوکسیت سبز مایل به خاکستری، بوکسیت سبز تیره می‌باشد. مطالعات نشان داده که کانسنگ بوکسیتی از کانی‌های دیاسپور، بوهمیت، کوندوم، هماتیت، روتیل، آناتاز، پیروفیلیت، ایلیت، شاموزیت، کائولینیت، موسکویت، کلریت، کوارتز، کلسیت و دولومیت تشکیل شده است. بر اساس همین مطالعات، ایلیت، موسکویت و کانی‌های فسفات‌ه ثانویه، میزبانان احتمالی عناصر نادر خاکی هستند.

با توجه به نتایج تجزیه شیمیایی، متوسط فراوانی عناصر نادر خاکی در کانسنگ‌های این نهشته به صورت $\text{Lu} > \text{Tm} > \text{Ho} > \text{Tb} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Eu} > \text{Dy} > \text{Gd} > \text{Sm} > \text{Pr} > \text{Nd} > \text{La} > \text{Ce}$ می‌باشد. دامنه تغییرات برای LREES (La-Gd) از $1/81$ تا 719 (گرم در تن) و برای HREES (Tb-Lu) از $0/23$ تا $40/5$ (گرم در تن) می‌باشد.

الگوی توزیع REEs به هنجار شده نسبت به کندریت (Boynnton, 1984) برای کانسنگ‌های بوکسیتی درزی ولی نشان غنی شدگی LREEs نسبت به HREEs همراه با بی‌هنجاری منفی و ضعیف Eu دارد. الگوی توزیع REEs ویژگی‌های پروتولیت بازی برای نهشته‌ها را دارد.

۸-۷-۴- کانسار بوکسیت مندان و ده نو

کانسار بوکسیت مندان در فاصله‌ی ۴۰ کیلومتری شمال شرقی شهرستان دهدشت در استان کهگیلویه و بویراحمد واقع گردیده است. این کانسار از نظر زون ساختاری در زاگرس چین‌خورده واقع شده است و از نوع بوکسیت کارستی می‌باشد. بخش اعظم سازندهای منطقه مربوط به گروه بنگستان و شامل سازندهای سروک، سورگاه، ایلام، پابده، گورپی، آسماری می‌باشد، واحد بوکسیتی مندان بین دو سازند سروک و ایلام می‌باشد (علوی، 2004).

هر دو افق بوکسیتی مندان و ده نو در منطقه دارای لایه‌بندی می‌باشند که این لایه‌ها برای افق بوکسیتی ده نو از پایین به بالا شامل لایه بوکسیتی سفید، بوکسیت پیزولیتی، بوکسیت قرمز و بوکسیت زرد می‌باشد. در مندان این لایه‌بندی از پایین به بالا شامل، لایه‌های بوکسیت سیاه و خاکستری بین بوکسیت سفید و پیزولیتی می‌باشد^۲ (زرآسوندی، 2012).

بر اساس مطالعات پتروگرافی عمده بافت‌های قابل تشخیص در کانسنگ بوکسیتی، اوولیتی-پیزولیتی، اوئیدی اسفروئیدی، پیزولیتی، پلیمورفیک و اوئیدی می‌باشند^۳ (زرآسوندی، 2012).

1. Alavi, 2004

2. Zarasvandi, 2012.

3. Zarasvandi, 2012

۲۵۸ / ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

بوهمیت، دیاسپور، هماتیت، پیریت، کائولینیت، کلریت و کلسیت کانی‌های سازنده ذخیره هستند. آنتاز و روتیل به عنوان فاز کمیاب کانی‌شناسی مطرح می‌باشند. داده‌های ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که مقدار عناصر کمیابی همچون زیرکونیم، هافنیوم، نیوبیم، تانتالیم، توریم و اورانیوم همراه با غنی‌شدگی بوکسیت‌های کانسار، افزایش می‌یابند.

الگوی تغییرات REE نشان‌دهنده شستشوی عناصر متحرک از افق بالایی سنگ آهک مارنی و ته نشست در افق‌های بوکسیتی سفید، قرمز و پیزولیتی می‌باشند. بر اساس مطالعات انجام شده مقدار کلی عناصر نادر خاکی در یکی از نمونه‌های بوکسیت مندان و ده نو ۱۲۰۰ گرم در تن گزارش شده است.

۸-۷-۵- کانسار بوکسیت جوانمرد:

کانسار بوکسیتی جوانمرد در ۲۵ کیلومتری شمال خاور بوکان (استان آذربایجان غربی) واقع شده است. واحدهای سنگی منطقه از قدیم به جدید شامل سازندهای دولومیتی-میلا (کامبرین- اردوئین)، شیلی-ماسه سنگی درود (پرمین زیرین)، کربناتی روته (پرمین میانی-بالایی)، کربناتی الیکا (تریاس)، آهکی-آواری قم (میوسن) هستند (عابدینی و همکاران، ۱۳۸۷). افق بازماندی جوانمرد به شکل چینه‌سان در مرز بین سازندهای کربناتی روته (پرمین میانی-بالایی) و الیکا (تریاس) قرار گرفته است. این افق دارای سه واحد سنگ‌شناختی از جمله: لاتریت آهن‌دار، بوکسیت سیلیسی و رس بوکسیتی می‌باشد. دیاسپور، بوهمیت، هماتیت، گوتیت، کائولینیت، پیروفیلیت، کلینوکلر، ایلیت، مونتموریونیت، آنتاز، روتیل، آلبیت سائیدین، کوارتز و کلسیت از کانی‌های حاضر در افق بازماندی مورد مطالعه می‌باشند. میکروآووید، گرهکی، جریانی کلوفرمی و برشی دروغین بیشترین بافت‌های مشاهده شده در این کانسار هستند (عابدینی، ۱۳۸۹).

ارزیابی تغییرات نسبت La/Y در عرض یک نیمرخ بوکسیتی لاتریتی پارامتر بسیار مناسبی برای مشخص کردن محدوده تغییرات PH آن است. بررسی این تغییرات در واحد مورد مطالعه حاکم بودن شرایط اسیدی در تشکیل واحدهای رس بوکسیتی و بوکسیت سیلیسی و شرایط به شدت آکالان در تشکیل واحد لاتریت آهن‌دار محتمل است (عابدینی، ۱۳۸۹).

مطالعات نشان می‌دهد که تثبیت Rb, K, Ba توسط کانی‌های رسی به ویژه کائولینیت، U توسط کانی‌های رسی، هماتیت و گوتیت و Nb, Y, Zr توسط کانی‌های روتیل، آنتاز و زیرکن صورت گرفته است. بر اساس مطالعات انجام شده مقدار کلی عناصر نادر خاکی در یکی از نمونه های بوکسیت جوانمرد ۷۲۵ گرم در تن گزارش شده است (عابدینی، ۱۳۸۹).

۸-۷-۶- کانسار لاتریت شیخ ماروت:

لاتریت شیخ ماروت در ۱۵ کیلومتری شمال غرب مهاباد (آذربایجان غربی) واقع شده است. واحدهای سنگی منطقه شیخ ماروت شامل، سنگ‌های کربناته پرمین میانی تا بالایی (سازند

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۵۹

روته)، سنگهای آتشفشانی، ماسه‌سنگ، شیل و سنگ آهک‌های کرتاسه، و سنگ آهک میوسن (سازند قم) می‌باشند. ماسه‌سنگ‌های کامبرین (سازند لالون) به همراه دولومیت چرتی کامبرین- اردویسین و ماسه‌سنگ سازند میلا قدیمی‌ترین واحدهای سنگی منطقه می‌باشند. به طور کلی لاتریت شیخ ماروت دارای ۴ رخساره مجزا که از پایین به بالا شامل، لاتریت قرمز تیره، لاتریت قرمز قهوه ای، لاتریت قرمز و لاتریت آجری می‌باشد. بافت نودولار-ووییدی و پیرویدی عمده بافت‌های تشکیل دهنده لاتریت‌های منطقه می‌باشند. بر اساس نتایج آنالیز XRD، کائولینیت و هماتیت به همراه مقادیر کمتری بوهمیت، دیاسپور، هالوسیت، آاناتاز و ایلیت مسکویت ترکیب کانیایی لاتریت شیخ ماروت را پدید آورده‌اند. با توجه به جدول آنالیز عنصری، میزان عناصر نادر خاکی لاتریت شیخ ماروت ۲۲/۵۹- ۲۳۵۹/۷۹ (گرم در تن)، عناصر نادر خاکی سبک ۱۹/۳۴-۲۳۲۶/۴۳ (گرم در تن)، عناصر نادر خاکی سنگین ۳۷/۴۶-۳/۹۲ (گرم در تن) و نسبت عناصر نادر خاکی سبک به سنگین ۵/۹۵- ۶۹/۷۴ می‌باشد. وجود روند افزایشی عناصر نادرخاکی از سطح به عمق نشانگر لاتریتی شدن برجای ذخیره است^۱.

۸-۷-۷- بوکسیت کانی شسته

نهبشته بوکسیت کارستی کانی‌شسته در ۲۰ کیلومتری شرق شهرستان بوکان در جنوب استان آذربایجان شرقی واقع شده است. بارزترین واحدهای سنگی منطقه مورد مطالعه به ترتیب قدیم به جدید شامل سازندهای فیلیتی، گنایسی و آتشفشانی (پرکامبرین)، کربناتی-شیلی میلا (کامبرین)، ماسه سنگی درود (پرمن زیرین)، کربناتی روته (پرمن میانی تا بالایی)، کربناتی البکا (تریاس زیرین)، شیلی و ماسه سنگی شمشک (ژوراسیک)، آهکی و رسوبات آواری قم (میوسن) هستند. افق بوکسیت کانی‌شسته به صورت عدسی‌های بوکسیتی در مرز بین سازندهای روته و البکا واقع شده است. بر اساس مشاهدات صحرایی و رنگ لایه‌های بوکسیتی، پنج واحد مجزا در داخل این افق تشخیص داده شده است. این واحدهای سنگی به ترتیب از پایین به بالا شامل بوکسیت‌های سرخ تیره، سرخ، سرخ قهوه‌ای، کرم مایل به سبز و زرد می‌باشند (عابدینی، ۱۳۸۶).

دیاسپور، هماتیت، کلریت، پیروفیلیت، روتیل، مسکویت، کائولینیت، کوارتز و آمفیبول در همه واحدهای بوکسیتی منطقه مشاهده می‌شوند.

متوسط ترتیب فراوانی REEs در نهبشته بوکسیتی کانی‌شسته به صورت $Ce > La > Nd > Sm > Eu > Ho > Yb > Tb > Tm > Lu$ است. بازه تغییرات برای LREEs شدید (۱۲۱-۷۸۳ پی پی ام) و برای HREEs کم (۴-۱۴ پی پی ام) می‌باشد (عابدینی، ۱۳۸۶).

۷-۸- نهشته بوکسیت آغاچاری

این نهشته در ۱۵ کیلومتری شاهین دژ (استان آذربایجان غربی) واقع شده است. در این منطقه واحدهای سنگی شیلی، دیابازی، ماسه‌سنگی درود، کربناتی روته، کربناتی الیکا و آهکی کرتاسه رخنمون دارند. عدسی‌های بوکسیتی در بین لایه‌های کربناته روته و الیکا قرار دارند. با توجه به رنگ، چهار واحد سنگی شامل بوکسیت‌های (۱) قهوه‌ای شکلاتی، (۲) سرخ آجری، (۳) چند رنگ، و (۴) کائولن به رنگ‌های سفید، زرد و صورتی در صحرا قابل تفکیک هستند. فرایندهای بوکسیتی شدن منجر به تشکیل کانی‌های بوهمیت، دیاسپور، کائولینیت، پیروفیلیت، ایلیت، همتایت، آناتاز، روتیل و کوارتز در این نهشته شده‌اند.

یافته‌های بدست آمده نشان می‌دهند که در طی فرایندهای کائولینیتی شدن، عناصر Al, Ti, Fe, Zr, Hf, REE و Nb از افق‌های بالایی به بخش‌های پایینی سیستم منتقل شده‌اند. بر اساس مطالعات انجام شده، بیشینه مقدار کلی عناصر نادر خاکی در یازده نمونه‌های بوکسیت آغاچاری ۷۲۰ گرم در تن بوده است (عابدینی، ۱۳۸۷).

۸-۸- عناصر نادر خاکی همراه با توده‌های پگماتیسی

یکی از منابع ذخایر عناصر نادر خاکی سنگ‌های پگماتیسی است. توده‌های پگماتیسی در استان‌های یزد، خراسان رضوی، کرمان، همدان، اصفهان و اراک قرار دارند (شکل ۵-۸). ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه توده‌های پگماتیسی به اجمال در جدول ۸-۲۷ ارائه شده است.



شکل ۵-۸- نقشه پراکنده‌ی سنگ‌های پگماتیسی در ایران (گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

<p>جدول ۸-۲۷- ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با توده های گرانیت- پگماتیسی (برگرفته از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).</p>
<p>تعریف: سنگهای نفوذی با ترکیب گرانیتی، بلورهای درشت و متغیر، بافت‌های گرافیکی، میر مکیته و سایر حالات هم‌رشدی مشخص می‌شود.</p> <p>انواع پگماتیت‌ها: پگماتیت‌های یکنواخت، پگماتیت‌های غیر یکنواخت</p> <p>شکل حضور: دایک و عدسی</p> <p>کانی‌شناسی: کانی‌های مرسوم در ترکیب گرانیت‌ها</p> <p>عناصر همراه: Be, Li, Ta, Nb, U, Th, REEs, Sn, W</p> <p>دگرسانی: به ندرت دیده می‌شود.</p> <p>روش اکتشافی: مطالعات ژئوفیزیکی به روش رادیومتری (به دلیل وجود اورانیوم) مناسب است.</p>

۸-۸-۱- پگماتیت‌های شیرکوه

باتولیت شیرکوه یکی از بزرگترین توده‌های نفوذی ناحیه ایران مرکزی به سن ژوراسیک میانی می‌باشد. این توده با وسعتی بیش از ۷۵۰ کیلومتر مربع در فاصله ۴۰ کیلومتری جنوب غربی شهرستان یزد رخنمون دارد. گرانیتوئید شیرکوه در ایران مرکزی به درون شیل‌ها و ماسه سنگ‌های سازند نایبند تزریق شده است. سنگ آهک‌های سازند جمال با سن پرمین، قدیمی‌ترین واحد سنگی پیرامون گرانیت شیرکوه است (قلمقاش، ۱۳۷۶).

با توجه به اینکه محلول‌های پگماتیسی اساساً در آخرین فازهای تبلور ماگمای گرانیتی تشکیل می‌شوند؛ طبیعی است که در قسمت‌های بالای باتولیت، یعنی در همبری باتولیت با سنگ‌های درون گیر بوجود آیند. پگماتیت‌های شیرکوه در دو منطقه (۱) دره شیر، و (۲) چاهوک (به عرض ۳ متر و طول ۱۰۰ متر) رخنمون دارند. به طور کلی سنگ‌های گرانیتی شیرکوه در مناطق ده بالا، شمال نیر مزرعه خان، شمال سخوید دارای رگه‌های سیلیسی، پگماتیسی و آپلیتی می‌باشند. پگماتیت‌های شمال خلیل‌آباد عمدتاً از کوارتز و تورمالین تشکیل شده‌اند (انصاری، ۱۳۶۶).

کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی (و عناصر U و Th, Rb, K) شامل زیرکن، آپاتیت، مونازیت، و گارنت در سنگ‌های گرانیتی و پگماتیسی شیرکوه وجود دارند. هم‌چنین، بلورهای بسیار درشت تورمالین (تا ۲۰ سانتیمتر) در گرانیت شیرکوه دیده شده است.

آنومالی ایتیریم (بیش از ۱۵۰ گرم در تن) در گرانیت و پگماتیت شیرکوه در منطقه ده بالا طرزجان گزارش شده است. هم‌چنین عیار بالای سریم (۵۵۷ گرم در تن) در یک نمونه آپلیتی گارنت‌دار عنوان شده است. در یک مطالعه اکتشافی بر روی سی نمونه از گرانیت شیرکوه، بیشینه ۱۰۰۰ گرم در تن زیرکونیم، بیش از ۵۰۰ گرم در تن نیوبیم، و بیش از ۴۰۰ گرم در تن تانتالیم گزارش شده است. هم‌چنین در گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) بیشینه عیار سریم،

لانتانیم، زیرکونیم، ایتربیم و تانتالیم به ترتیب ۹۹، ۸۸۷، ۱۱۰۰، ۱۷۸ و ۵۰۰ گرم در تن برای گرانتیت و پگماتیت شیرکوه گزارش شده است. بر اساس مطالعات فوق الذکر به نظر می‌رسد باتولیت شیرکوه از لحاظ اکتشاف عناصر کمیاب و نادر خاکی حائز اهمیت است (رحمانی و مختاری، ۱۳۸۲).

۸-۸-۲- آپلیت-پگماتیت خواجه مراد مشهد

بخشی از توده گرانیتوئیدی مشهد در منطقه خواجه مراد، با وسعتی در حدود ۳۰ کیلومتر مربع به صورت گرانتیت، آپلیت و پگماتیت رخنمون دارد. در منطقه خواجه مراد، کانی‌های بریل، تورمالین، گارنت، کوارتز دودی و کزندوم، شناسایی شده است. کانی بریل در خواجه مراد از نوع آکومارین بسیار ترد و شکننده، به صورت هگزاگونال، در داخل پگماتیت‌ها شناسایی شده است (خواجه بیدختی، ۱۳۸۸). در گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) بیشینه عیار ایتربیم و ایتربیم به ترتیب ۹۵ و ۵۲۰ گرم در تن برای گرانتیت و پگماتیت خواجه مراد گزارش شده است.

۸-۸-۳- پگماتیت‌های الوند

پگماتیت‌ها همراه آپلیت‌ها فراوان‌ترین سنگ‌های رگه‌ای راه، در توده‌ی گرانیتی الوند تشکیل می‌دهند. در صحرا، این سنگ‌ها با داشتن بلورهای سیاه رنگ و اتومورف تورمالین مشخص می‌شوند. بیشترین گسترش پگماتیت‌های الوند در نزدیکی روستای منگاوی همدان مشاهده شده است. در دو کیلومتری جنوب غربی روستای منگاوی به فاصله حدود ۳۵ کیلومتری جنوب همدان در غرب جاده همدان ملایر پگماتیت‌ها رخنمون دارند (بیات، ۱۳۶۹). در گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) بیشینه عیار سریم، لانتانیم و ایتربیم به ترتیب ۴۰۴، ۲۰۱ و ۴۵ گرم در تن برای گرانتیت و پگماتیت الوند گزارش شده است.

۸-۸-۴- پگماتیت سامن

توده گرانودیوریتی و کوارتزیدیوریتی سامن در جنوب ملایر رخنمون دارند. توده‌های پگماتیتهای در حاشیه شمال شرقی قطعه جنوب شرقی توده آذرین سامن به ویژه در جنوب شرقی روستای ده-چنار به فراوانی یافت می‌شوند. ضخامت رگه‌های پگماتیتهای چند سانتی‌متر تا حدود چند متر تغییر می‌کند. ترکیب کانی‌شناسی آن‌ها تقریباً مشابه گرانتیت‌های مسکویت‌دار است منتها کانی‌های بنوماتولیتیکی از جمله مسکویت و تورمالین در آنها به مراتب فراوان‌تر است (باباخانی، ۱۳۶۰).

۸-۸-۵- پگماتیت‌های شرق جندق

سنگ‌های پگماتیتهای جندق در ۳۷۰ کیلومتری شهر اصفهان قرار دارند. در حقیقت استوک‌های حاصل از یک توده اسیدی با سن مزوزوئیک هستند (ترابی و همکاران، ۱۳۷۷).

فصل هشتم: ذخایر و مناطق امیدبخش در ایران/۲۶۳

سنگ‌های پگماتیتهی به وسعت ۲۰ کیلومتر مربع، به صورت رگه، توده‌های کوچک و عدسی‌های پراکنده رخنمون دارند (انصاری، ۱۳۶۸).

آنالیز ۱۳ نمونه از سنگ‌ها و کانی‌های موجود در منطقه جندق نشان می‌دهد که این سنگ‌ها از نظر اورانیم، توریم، عناصر نادر خاکی دارای اهمیت اقتصادی هستند (ترابی و همکاران، ۱۳۷۷). هم-چنین در گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) بیشینه عیار سریم، لاتانیم، و ایتریم به ترتیب ۱۲۶، ۷۱، و ۲۷ گرم در تن برای گرانیته و پگماتیت شرق جندق گزارش شده است.

۸-۸-۶- پگماتیت ناحیه آستانه اراک

گسترشی از سنگ‌های پگماتیتهی تقریباً به صورت یک زون پگماتیتهی با روند شمال-غرب جنوب-شرق در اطراف سنگ‌های گرانودیوریتی ناحیه آستانه اراک نمایان هستند. بیشترین گسترش رگه‌های پگماتیتهی را تقریباً به صورت یک زون پگماتیتهی با روند شمال-غرب جنوب-شرق از آبادی کله‌جوب در مسیر جاده آسفالته اراک بروجرد تا آبادی هندو در داخل هورنفلس‌های آندالوزیت‌دار و شیست‌های لکه‌دار و گرانودیوریت‌های آندالوزیت‌دار می‌توان مشاهده نمود (رادفر، ۱۳۶۶). پگماتیت موجود در منطقه از نظر کانی‌شناسی و هم-چنین کانی‌های کمیاب تنوعی نداشته و بیشتر از کوارتز، فلدسپار پتاسیک، پلاژیوکلاز، کلریت، آندالوزیت، مسکوئیت، تورمالین و گرونا تشکیل شده که البته این مجموعه کانی-شناسی بندرت به طور کامل در یک نمونه پگماتیتهی قابل مشاهده است (انصاری، ۱۳۶۶). در گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) بیشینه عیار سریم، لاتانیم، و ایتریم به ترتیب ۷۲، ۳۴ و ۲۲ گرم در تن برای گرانیته و پگماتیت آستانه اراک گزارش شده است.

۸-۹- عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای اسکارن

در گزارش اکتشاف عناصر نادر خاکی (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵) ۲۸ کانسار اسکارن به منظور بررسی کانی‌سازی احتمالی عناصر نادر خاکی مورد بررسی قرار گرفته است. کانسارهای مطالعه شده شامل کانسارهای اسکارن آهن، مس و آهن مس به صورت پراکنده در استان‌های یزد، اصفهان، آذربایجان شرقی، همدان، کرمانشاه، اردبیل، سمنان، کرمان، سیستان و بلوچستان، خراسان رضوی و خراسان جنوبی می‌باشد. در این گزارش با توجه به محتوای عناصر نادر خاکی، کانسارها و ذخایر اسکارن در چهار گروه الویت‌بندی و ارائه شده‌اند. اولویت اول شامل: کانسارهای حسن‌سالاران و باشکند؛ و اولویت دوم مربوط به کانسارهای شترسنگ، ابوذر، دامک، خوت و پناهکوه، سنگان، دره زرشک و رباعی هستند. کانسارهای خسروآباد، فشارک، دشت سمسور، حوش و همه‌کسی در الویت سوم و کانسارهای قینرجه، شهرک، سورک، ظفرآباد، کوه‌گیری، پهناور،

۲۶۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

صاحب، کالکافی و انارگ به عنوان اولویت چهارم برای مطالعات اکتشافی پیشنهاد شده است. بر اساس اطلاعات ارائه شده در گزارش یادشده، هیچیک از ذخایر الویتهای اول تا چهارم غنی شدگی بالای از عناصر نادر خاکی ندارند به همین دلیل در اینجا فقط به ویژگی‌های زمین-شناسی و معدنی کانسارهای الویت اول بسنده خواهیم نمود (شکل ۸-۶). در جدول ۸-۲۸ ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای اسکارن به طور خلاصه جمع‌آوری و ارائه شده است.



شکل ۸-۶- نقشه پراکنندگی ذخایر اسکارن با غنی‌شدگی احتمالی عناصر نادر خاکی در ایران (گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

جدول ۸-۲۸- ویژگی‌های مشترک ذخایر عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای اسکارن (برگرفته از گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵).

تعریف: تمرکز کانه‌های قلع، تنگستن، بریلیوم در اسکارن‌ها، رگه‌ها، استوک‌ورک‌ها و گرایزن‌ها در همبری گرانیت سنگ‌آهک.

سنگ درون‌گیر: گرانیت لوکوکرات بیوتیت و یا مسکویت دار، دایک‌های فلسیک و سنگ‌های کربناتی.

ساخت و بافت: اسکارنی گرانو بلاستیک، استوک ورکی، برشی.

دامنه سن: عمدتاً مزوزوئیک اما ممکن است در هر دوره‌ای یافت شود.

محیط تشکیل: کمپلکس‌های نفوذی کم‌عمق (ابی زونال) در طبقات کربناتی.

خاستگاه تکتونیکی: جایگیری گرانبه در مراحل نهایی کوهزایی.

کانی‌شناسی: کاسیتريت، کمی شئلیت، اسفالريت، کالکوپيريت، پيروتيت، مگنتيت، پيريت، آرسنوپيريت، فلوتوريت. ممکن است مقدار زیادی قلع به صورت محلول جامد در کانی‌های سیلیکاتی باشد که قابل استحصال نخواهد بود.

عوامل کنترل‌کننده: اسکارن‌های کانی‌سازی شده ممکن است در همبندی توده نفوذی با سنگ‌های کربناتی گسترش یابند؛ گسترش زون اسکارنی تا فاصله حدود ۳۰۰ متر از توده نفوذی به‌وسیله شکستگی‌های وابسته به توده نفوذی کنترل می‌شود؛ وجود رگه‌های متقاطع و دایک‌های روشن رنگ امیدبخش است.

هوازگی: فرسایش توده‌های قلع دار ممکن است موجب تشکیل کانسار قلع پلاسی می‌شوند.

دگرسانی کانسار: (۱) گرایزنی شدن حاشیه توده گرانبه با پیدایش کانی‌های کوارتز، مسکویت، توپاز، تورمالین، فلوتوریت، کاسیتريت و سولفیدها، (۲) گرایزنی‌های حاوی تورمالین و توپاز، (۳) اسکارن‌های دارای ایدوکراز، گروسولار و آندرادیت منگنزدار، آندرادیت قلع دار، مالایائیت، (۴) کانی‌های مرحله نهایی شامل آمفیبول، میکا، کلریت و یا میکا، تورمالین، فلوتوریت.

هاله دگرسانی آن‌ها معمولاً به دور کانسار نامنظم قرار می‌گیرد ولی به دور توده نفوذی، منظم‌تر است. بزرگی قطر زبانه‌های توده نفوذی که خاستگاه اصلی آن‌هاست بین ۲۵۰ تا ۲۰۰۰ متر می‌باشد. میانگین حجم بخش کانی‌سازی شده در تیپ اسکارنی و جانشینی حدود ۲/۶ میلیون مترمکعب، در تیپ گرایزنی حدود ۰/۳ تا ۲۴ میلیون مترمکعب و در تیپ رگه‌ای که از همه کوچک‌تر است، ۸۹۰۰۰ مترمکعب برآورد شده است. قطر هاله دگرسانی آن‌ها در اطراف توده نفوذی، ممکن است به چند کیلومتر برسد.

کانسارهای وابسته: تنگستن اسکارنی، قلع گرایزنی، قلع رگه‌ای، قلع جانشینی.

راهنمای اکتشاف ژئوشیمیایی: آنومالی عناصر Rb, Li, Ag, Cu, Pb, Zn, Be, F, W, Sn, Re. Cs و B قابل ثبت است. وجود گرانبه‌های ویژه‌ای که در آن‌ها شرایط $\text{SiO}_2 > 73\%$ و $\text{K}_2\text{O} > 4\%$ صادق بوده و نسبت به اکسیدهای Mg, Ti, Ca و Fe تهی شده باشند پیدایش این تیپ کانی‌سازی را محتمل‌تر می‌سازند. چنین گرانبه‌هایی نسبت به عناصر Th, U, Cs, Nb, B, Pb, Mo, W, Be, Hf, Rb, F, Sn و اغلب REE غنی‌شدگی نشان می‌دهند، درحالی‌که نسبت به عناصر کمیاب Ba, Cr, Co, Cu, La, Sr, Sc, V, Ni تهی‌شدگی دارند.

راهنمای اکتشاف ژئوفیزیکی: روش‌های ژئوفیزیکی می‌توانند در تشخیص مناطق امیدبخش برای این تیپ ذخایر در مقیاس ناحیه‌ای مؤثر باشند. از ویژگی‌های دیگر گرانبه‌های مادر این تیپ ذخایر، فراوانی عناصر رادیواکتیو در آن‌ها است. بالا بودن مقدار اورانیم و توریم، نقش کلیدی را در تعیین مناطق غنی‌شده نشان می‌دهد. از آنجاکه دگرسانی‌های مرحله پسین، موجب کاهش مقدار پتاسیم می‌گردد، روش رادیومتری گاما می‌تواند برای تعیین موقعیت آن‌ها مفید باشد.

۸-۹-۱- کانسار اسکارن حسن سالاران و رنگه ریژان

منطقه مورد مطالعه در فاصله ۲۰ کیلومتری جنوب شرق سقز در استان کردستان واقع شده است. کهن ترین سنگ‌هایی ردیفی از سنگ‌های دگرگونی از نوع فیلیت، ولکانیک‌های اسید دگرگون شده توام با توف‌های مربوطه، گنایس و بندرت افیولیت می‌باشد. توده‌های نفوذی منطقه شامل توده گرانیتوئیدی G_1 و توده گرانیتوئیدی G_2 می‌باشند که عبارتند از: ۱- توده گرانیتوئیدی G_1 که بیشتر از آکالی فلدسپار گرانیت، سینوگرانیت و کوارتز آکالی فلدسپار سینیت تشکیل شده است. به نظر می‌رسد که این توده در کنتاکت با آهک‌های پرمین باعث تشکیل اسکارن در جنوب روستای رنگه ریژان و جنوب روستای حسن سالاران گردیده است. اسکارن‌های آهن منطقه خود شامل اندواسکارن و اگزواسکارن می‌باشند. اگزواسکارن منطقه رنگه ریژان با توجه به فراوانی گارنت از نوع آندرادیت از نوع کلسیم‌دار می‌باشد (اطهری ۱۳۸۵).

کانسار آهن رنگه ریژان در کنتاکت توده گرانیتوئیدی G_1 با آهک‌های پرمین در فاصله ۲۰۰ متری جنوب روستای رنگه ریژان و در محلی به نام تپه پچه‌مر واقع می‌باشد. کانه‌های این کانسار شامل مگنتیت، هماتیت، گوتیت، پیریت و کالکوپیریت می‌باشند. به جز این ۱۴ نمونه، ۷ نمونه مربوط به گرانیتوئید G_1 ، ۶ نمونه مربوط به گرانیتوئید G_2 و یک نمونه آپلیت بوده است. از این نمونه‌ها روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) جهت تعیین مقادیر اکسیدهای اصلی و هم‌چنین عناصر کمیاب سنگ‌ها آنالیز انجام گرفت. در گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) بیشینه عیار سریم و زیرکونیم به ترتیب ۱۷۳۰ و ۱۱۶۴ گرم در تن برای اسکارن‌های این منطقه گزارش شده است. بقیه عناصر لاتتانید غنی شدگی خاصی ندارند.

۸-۹-۲- کانسار آهن باشکند

این کانسار در ۱۶ کیلومتری جنوب باختری سلطانی، در زون البرز - آذربایجان قرار گرفته است. در باختر و جنوب باختری سلطانیه، توده‌های نفوذی نیمه ژرف اسیدی با ترکیب گرانیتی به درون واحدهای رسوبی سازندهای کهر، بایندر و سلطانیه نفوذ کرده است. در این منطقه، هر جا توده نیمه ژرف گرانیتی درون واحدهای دولوستونی متیلور، متاسیلستونی و فیلیتی نفوذ کرده، کانه‌زایی صورت گرفته است. ماده معدنی به شکل توده‌ای و همخوان با برگواری به طول ۵۰ تا ۸۰ متر رخنمون دارد. ستبرای آن در بخش‌های دارای بافت توده‌ای ۰.۵ تا ۸ متر و در بخش‌های نواری چند میلی متر است. مگنتیت و هماتیت (اسپکیولاریت) کانه اصلی کانسار هستند (شهبازی، ۱۳۹۴). بررسی اکتشافی و تجزیه شیمیایی نمونه‌های منتخب، غنی‌شدگی مهمی از عناصر کمیاب و عناصر نادر خاکی در این کانسار را نشان نداده است. بیشینه مقدار سریم، دیسپروزیوم و زیرکونیم به ترتیب ۲۰۴، ۲۶۹ و ۲۶۲ گرم در تن گزارش شده است.

۸-۱۰- کانسارهای رگه‌ای هیدروترمال (گرمابی) آپاتیت- فلوریت دار

در گزارش اکتشاف عناصر نادر خاکی (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۵) کانسارهای رگه‌ای هیدروترمال (گرمابی) آپاتیت- فلوریت‌دار نیز به دلیل نقش سیالات هیدروترمالی در کانی‌سازی و همراهی آپاتیت و فلوریت مورد توجه قرار گرفته است. بررسی اطلاعات موجود در مورد چهار ذخیره معدنی در این گزارش نشانگر عدم وجود پتانسیل اقتصادی قابل توجه عناصر نادر خاکی بوده است.

۸-۱۱- عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای مس

معدن مس سونگون واقع در ۱۳۰ کیلومتری شمال شرق تبریز دارای تمرکز بالایی از عناصر نادر خاکی است (عالی، ۱۳۹۷). کانسار مس مسگران با وجود داشتن پتانسیل مس، می‌تواند برای کشف ایتیریم نیز مورد بررسی قرار گیرد (شیرازی و همکاران، ۱۳۹۶).

۸-۱۲- عناصر نادر خاکی همراه با زغال‌سنگ و خاکستر زغال‌سنگ

در سال‌های اخیر کاهش منابع معمول عناصر کمیاب و نادر خاکی جهان مانند کربناتیت‌ها باعث شده است که فعالیت‌های اکتشافی جهت تأمین منابع اولیه این عناصر در سایر زمینه‌ها آغاز گردد (عالی، ۱۳۹۷). بازیابی عناصر نادر خاکی از ذخایر زغال‌سنگ به عنوان محصول جانبی در بسیاری از کشورها می‌تواند به کاهش بحران مواد اولیه فعلی کمک کند. مطالعات نشان می‌دهد که میزان تمرکز این عناصر در خاکستر زغال چندین برابر زغال است. عناصر نادر خاکی موجود در خاکستر زغال در سه گروه سنگین، متوسط و سبک تقسیم شده‌اند. از بین آن‌ها گروه‌های سبک و سنگین بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند؛ زیرا منابع قابل دسترس آن‌ها محدودتر است. عناصر نادر خاکی تحت چهار نوع ژنتیک در زغال‌سنگ تجمع می‌یابند: ۱- آبرفتی، ۲- توفی، ۳- نفوذی، ۴- هیدروترمال. ذخایر حاصل از نوع هیدروترمال از لحاظ عیار و ذخیره مطلوب‌تر می‌باشند. ایران از لحاظ منابع عناصر نادر خاکی موجود در زغال نسبت به آمریکا، چین و... غنی‌تر است. توجه به این موضوع می‌تواند آینده‌ای روشن در زمینه بازیابی عناصر نادر خاکی از خاکستر زغال در کشورمان باشد (طاهری و همکاران، ۱۳۹۳).

مطالعه دیگری بر روی عناصر نادر خاکی موجود در زغال‌سنگ معدن کارمزد توسط شهرآز و کوهساری (۱۳۹۳) صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهد که انباشت برخی عناصر کمیاب در حوزه‌های زغالی ایران به مراتب بیشتر از زغال‌سنگ‌های چین، آمریکا و اغلب زغال‌سنگ‌های جهان است. در منطقه کارمزد میانگین ذخایر عناصر نادر و شاخص دورنمایی به ترتیب ۳۷۸,۲۱ گرم بر تن و ۰,۴۸ می‌باشد. هم‌چنین میزان نسبت عناصر نادر سبک به سنگین، بیانگر غنی‌شدگی از عناصر نادر سبک است (شهریورقوزولو و همکاران، ۱۳۹۳).

در بررسی دیگری توسط معمار و همکاران (۱۳۹۵) بر روی زون‌های زغال‌دار ایران انجام شد. معدن خمروود با داشتن آنومالی در ۱۳ عنصر دارای بیشترین تعداد آنومالی است. همچنین زغال‌سنگ حرارتی مزینو طیس با داشتن آنومالی در ۹ عنصر و البرز مرکزی با داشتن آنومالی در ۸ عنصر در رده‌های بعدی از نظر تعداد آنومالی در عناصر نادر خاکی قرار می‌گیرند (شهرآز و کوهساری، ۱۳۹۳).

پژوهشگاه علوم زمین

فصل نهم
کتابنگاری

پژوهشگاه علوم زمین

پروہشکادہ علوم زمین

- اشرفی، ن. (۱۳۸۸) کانی شناسی، سنگ شناسی و ژئوشیمی فوئیدسینیت‌های آذربایجان شرقی، شمال غرب ایران، پایان نامه، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری - دانشگاه تبریز - دانشکده علوم طبیعی. دکترای تخصصی.
- اطهری، س.ف. سپاهی، ع.ا. آلیانی، ف. موذن، م. (۱۳۸۵) کانی شناسی و توالی پاراژنزی کانسارهای آهن تیپ اسکارن در منطقه حسن سالاران، جنوب شرق سقز، چهاردهمین همایش بلور شناسی و کانی شناسی ایران، بیرجند، دانشگاه بیرجند.
- افضل‌ی، س. نظافتی، ن. قادری، م. قلمقاش، ج. قاسمی، م. ر. و کریمی باوندپور، ع. (۱۳۹۳) سنگ‌زایی و کانه‌زایی در کانسار اکسید آهن آپاتیت دار گزستان، خاور بافق، ایران مرکزی، مجله علوم زمین، سال ۲۴، شماره ۹۳، ۸۴-۷۷.
- اکتشاف عناصر کمیاب و نادر خاکی در گدازه های لوسیت دار دریاچه ارومیه (جزیره اسلامی) سازمان صنایع و معادن استان آذربایجان شرقی، سال ۱۳۸۴.
- اکتشاف عناصر کمیاب و نادر خاکی شهرستان های سراب و کلیبر، سازمان صنایع و معادن استان آذربایجان شرقی، سال ۱۳۸۳.
- امینی، ل. شمعانیان، غ. ح. رقیمی، م. جعفرزاده، ر. (۱۳۹۰) بررسی کانی-شناسی، زمین‌شناسی و پیدایش کانسار بوکسیت کارستی جاجرم، شمال شرق ایران، نشریه بلورشناسی و کانی شناسی ایران از صفحه ۴۲۶-۴۱۳.
- انصاری ع. م. (۱۳۶۶) مطالعه و بررسی پیرامون ارزش اقتصادی پگماتیت ها. واحد معدن جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان.
- انصاری، ع. م. (۱۳۶۸) شناسایی و بررسی سنگهای پگماتیتهای ایران، واحد معدن جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان.
- براتی، م. (۱۳۸۷) مطالعه تطبیقی نحوه تشکیل کانسارهای آهن در بخش هایی از استان های همدان، کردستان و کرمانشاه پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی.
- بزی وردی، ع. (۱۳۸۹) پایان نامه سبک کانه زایی در کانسار مگنتیت آپاتیت اسفوردی بافق ایران مرکزی.
- بهزادی م. (۱۳۸۵) کانی شناسی ژئوشیمی و ژنز کانسار آهن آنومال شمالی واقع در منطقه بافق یزد دانشگاه شهید بهشتی.
- بیات، ب. (۱۳۶۹) گزارش پیگردی فسفات در مناطق همدان کیودرآهنگ. گزارش وزارت معادن و فلزات.
- ترابی، گورنگ و جباری، (۱۳۷۷) مقاله بررسی ژئوشیمی سنگ های دگرگون و پگماتیتهای منطقه جندق (شمال شرق استان اصفهان)؛ دومین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران.
- تقی پور، ص، کنعانیان، ع. و خلیلی، م (۱۳۹۲) دگرسانی سدیک-کلسیک در سنگ میزبان کانسار آپاتیت- مگنتیت اسفوردی. پترولوژی، سال چهارم، شماره سیزدهم، ۸۰-۶۷.

۲۷۲/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

- تقی‌زاده، ف. عابدینی، ع. و علی‌پور، ص. (۱۳۸۹) ژئوشیمی عناصر جزئی و نادر خاکی ذخیره کائولن بناوران، شمال شرق میانه، استان آذربایجان شرقی، پنجمین همایش ملی زمین‌شناسی و محیط زیست، اسلامشهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر.
- تیموری، س. عابدینی، ع. مکی‌زاده، م. ع. و کاظم‌پور، ا. (۱۳۹۳) زمین‌شیمی عناصر نادر خاکی دروزن‌های دگرسان و مینرالیزه منطقه ماهور چاه کاله، شمال شرق نطنز، استان اصفهان، هجدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، تهران، انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه تربیت مدرس.
- جمالی، ح. (۱۳۹۰) کانی‌سازی آهن-آپاتیت-عناصر نادر خاکی در منطقه بافق-پشت بادام با نگرشی ویژه بر کانسار گزستان اولین سمینار تخصصی عناصر خاکی کمیاب (زمین‌شناسی، اکتشاف و فرآوری) سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- حیدریان، ح. (۱۳۹۱) متاسوماتیسم سدیمی (آلبیتی) و کلسیمی (اکتینولیتی) در سنگ‌های میزبان کانسار آهن چادرملو (بافق، ایران مرکزی) و ارتباط آن با کانی‌سازی آهن-دانشگاه شهید بهشتی.
- خواجه‌بیدختی، ح. (۱۳۸۸) پژوهش‌هایی پیرامون سنگ‌های قیمتی و نیمه‌قیمتی در ایران و جهان.
- رادفر، ج. (۱۳۶۶) بررسی‌های زمین‌شناسی و پتروولوژی سنگ‌های گرانوتوئیدی ناحیه آستانه- (پایان نامه فوق لیسانس).
- رجب‌زاده، م. ع. حسینی، ک. موسوی‌نسب، ز. (۱۳۹۳) مطالعه کانی‌شناسی و زمین‌شیمی آپاتیت و سنگ‌های میزبان فسفات در کانسار اسفوردی استان یزد با هدف تعیین منشأ و خاستگاه آپاتیت، مجله زمین‌شناسی اقتصادی جلد ۶، شماره ۲ صفحات ۳۳۱ تا ۳۵۳.
- رحمانی، ش. عابدیان، ن. (۱۳۸۵) گزارش کنترل و معرفی محدوده‌های امیدبخش معدنی در ورقه ۱:۱۰۰۰۰۰ زمان آباد زون بافق-پشت بادام، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- رحمانی، ش. و مختاری، م.ع.ا. (۱۳۸۲) ناظر علمی محمد هاشم امامی. پروژه اکتشاف عناصر کمیاب فلزی، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۳۶۵ صفحه.
- رستمی، ع. بازآمد، م. حاجعلیلو، ب. مؤذن م. (۱۳۹۳) بررسی رفتار ژئوشیمیایی عناصر نادر خاکی در آپاتیت‌های جزیره هرمز، مجله زمین‌شناسی اقتصادی، شماره ۱، جلد ۶، صفحه ۷۱ تا ۸۵.
- رنجبر بافقی، م. (۱۳۸۱) بررسی ژئوشیمی و منشأ کانسار آهن چاه گز منطقه بافق استان یزد دانشگاه شیراز.
- سازمان توسعه و نوسازی معادن ایران (ایمیدرو)، (۱۳۹۳) گزارش ایمیدرو در رابطه با ذخایر REE www.jamnews.ir/detail/News/475909.
- سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) اکتشاف عناصر نادر خاکی (REEs) در ایران، بر اساس داده‌های مطالعاتی، پژوهشی و عملیاتی پیشین، ۹۱۳ صفحه.
- سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور (۱۳۹۵) گزارش مناطق با توان کانه‌زایی REE در ایران و نقشه انواع ذخایر و فلززایی ایران با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰۰، کانال تلگرام رسمی سازمان: @IranGSI

فصل نهم: کتابنگاری/۲۷۳

- سپهری‌راد، ر. جمالی، ج. دری، م.ب. (۱۳۸۷) گزارش اکتشافات تفصیلی در کانسار فسفات (آپاتیت) گزستان- ناظر علمی علیرضا باباخانی و محمود مهرپرتو توسط گروه اکتشاف سازمان زمین‌شناسی کشور.
- شکاریان، ی. (۱۳۹۲) بررسی الگوی رفتاری عناصر نادر خاکی REE در ضلع شمال شمال شرقی معدن سنگ آهن چغارت-۳۲ گردهمایی علوم زمین
- شکاریان، ی. هزارخانی، ا. نجفی انارکی، ن. زاهد، ع. (۱۳۹۳) مدلسازی و ارزیابی اقتصادی عناصر نادر خاکی در ضلع شمال-شمال شرق معدن آهن چغارت، کنفرانس ملی علوم معدنی، ۹ صفحه.
- شهبازی، س.، قادری، م.، رشیدنژاد، ن.ا. (۱۳۹۴) مراحل کانه زایی و منشأ آهن کانسار باشکند در جنوب باختری سلطانیه براساس شواهد کانی شناسی، ساخت، بافت و ژئوشیمی، سال بیست و چهارم، شماره ۹۵، صفحه ۳۵۵ تا ۳۷۲)
- شهرآز، س. کوهساری، ا. ح. (۱۳۹۳) بررسی عناصر کمیاب و نادر خاکی در حوزه‌های ذغالی ایران (بررسی در معدن زیرزمینی ذغالسنگ کارمزد) نشریه بلورشناسی و کانی شناسی ایران - ۶۹۶ - ۶۸۵
- شهرپورقوزوللو، ج. طاهری، ب. قراباغی، م. کازرونی، ح. (۱۳۹۳) بررسی روش‌های فراوری فلزات استراتژیک و عناصر نادر خاکی همراه در خاکستر ذغالسنگ، دومین کنگره ملی ذغالسنگ ایران، کرمان، دانشگاه صنعتی شاهرود و معادن ذغالسنگ کرمان.
- شیرازی، ع. روکی، ر. شیرازی، ع. و هزارخانی، ا. (۱۳۹۶) سرمایه‌گذاری در معادن و کانساهای اکتشافی برای کشف عناصر استراتژیک، مطالعه موردی کانسار مسگران، خراسان جنوبی، اولین کنفرانس ملی فرت‌ها و محدودیت‌های سرمایه‌گذاری در حوزه صنعت خراسان جنوبی، بیرجند، دانشگاه صنعتی بیرجند.
- شیرزائی، ن و دایا، ع. ا. (۱۳۹۳) بررسی میزان عناصر نادر خاکی در کانسار آهن آنومالی شمالی بافق، پنجمین کنفرانس مهندسی معدن، تهران، انجمن مهندسی معدن ایران، سازمان نظام مهندسی معدن.
- شیرنورد شیرازی، م. (۱۳۸۹) بررسی مدل زایشی کانسار گل گهر شیرجان بر اساس داده‌های سنجش از دور و زمین‌شیمی.
- طاهری، ب. شهرپور قوزوللو، ج. کازرونی، ح و قراباغی، م. (۱۳۹۳) بررسی ذخایر فلزات استراتژیک و عناصر نادر خاکی همراه در خاکستر ذغالسنگ، دومین کنگره ملی ذغالسنگ ایران، کرمان، دانشگاه صنعتی شاهرود و معادن ذغالسنگ کرمان.
- عابدیان صایم آبشاهی. (۱۳۶۲) اکتشاف مقدماتی رخنمون آپاتیت در بافق رباط پشت بادام.
- عالی، ع. ا. (۱۳۹۷) مروری بر کانی‌سازی‌های عناصر نادر خاکی در ایران، دهمین همایش ملی انجمن زمین‌شناسی اقتصادی.
- عزیز، ح. (۱۳۷۰) پتروگرافی و پتروژنز کانسار سنگ آهن شهرک تکاب، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان.

۲۷۴/ ذخایر و کاربردهای عناصر نادر خاکی

- عشق آبادی م، دری م. ب. (۱۳۷۹) گزارش پیجویی فسفات آذرین در راستای آذربایجان شمال کردستان و ایران مرکزی سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- عطاپوری ح و آفتابی ع. (۱۳۹۰) معرفی الگوی جدید آهن نواری رایپتان (Rapitan) برای کانسار آهن جزیره هرمز بندرعباس، سی امین گردهمایی علوم زمین، تهران، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- عظیمی کوارس، براتی م، مختاری، م. ع. ا. رخداد کانی سازی آهن آپاتیت همیجان نمونه ای از کانسارهای آهن ماگمایی، هفدهمین انجمن زمین شناسی ایران دانشگاه شهید بهشتی.
- علی پور، م. رسا، ا. مهرپرتو، م. باباخانی، ع. (۱۳۸۵) اندازه گیری مونازیت و کانی های همراه به روش تغلیظ کانی های سنگین در پلاسور مروست یزد، مجله علوم زمین، شماره ۶۰.
- علیپور، و. عابدینی، ع. و علی پور، ص. (۱۳۸۹) ژئوشیمی عناصر جزئی و نادر خاکی در کانسار کائولن نوز، شمال شرق مرند، استان آذربایجان شرقی، نخستین همایش انجمن زمین شناسی اقتصادی ایران، مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد.
- فرخندی، ک. (۱۳۷۷) بررسی پراکندگی عناصر نادر خاکی Nb در کانسار آهن آپاتیتی بافق - پایان نامه شهید بهشتی.
- قدیمی، ح. (۱۳۸۸) زمین شیمی و توزیع عناصر جزئی در کانسار آهن سه چاهون ایران مرکزی. قلعه نویی، م. ح. و کوهساری، ا. ح. (۱۳۹۳) بررسی توزیع مونازیت و عناصر نادر خاکی در آبفت های مروست، یزد، ایران، انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران، صفحه ۶۲۱ تا ۶۳۰.
- قلمقاش، ج. و میرنژاد، ح. (۱۳۸۷) گزارش سن سنجی مجموعه دگرگونی گل گهر.
- قلمقاش، ج. (۱۳۷۶) توده های گرانیتوئیدی ایران، سازمان زمین شناسی ایران، گروه سنگ شناسی.
- کریم پور، م. ح. ملک زاده، آ. اسفندیارپور، ا. محمدنژاد، ح. (۱۳۹۰) معدن فیروزه نیشابور، نخستین کانی سازی مس - طلا - اورانیوم - عناصر نادر خاکی سبک نوع IOCG در ایران، مجله زمین شناسی اقتصادی، شماره ۲، جلد ۳، ۲۱۶-۱۹۳.
- کریم پور، م. ح. ملک زاده، آ. حیدریان، م. ح. (۱۳۸۹) اکتشافات ذخایر معدنی، چاپ سوم، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۶۳۲ ص.
- کشتگر قاسمی، ح. (۱۳۸۹) رتباط کانه زایی با فرآیندهای ماگمایی و دگرگونی در کانسار آهن چغارت بافق (ایران مرکزی) زاهدان.
- کنگرانی فراهانی، ف. کلاگری، ع. ا. و عابدینی، ع. (۱۳۹۲) زمین شیمی عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی نهشته لاتریت زان، استان تهران، اولین همایش زمین شیمی کاربردی ایران، دامغان، دانشگاه دامغان.
- کیمیا قلم، ج. (۱۳۵۳) گزارش اکتشافات ژئوفیزیکی در معدن سرخه دیزج زنجان.
- محب علی ا. (۱۳۹۰) بررسی پراکندگی عناصر نادر خاکی و ارتباط آنها با پراکندگی آهن و فسفر در محدوده تلخ آب بافق.

فصل نهم: کتابنگاری/ ۲۷۵

- محمدی، ج. عابدینی، ع. و کاظم‌پور، ا. (۱۳۹۳) زمین شیمی عناصر نادر خاکی زون دگرسانی آرژلیک پیشرفته در منطقه شله بران، اهر، استان آذربایجان شرقی، شمال غرب ایران، هجدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، تهران، انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه تربیت مدرس.
- مختاری، ع.ا. (۱۳۹۰) پیجویی و اکتشاف عناصر خاکی کمیاب در بلوک پشت بادام با نگرشی بر کانسارهای آهن - آپاتیت، معاونت اکتشافات معدنی سازمان زمین‌شناسی - مدیریت امور اکتشاف - گروه اکتشافات ناحیه ای و متالوژی. اولین سمینار تخصصی عناصر خاکی کمیاب (زمین‌شناسی، اکتشاف و فرآوری) سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- مرشدی، ا. ح. کوهساری، ا. ح. و شاکری ورزنده، م. ر. (۱۳۹۶) مدل‌سازی توزیع ژئوشیمیایی عنار نادر خاکی با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره در محدوده خاوری پلاسروست، جنوب یزد - مجله زمین‌شناسی اقتصادی ایران، ۲۶۳ - ۲۴۹.
- مظهری، م. س. (۱۳۸۹) کانی‌شناسی، ژئوشیمی و ژنز کانسار آهن آپاتیت دار علی‌آباد - مروراید، جنوب شرق زنجان، دانشگاه تربیت مدرس. کارشناسی ارشد.
- معمار، ح. ر. کمالی، غ. ر. عطاپور ح. (۱۳۹۵) بررسی عناصر کمیاب در نمونه‌های معدنی و کنسانتره برخی از معادن زغالسنگ ایران، رساله پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- میری، م. (۱۳۹۰) بررسی پترولوژیکی و ژئوشیمیایی توده‌های آذرین منطقه‌ی تکیه‌ی بالا (جنوب شرق کردستان) با نگرشی ویژه بر کانسار سازی آهن، پایان‌نامه. وزارت علوم، تحقیقات و فناوری - دانشگاه بوعلی سینا - دانشکده علوم پایه کارشناسی ارشد.
- نباتیان، ق. قادری، م. (۱۳۹۳) کانی‌شناسی و ژئوشیمی عناصر نادر خاکی در کانسارهای اکسید آهن آپاتیت ناحیه زنجان فصلنامه علوم زمین.
- نباتیان، ق. قادری، م. رشیدنژاد عمران، ن. دلیران، ف. (۱۳۸۶) کانه‌زایی آهن آپاتیت دار در کانسارهای سرخه دیزج، علی‌آباد و مرواریه، جنوب شرق زنجان، مجموعه مقالات پانزدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه مشهد.
- نباتیان، ق. قادری، م. رشیدنژاد عمران، ن. دلیران، ف. (۱۳۸۶) کاربرد مطالعات الکترون مایکروپروب در بررسی کانسار آهن آپاتیت دار سرخه دیزج، جنوب خاوری زنجان، بیست و ششمین گردهمایی علوم زمین.
- نباتیان ق. (۱۳۹۱) زمین‌شناسی، ژئوشیمی و تکامل اکسیدهای آهن آپاتیت دار در کمربند آتشفشانی نفوذی طارم. البرز باختری. قشلاق. دانشگاه تربیت مدرس.
- نباتیان، ق. (۱۳۹۰) بررسی پتانسیل عناصر خاکی کمیاب در کانسارهای اکسید آهن - آپاتیت ناحیه زنجان.
- نمد مالیان، ع. صدیقی، م. (۱۳۶۹) بررسی پتانسیل معدنی افق فسفاتدار در تاق‌دیس موندون شیخ هابیل - جمال‌الدین؛ وزارت معادن و فلزات؛ طرح اکتشاف فسفات؛ ۲۹ ص.

- هاشمی، م. زمانی بختیاروند، م. دانشجو، م. (۱۳۹۶) بررسی ذخایر عناصر نادر خاکی در ایران، نهمین همایش ملی انجمن زمین‌شناسی اقتصادی ایران، ۲۸-۱.
- یعقوب پور، ع. ح. (۱۳۸۰) کانیهای خاکهای کمیاب، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۴۲۰ ص.

References

- Abrahami ST, Xiao Y, Yang Y (2015) Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. In: Mineral processing and extractive metallurgy. Trans Inst Min Metall C 124(2):106– 115.
- Addleman R, Shane S, and Chien MW (2000) On-Line Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence of UO₂ (NO₃)₂.2TBP in Supercritical Fluid CO₂. Analytical chemistry 9: 2109-2116.
- Allavi, M.,(2004): Regional stratigraphy of the Zagros fold-thrust belt of Iran and its proforeland evolution, American Journal of Science, 304, pp.1-20
- Alexander J, Wieland W (2015) High-Tech Companies Face Shortages as China Hoards Metals. Spiegel online [Online]. Available: <http://www.spiegel.de/international/business/rare-earths-high-tech-companies-face-shortages-as-china-hoards-metals>.
- Alharbi A, El-TaHER A (2016) Elemental analysis of basalt by instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometer. Journal of Environment Science and Technology 9 (4): 335-339.
- Ali SH (2014) Social and environmental impact of the rare earth industries. Resources 3 (1): 123-134.
- Allen DW (2007) Holmium oxide glass wavelength standards. J Res Natl Inst Stand Technol 112:303–306.
- Alonso E, Sherman AM, Wallington TJ, Everson MP, Field FR, Roth R, Kirchain RE (2012) Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. Environ Sci Technol 46:3406–3414.
- Al-Rimawi F, Kanan K, Qutob M (2013) Analysis of different rare metals, rare earth elements, and other common metals in groundwater of South West Bank Palestine by ICP/MS-data and health aspects. Journal of Environmental Protection 4: 1157-1164.
- Alvin MA, Granite E, Miller C (2017) The future of rare earth elements may lie with coal. American Coal 2: 28-32.

- Andreev PA, Abramov VV, Makarova SF (1974) Optimal conditions for complexometric determination of the concentration of rare-earth elements in glasses. *Glass and Ceramics* 31 (11): 824-826.
- Andreoli MAG, Smith CB, Watkeys M, Moore JM, Ashwal LD, Hart RJ (1994) The geology of the Steenkampskraal monazite deposit, South Africa: implications for REE-Th-Cu mineralization in charnockite granulite terrains. *Econ Geol* 89:994–1016.
- Andres J, Chauvin AS (2012) Lanthanides: luminescence applications. In: Atwood DA (ed) *The rare earth elements—fundamentals and applications*. Wiley, Chichester, pp 135–152.
- Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC (2014) *Handbook of mineralogy*, online version, Mineralogical Society of America. <http://www.handbookofmineralogy.org/>. Accessed Sept 2014.
- Arafura Resources (2014) <http://www.arultd.com/our-projects/nolans/rare-earths-mix.html>.
- Arzamastsev A, Yakovenchuk V, Pakhomovsky Y, Ivanyuk G (2008) The Khibina and Lovozero alkaline massifs: geology and unique mineralization. IGC excursion No 47 (excursion guide).
- Asami K, Kusakabe K, Ashi N, Ohtsuka Y (1997) Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide over praseodymium oxide catalysts. *App Catal A: General* 156: 43–56.
- Auer von Welsbach C (1883) Über die Erden des Gadolinites von Ytterby. *Monatshefte für Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften* 4(1):630–642 (now *Chem. Monthly*).
- Auer von Welsbach C (1885) Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente. *Monatshefte für Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften* 6(1): 477–491.
- Avalon (2015a) http://avalonraremetals.com/rare_metals/praseodymium/.
- Avalon (2015b) http://avalonraremetals.com/rare_metals/erbium/.
- Avalon Rare Metals (2015a) http://www.avalonraremetals.com/_resources/factsheet/ProjectSheet.pdf. Accessed Aug 2015.
- Avalon Rare Metals (2015b) Nechalacho Rare Earth Elements (“REE”) Project (http://www.avalonraremetals.com/_resources/factsheet/ProjectSheet.pdf). Accessed Aug 2015.
- Avalon Rare Metals (2015c) Nechalacho project: resources and reserves. http://avalonraremetals.com/nechalacho/resources_reserves. Accessed Aug 2015.

- Awwad NS, Gad HMH, Ahmad MI, Aly HF (2010) Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81(2): 593-599.
- Ayres RU, Villalba Mendez G, Talens Peiro L (2014) Recycling rare metals. Chapter 4 in handbook of recycling. Elsevier Inc., Ernst Worrell and Markus Reuter 1: 27–38.
- Bandara A, Senanayake G (2015) “Leachability of rare-earth, calcium and minor metal ions from natural Fluorapatite in perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acid solutions: Effect of proton activity and anion participation”. *Hydrometallurgy*, 153: 179–189.
- Baidya TK, Mondal SK, Balam V, Parthasarathi R, Verma R, Mathur PK (1999) PGE-Ag-Au mineralisation in a Cu-Fe-Ni sulphide-rich breccia zone of the Precambrian Nuasahi ultramafic-mafic complex, Orissa, India. *Journal of the Geological Society of India* 54: 473-482.
- Baker J, Waight T, Ulfbeck D (2002) Rapid and highly reproducible analysis of rare earth elements by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (20): 3635-3646.
- Balam V (1995) Developments and trends in inductively coupled plasma mass spectrometry and its influence on the recent advances in trace element analysis. *Current Science* 69: 640-649.
- Balam V (1996) Recent trends in the instrumental analysis of rare earth elements in geological and industrial materials. *Trends in Analytical Chemistry* 15: 475-486.
- Balam V (2016a) Current advances in the miniaturization of analytical instruments applications in cosmochemistry, geochemistry, exploration and environmental sciences *Spectroscopy* 31 (10): 40-44.
- Balam V (2016b) Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals e status, challenges and moving frontiers. *Trends in Analytical Chemistry* 80: 83-95.
- Balam V (2017) Field-portable analytical instruments in mineral exploration: past, present and future. *Journal of Applied Geochemistry* 19 (4): 382-399.
- Balam V (2018) Recent advances and trends in ICP mass spectrometry and applications. *Spectroscopy* 16 (2): 8-13.
- Balam V, Anjaiah KV, Reddy MRP (1995) A comparative study on the trace and rare earth element analysis of an Indian polymetallic nodule reference sample by inductively coupled plasma atomic emission

- spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* 120: 1401-1406.
- Balaram V, Banakar VK, Subramanyam KSV, Roy P, Satyanarayanan M, Mohan MR, Sawant SS, (2012) Yttrium and rare earth element contents in seamount cobalt crusts in the Indian Ocean. *Current Science* 103 (11); 1334-1338.
 - Balaram V, Dharmendra V, Roy P, Taylor C, Kamala CT, Satyanarayanan M, Kar P, Subramanyam KSV, Raju AK, Krishnaiah A (2014) Analysis of geochemical samples by microwave plasma-AES. *Atomic Spectroscopy* 35 (2): 65-78.
 - Balaram V, Dharmendra V, Roy P, Taylor C, Kar P, Raju AK, Krishnaiah A (2013a) Determination of precious metals in rocks and ores by microwave plasma-atomic emission spectrometry (MP-AES) for geochemical prospecting. *Current Science* 104 (9): 1207-1215.
 - Balaram V, Rao TG (2003) Rapid determination of REE and other trace elements in geological samples by microwave acid digestion and ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* 24 (6): 206-212.
 - Balaram V, Satyanarayanan M, Murthy PK, Mohapatra C, Prasad KL (2013b) Quantitative multi-element analysis of cobalt crust from Afanasy-Nikitin Seamount in the North Central Indian Ocean by inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *MAPAN Journal of Metrology Society of India* 28 (2): 63-77.
 - Banakar VK, Borole DV (1991) Depth profiles of ²³⁰Th excess, transition metals and mineralogy of ferromanganese crusts of the Central Indian basin and implications for paleo-oceanographic influence on crust genesis. *Chemical Geology* 94: 33-44.
 - Banerjee A, Varughese SK, Kumar K, Purohit RK, Rai AK (2014) REE-U-Nb-Zr- Mo mineralization in Caldera setting, Siwana Ring complex. In: Barmer District, Rajasthan, INS, 25th Annual Conference – INSAC 89-91.
 - Barakos G (2017) An Assessment Tool for the Mineability of Rare Earth Element Deposits. Ph.D. Diss.. Technical University Bergakademie Freiberg, Germany.
 - Barakos G, Mischo H, Gutzmer J (2015) Rare earth underground mining approaches with respect to radioactivity control and monitoring strategies. In: Borges de Lima, I., Filho, W.L. (Eds.), *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications*. Elsevier, Amsterdam, 121-138.
 - Barakos G, Mischo H, Gutzmer J (2018) A forward look into the US rare-earth industry; How potential mines can connect to the global REE market? *Minin Engineering* 30-37.

- Battsengel A, Batnasan A, Haga K, Shibayama A (2018) Selective separation of light and heavy rare earth elements from the pregnant leach solution of apatite ore with D2EHPA. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 6: 517-530.
- Bau M, Knappe A, Dulski P (2006) Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde Geochemistry* 66 (2): 143-152.
- Beaudry BJ, Geschneider KA Jr (1978) Preparation and basic properties of the rare earth metals. In: Gschneidner KA Jr, Eyring L (eds) *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, chapter 2. North-Holland Publishing Company 174-232.
- Becker JS, Dietze HJ (2003) State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. *International Journal of Mass Spectrometry* 228: 127-150.
- Bentlin FRS, Pozebon D (2010) Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (4): 627-634.
- Bermejo MR, Gomez J, Martinez AM, Barrado E, and Castrillejo Y (2008) "Electrochemistry of terbium in the eutectic LiCl-KCl." *Electrochimica Acta* 16: 5106-5112.
- Berzelius JJ (1824) Undersökning af några Mineralier. 1. Phosphorsyrad Ytterjord. *Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar* 2: 334-338.
- Berzelius JJ (1825) Account of two newly discovered mineral species. *Edinb J Sci* 3:327-332.
- Bhatt CR, Jain JC, Goueguel CL, McIntyre DL, Singh JP (2018) Determination of rare earth elements in geological samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Applied Spectroscopy* 72 (1): 114-121.
- Bhushan SK (2015) Geology of the Kamthai rare earth deposit. *Journal of the Geological Society of India* 85: 537-546.
- Bhushan SK, Kumar A (2013) First Carbonatite hosted REE deposit from India. *Journal of the Geological Society of India* 81: 41-60.
- Bhushan SK, Somani OP (2019) Rare earth elements and yttrium potentials of Neoproterozoic peralkaline Siwana granite of Malani igneous suite, Barmer district, Rajasthan. *Journal of the Geological Society of India* (in press).

- Binnemans K (2014) Economics of the rare earths: the balance problem. In: Proceedings of ERES2014: 1st European rare earth resources conference, Milos, Greece 37–46.
- Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Pontikes Y (2015) Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *J Clean Prod* 99: 17–38.
- Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A, Buchert M (2013) Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1- 22. BRITISH GEOLOGICAL SURVEY 2011. Rare Earth Elements. In: WALTERS, A., LUSTY, P. & HILL, A. (eds.). British Geological Survey.
- Binnemans K, Jones PT (2014) Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. *J Rare Earths* 32(3):195–200.
- Binnemans K, Jones PT, Van Acker K, Blanpain B, Mishra B, Apelian D (2013) Rare-Earth economics: the balance problem. *JOM* 65(7): 846–848.
- Birka M, Roscher J, Holtkamp M, Sperling M, Karst U (2016a) Investigating the stability of gadolinium-based contrast agents towards UV radiation. *Water Research* 91: 244-250.
- Birka M, Wehe CA, Hachmölle O, Sperling M, Karst U (2016b) Tracing gadolinium-based contrast agents from surface water to drinking water by means of speciation analysis. *Journal of Chromatography A* 1440: 105-111.
- Blaxland A, Van Breemen O, Steenfelt A (1976) Age and origin of apatitic magmatism at Ilímaussaq, South Greenland: Rb-Sr study. *Lithos* 9:31–38.
- Bogart JA, Lippincott CA, Carroll PJ, Schelter EJ (2015) An operationally simple method for separating the rare-earth elements neodymium and dysprosium. *Angewandte Chemie International Edition* 54: 8222-8225.
- Bogarta JA, Colea BE, Boreena MA, Lippincotta CA, Manora BC, Carrolla PJ, Scheltera, EJ, (2016) Accomplishing simple, solubility-based separations of rare earth elements with complexes bearing size-sensitive molecular apertures. *PNAS* 113 (52): 14887-14892.
- Borra C, Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T (2015) Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Miner Eng* 76:20–27.
- Bott AW (1995) Voltammetric determination of trace concentrations of metals in the environment. *Current Separations* 14: 24-30.
- Bounouira H, Choukri A, Rajaa CE, Hakam OK, Chakiri S (2007) Distribution of the rare earth elements in the sediments of the Bouregreg river (Morocco) using the instrumental neutron activation analysis

- (INAA). *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 11 (1): 57-60.
- Boynton, W. V., (1984) Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson P. (Eds.): Rare earth element geochemistry, Elsevier, London, p. 63-114.
 - Bradshaw AM, Hamacher T (2012) Nonregenerative Natural Resources in a Sustainable System of Energy Supply||, *ChemSusChem* 3: 550-562.
 - Bradshaw N, Hall EFH, Sanderson NE (1989) Inductively coupled plasma as an ion source for high resolution mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 4: 801-803.
 - Bradsher K (2016) China is said to halt exports to U.S. of some key minerals||. *The New York Times* [Online]. Available: <http://www.cnbc.com/id/39740040> [Access 15 October 2016].
 - Bednorz JG, Müller KA (1986) Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Phys B: Condens. Matter* 64:189-193
 - BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (2011) Rare Earth Elements. In: WALTERS, A., LUSTY, P. & HILL, A. (eds.). British Geological Survey.
 - Brown D, Ma B-M, Chen Z (2002) Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets. *J. Mag Magnet Mater* 248: 432-440.
 - Bu WR, Shi XF, Peng JT (2003) Geochemical characteristics of seamount ferromanganese nodules from mid-Pacific Ocean. *Chinese Science Bulletin* 48: 98-105.
 - Buchert M, Dittrich S, Liu R, Merz C, Schüler D (2015) Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament.|| [Online] Darmstadt: ko-Institut e.V. Available: http://reinhardbuetikofer.eu/wp-content/uploads/2011/01/Rare-earths-study_Oeko-Institut_Jan-2011.pdf [Accessed 5 July 2015].
 - Caro P (1998) Rare earths in luminescence. In: Saez R, Caro P (eds) *Rare Earths*. Editorial Complutense, SA 12: 323-325.
 - Casali N, Nagorny SS, Orio F, Pattavina L, Beeman JW, Bellini F, Cardani L, Dafinei I, Di Domizio S, Di Vacri ML, Gironi L, Kosmyna MB, Nazarenko BP, Nisi S, Pessina G, Piperno G, Pirro S, Rusconi C, Shekhovtsov AN, Tomei C, Vignati M (2014) Discovery of the 151Eu α decay. *J Phys G: Nucl Part Phys* 41: 1-8.
 - Castor SB (2008) Rare Earth Deposits of North America. *Resource Geology* Vol. 58, No 4: 337-347.[Online] Available :

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1751-3928.2008.00068.x/pdf>
[Accessed 27 Jun 2016].

- Castor SB (2008) The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. *Can Mineral* 46:779–806.
- Cerny P, Trueman DL (1985) Polyolithionite from the rare-metal deposits of the Blachford Lake alkaline complex, N.W.T, Canada. *Am. Mineral* 70:1127–1134.
- Chang H, Mei LI, Zhaogang LIU, Yanhong HU, Zhang F (2010) Study on separation of rare earth elements in complex system. *Journal of rare earths* 28: 116-119.
- Chao ECT, Back JM, Minkin JA, Tatsumoto M, Wang J, Conrad JE, McKee EH, Zonglin H, Qingrun M (1997) The sedimentary carbonate-hosted giant Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit of Inner Mongolia, China: a cornerstone example for giant polymetallic ore deposits of hydrothermal origin. *USGS Bull.* 2143: 65-98.
- Chapman TW (1987) Extraction - Metals Processing, in: R.W. Rousseau (Ed.)||, *Handbook of Separation Process technology*, Wiley, New York 2: 467-499.
- Chausseau M, Stankova A, Li Z, Hunault P, Savadkouei H (2014) High – resolution ICP-OES for the determination of trace elements in a rare earth element matrix and in NdFeB magnetic materials. *Spectroscopy* 29 (11): 30-39.
- Chegwiddden J, Kingsnorth DJ (2010) Rare earths: facing the uncertainties of supply. In *Proceedings of the Sixth International Rare Earths Conference*, HongKong.
- Chemicool Periodic Table|| (2016) [Online]. Available: <http://www.chemicool.com/elements.html>. [Access 20 October 2016].
- Chemnet (2015) <http://www.chemnet.com/cas/es/58339-34-7/cadmium%20sulfoselenide%20red.html> Accessed March 2015.
- Chen Z, Luo J, Guo Z (2010) Effect of Dy substitution on the microstructure and magnetic properties of nanograin Nd-Fe-B single-phase alloys. *Int J Min Metall Mater* 17(3):335–339.
- Cheng CH, Hsu HH, Chen WB, Chin A, Yeh FS (2010) Characteristics of cerium oxide for metal– insulator–metal capacitors. *Solid-State Lett* 13(1):H16–H19.
- Cheng X, Huang Z, Liu C, Qi L, Li W, Guan T (2003) Geochemistry of carbonatites in Maoniuping REE deposit, Sichuan province, China. *Sci China, Ser D* 46(3): 246–256.

- Choppin GR, Rizkalla EN (1994) Solution chemistry of actinides and lanthanides. In: Gschneider KA, Eyrting L, Choppin GR, Lander GR (eds) Handbook of the physics and chemistry of rare earths, vol 18, chapter 128: 559–589.
- Clarice DBA, Raquel CM, Juan AVAB, Alex V, Schivo D, Ana RAN, Joaquim AN (2017) Determination of rare earth elements in geological and agricultural samples by ICP-OES. Spectroscopy 32 (10): 32-36.
- COMET TRAITEMENTS (2012) Press Kit - Shredded waste metals recycled by billions of bacteria. COMET TRAITEMENTS 2014. BioLix - Bio-Hydro-Metallurgical Beneficiation of Non-Ferrous Polymetallic Shredder Residues - An integrated process of bio-metallurgy that converts low grade shredder residues into various highly valuable metals.. CIP-EIP Eco-Innovation2011.
- Constantinides S (2012) The demand for rare earth materials in permanent magnets. In 51st Annual Conference of Metallurgists (Vol. 7546).
- Coombs DS, Alberti A, Armbruster T, Artioli G, Colella C, Galli E, Grice JD, Liebau F, Mandarino JA, Minato H, Nickel EH, Passaglia E, Peacor DR, Quartieri S, Rinaldi R, Ross MI, Sheppard RA, Tillmanns E, Vezzalini G (1997) Recommended nomenclature for zeolite minerals; report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. Can Mineral 35:1571–1606.
- Cox M (1992) In J. Rydberg, C. Musikas, & GR Choppin (Eds.), Principles and practices of solvent extraction 3: 381–393.
- Cremers DA, Radziemski LJ (2006) Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-09299-8.
- Critical Materials Strategy US (2011) Department of Energy. [Online] Available:<https://energy.gov/sites/prod/files/DOECMS2011FINALFull.pdf>.
- Crundwell F, Moats M, Ramachandran V, Robinson T, Davenport W G (2011) Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals. Elsevier.
- Cui Y, Liu J, Ren X, Shi X (2009) Geochemistry of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Mid-Pacific M seamount. Journal of Rare Earths 27 (1): 169-176.
- Curtis N (2010) Rare earths, we touch them every day. In: Lynas Presentation at the JP Morgan Australia Corporate Access Days, New York, 27–28 Sept 2010.
- Daghigian F, Shenderov P, Pentlow KS, Graham MC, Eshaghian B, Melcher CL, Schweitzer JS (1993) Evaluation of cerium doped lutetium

- oxy-orthosilicate (LSO) scintillation crystal for PET. *IEEE Trans Nucl Sci* 40(4):1045–1047.
- Dai S, Grahame IT, Ward CR (2016) A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology* 159: 82-95.
 - Das N, and Devlina D (2013) Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview. *Journal of Rare Earths* 10: 933-943.
 - Das N, Das D (2013) Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of rare earths* 31(10): 933-943.
 - Date A, Gray A (1985) Determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* 40 (1-2): 115-122.
 - Day WC, Slack JF, Ayuso RA, Seeger CM (2016) “Regional geologic and petrologic framework for iron oxide \pm apatite \pm rare earth element and iron oxide copper-gold deposits of the Mesoproterozoic St. Francois Mountains terrane, southeast Missouri, USA”, *Economic Geology*, 111:1825–1858.
 - De Baar HJW, Bacon MP, Brewer PG (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim Cosmochim Acta* 49:1943–1959.
 - De Vasconcellos M E, Queiroz CADS, Abrão A (2004) Sequential separation of the yttrium—Heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation. *Journal of alloys and compounds* 374(1-2): 405-407.
 - Dean PB, Dean KI (1996) Sir Johan Gadolin of Turku: the grandfather of gadolinium. *Acad Radiol* 3(2): 165–169.
 - Deer WA, Howie RA, Zussman J (1986a) Eudialyte-Eurolite. The rockforming minerals, volume 1B, disilicates and ringsilicates, 2nd edn. Longman Scientific and Technical, Harlow 348–363.
 - Deer WA, Howie RA, Zussman J (1986b) Allanite. The rockforming minerals, volume 1B, disilicates and ringsilicates, 2nd edn. The Geological Society, Bath, United Kingdom 151–179.
 - Deer WA, Howie RA, Zussman J (2013) An introduction to the rock-forming minerals, 3rd edn. The Mineralogical Society, London, p 478 (Monazite), p 63, (Allanite).
 - Del Nero G, Cappelletti G, Ardizzone S, Fermo P, Gilardoni S (2004) Yellow Pr-zircon pigments —the role of praseodymium and of the mineralizer. *J Eur Ceram Soc* 24: 3603–3611.
 - De Vito IE, Olsina RA, Masi AN (2000) Enrichment method for trace amounts of rare earth elements using chemo-filtration and XRF

- determination. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368 (4): 392-396.
- Dey A, Hussain MF, Barman MN (2018) Geochemical characteristics of mafic and ultramafic rocks from the Naga Hills Ophiolite, India: implications for petrogenesis. *Geoscience Frontiers* 9: 517-529.
 - Dhakal DR, Namkung S, Lee M-W, Jang T-S (2014) Effect of dysprosium-compounds treatment on coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets. *Curr Nanosci* 10:28-31
 - Diatloff E, Smith FW, Asher CJ (1995) Rare earth elements and plant growth -third responses of corn and mungbean to low concentrations of cerium in dilution, continuously flowing nutrient solutions. *Journal of Plant Nutrition* 18: 1991-2003.
 - Diniz V, Volesky B (2005) Biosorption of La, Eu and Yb using sargassum biomass. *Water Research* 39(1): 239-247.
 - Doroshkevich AG, Viladkar SG, Ripp GS, Burtseva MMV (2009) Hydrothermal REE mineralization in the Amba Dongar carbonatite complex, Gujarat, India. *The Canadian Mineralogist* 47: 1105-1116. <https://doi.org/10.3749/canmin.47.5.1105>.
 - Dostal J (2017) Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources* 6 (34): 1-2.
 - Drak M, Dobrzański LA (2007) Corrosion of Nd-Fe-B permanent magnets. *J Achiev Mater Manuf Eng* 20(1-2): 239-242.
 - Drew LJ, Qingrun M, Weijun S (1990) The Bayan Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. *Lithos* 26: 43-65.
 - Du X, Graedel TE (2011) Global rare earth in-use stocks in NdFeB permanent magnets. *J Ind Ecol* 5(6): 836-843.
 - Dupont D, Binnemans K (2015) Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ from lamp phosphor waste. *Green Chem* 17(2): 856-868.
 - Duraiswami RA, Shaikh TN (2014) Fluid-rock interaction in the Kangankunde Carbonatite Complex, Malawi: SEM based evidence for late stage pervasive hydrothermal mineralisation. *Cent Eur J Geosci* 6(4): 476-491.
 - Dutt T, Kim KH, Uchimiya M, Kwon EE, Jeon BH, Deep A, Yun ST (2016) Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmenta Research* 50: 182-190.
 - Ederfeld H, Greaves MJ (1982) The rare earth elements in seawater. *Nature* 296: 214-219.

- Eduafo PM (2013) Experimental investigation of recycling rare earth elements from waste fluorescent lamp phosphors. Colorado School of Mines.
- Emsbo P, McLaughlin PI, Breit GN, du Bray EA, Koenig AE (2015) Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: solution to the global REE crisis? *Gondwana Research* 27: 776-785.
- Emsley J (2001) *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements*. Oxford University Press, Oxford, 538 pp.
- Encyclopedia Britannica (2015a) Froth flotation (ore dressing). <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/210944/flotation>. Accessed Mar 2015.
- Encyclopedia Britannica (2015a) Solvent extraction. <http://www.britannica.com/science/rareearth-element/Ion-exchange#ref1177514>. Accessed Aug 2015.
- Encyclopedia Britannica (2015b) Tributyl phosphate. <http://www.britannica.com/science/tributylphosphate>.
- Encyclopedia Britannica (2015b) <http://www.britannica.com/science/separation-and-purification/Exclusion-and-clathration#ref619630>. Accessed Aug 2015.
- Encyclopedia Britannica (2015) <http://www.britannica.com/science/nitrogen-group-element> (Accessed Sep 2015).
- Encyclopedia Britannica <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/438414/Bayan-Obo>. Accessed Sept 2014.
- Encyclopaedia Britannica online (2015) <http://www.britannica.com/technology/misch-metal>.
- ENGHAG P (2004) Scandium, Yttrium, Lanthanum and the 14 Lanthanides – Rare Earth Metals (REMs).
- Erkey C (2000) Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids* 17(3): 259-287.
- Eslamizadeh A, Samanirad S (2016) "Petrography and Geochemistry of the REE-bearing Fe-Oxide- Apatite Assemblages from the Sheytour Deposit - East Central Iran", 3rd International Conference on Research in Engineering, Science and Technology, Batumi, Georgia. 17p.
- European Lamp Companies Federation (2015) http://www.elcfed.org/2_health_environment.html#tech Accessed June 2015.

- European Union (2006) Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 Sept 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC. Official J Eur Union, L 266/5.
- European Union (2010) Critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. European Commission, Enterprise and Industry, Directorate General, 85 pp.
- Falconer A (2003) Gravity separation: old technique/new methods. || Physical Separation in Science and Engineering 12: 31-48.
- Fang H, Cole BE, Qiao Y, Bogart JA, Cheisson T, Manor BC, Carroll PJ, Schelter EJ (2017) Electro-kinetic separation of rare earth elements using a redox-active ligand. *Angewandte Chemie International Edition* 56: 13450-13454.
- Ferron CJ, Bulatovic SM, Salter RS (1991) Beneficiation of rare earth oxide minerals. In: Conference, International. (Ed.), On Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses. Prince Songkla University, 2: 251-269.
- Figuelredo AMG, Marques LS (1989) Determination of rare earth elements and other trace elements in Brazilian geological standards, BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis. *Geochimica Brasiliensis* 3 (1): 1-8.
- Finch AA, Goodenough KM, Salmon HM, Andersen T (2001) The petrology and petrogenesis of the North Motzfeldt Centre, Gardar Province, South Greenland. *Mineral Mag* 65(6):759-774.
- Fitton JG, Upton BGJ (1987) Introduction to Alkaline Igneous rocks. In: *Alkaline Igneous rocks*. Geol Soc Spec Publ 30:ix-xiv.
- Flanagan FJ, Gottfried D (1980) USGS Rock Standards; III, Manganese Nodule Reference Samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1, U.S., vol. 1155. Geological Survey Professional Paper, 36-39.
- Fluorescent Lamp Stewardship Initiative (2000) By Randall Conrad & Associates Ltd., 22 pp.
<http://environment.gov.ab.ca/info/library/6344.pdf>.
- Fong Sam Y (2011) The mineral industry of Vietnam, USGS 2011 minerals yearbook. 28: 1-28.
- Förster HJ (1998a) The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part I: the monazite- (Ce)-brabantite solid solution series. *Am Mineral* 83: 259-272.
- Förster HJ (1998b) The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-

- Fichtelgebirge region, Germany. Part II: Xenotime Am Mineral 83:1302–1315.
- Fourest E, Volesky B (1995) Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science & Technology* 30(1): 277-282.
 - Franus W, Wiatros-Motyka MM, Wdowin M (2015) Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 9464-9474.
 - Fu F, Akagi T, Yabuki S, Iwaki M (2001) The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant and Soil* 235: 53-64.
 - Fuerstenau DW (2013) Design and development of novel flotation reagents for the beneficiation of Mountain Pass rare-earth ore. *Mining, Metallurgy & Exploration* 30(1): 1-9.
 - Gadolin J (1794) Undersökning av en svart tong stenart ifran Ytterby stenbrott i Roslagen, Kungliga Svenska Vetenskapsakademien, Handlingar, pp 137–155.
 - Gadolin J (1796) Von einer schwarzen, schweren Steinart aus Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden, *Crell's Annalen*, (also: "Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelährtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen", or just "Chemischen Annalen"), pp 313–329. See for an online version: http://reader.digitale-sammlungen.de/de/fs1/object/display/bsb10072281_00321.html?contextType=ocr.
 - Gao S (1988) *Theory and Industrial Applications of Five-Component Countercurrent Extraction System*. Beijing: Peking University.
 - Gee B, Holtham P, Dunne R, Gregory S (2005) Recovery of fine gold particles using a Falcon 'B' separator. In: Deschenes, G.(Ed.), *International Symposium for the Treatment of Gold Ores 2*: 3-15.
 - Geological Survey GEUS (2011) Minex, greenland mineral exploration newsletter. 40:8 p.
 - (USGS) US (2016) *Mineral Commodity Summaries*, [Online]. Available: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>.
 - Gendre MF (2003) Two centuries of electric light source innovations. URL: http://www.einlightred.tue.nl/lightsources/history/light_history.pdf, 12 pp.
 - Geschneider Jr KA (2005) Physical properties of the rare Earth metals. In: Lide DR (ed) *CRC handbook of chemistry and physics*, 95th edn. CRC Press, Boca Raton, FL, 4-118.

- Geschneider KA (2011) The rare earth crisis—the supply/demand situation for 2010–2015. *Mater Matters* 6(2):32–41.
- Geusic JE, Marcos HM, van Uitert LG (1964) Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, gallium and gadolinium garnets. *Appl Phys Lett* 4(10):182–184.
- Girard P, Namy JL, Kagan HB (1980) Divalent lanthanide derivatives in organic synthesis. 1. Mild preparation of SmI₂ and YbI₂ and their use as reducing or coupling agents. *J Am Chem Soc* 102(8):2693–2698.
- Gonzalez FJ, Somoza L, Maldonado A, Lunar R, Martinez-Frias J, Martin-Rubi JA, Carrion MC (2010) High technology elements in Co-rich ferromanganese crusts from the Scotia sea. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* 13: 113-114.
- Graede T (2015) Metals used in high-tech products face future supply risks. *PNAS*. <https://phys.org/print346672145.html>.
- Gratz R, Heinrich W (1997) Monazite-xenotime thermobarometry: experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO₄-YPO₄. *Am Mineral* 82:772–780.
- Gray AL (1985) Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry. *Analyst* 110: 551-556.
- Greenfield S, Jones ILI, Berry CT (1964) High pressure plasmas as spectroscopic emission sources. *Analyst* 89: 713-720.
- Greenland Minerals and Energy (2014) (<http://www.ggg.gl/projects/specialty-metals-kvanefjeld>).
- Gulani V, Calamante F, Shellok FG, Kanal E, Reeder SB (2017) Gadolinium deposition in the brain: summary of evidence and recommendations. *The Lancet Neurology* 16 (7): 564-570.
- Guo BS, Zhu WM, Xiong PK, Ji YJ, Liu Z, Wu ZM (1988) Rare Earths in Agriculture. Agricultural Scientific Technological Press, Beijing, China 23-208.
- Gupta CK, Krishnamurthy N (2005) Extractive metallurgy of rare earths. CRC Press, Boca Raton, chapter 1.5, pp 22–25.
- Gupta CK, Krishnamurthy N (2005) Extractive metallurgy of the rare earths. CRC Press, Boca Raton, p 31.
- Gupta CK, Krishnamurthy N (2005) Extractive metallurgy of the rare earths. CRC Press, Boca Raton, 484 pp.
- Gwenzi W, Mangori L, Danha C, Chaukura N, Dunjana N, Sanganyado E (2018) Sources, behaviour, and environmental and human health risks of

- hightechnology rare earth elements as emerging contaminants. *The Science of the Total Environment* 636: 299-313.
- Habashi F (2013) Extractive metallurgy of rare earths. *Can Metall Q* 52(3):224–233.
 - Haire RG, Eyrting L (1994) Comparisons of the binary oxides. In: Gschneider KA, Eyrting L, Choppin GR, Lander GR (eds) *Handbook of the physics and chemistry of rare earths*, vol 18, chapter 125: 413–505.
 - Hammer MR (2008) A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta Part B* 63: 456-464.
 - Hammond CR (2015) The Elements. In: *Handbook of Chemistry and Physics*, 96th edition, p 4–32.
 - Hammond CR (2015) The elements. In: Haynes WM, Bruno TJ, Lide DR(eds) *CRC handbook of chemistry and physics*, 96th edn, Internet Version. CRC Press, Boca Raton, Section 4: 1–36.
 - Halpin KM (2010) The characteristics and origin of the Hoidas Lake REE deposit. M.Sc. Thesis, University of Saskatchewan, 257 p.
 - *Handbook of Mineralogy* (2001) Eudialyte, Mineral Data Publishing, version 1.2.
 - Hansen, M. Max (2014) Modeling and Optimization of Rare Earth Element Chromatography|| (Doctoral dissertation, Faculty of Engineering, Lund University, Sweden.
 - Haque N, Hughes A, Lim S, Vernon C (2014) Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources* 3: 614-635.
 - Harkins WD (1917) The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms. *J Am Chem Soc* 39(5): 856–879.
 - Harris C, Cressey G, Bell ID, Atkins FB, Beswetherick S (1982) An occurrence of rare-earth-rich eudialyte from Ascension Island, South Atlantic. *Mineral Mag* 46: 421–425.
 - Hatch GP (2011) *Critical Rare Earths: Global Supply and Demand Projections and the Leading Contenders for New Sources of Supply.*|| Carpentersville: Technology Metals Research, LLC.
 - Hatch GP (2012) Dynamics in the global market for rare earths. *Elements* 8(5): 341-346.

- Hatje V, Bruland KW, Flegal AR (2016) Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20-year record. *Environmental Science and Technology* 50: 4159-4168.
- Haxel GB, Boore S, Mayfield S (2005) U.S. geological survey. Fact Sheet 087-02. Rare earth elements—critical resources for high technology. <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. Retrieved Oct 2014.
- Haxel GB, Hedrick JB, Orris GJ (2002) Rare Earth Elements e Critical Resources for High Technology. USGS Fact Sheet 087-02.
- He W, Wuping L, Chunji N, and Deqian L (2008) Synergistic extraction of rare earths using acid–base coupling extractants of calix [4] arene carboxyl derivative and primary amine N1923. *Separation and Purification Technology* 3: 674-680.
- Hedrick JB, Sinha SP, and Kosynkin VD (1997) Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nb, Ta, Fe+3) O₃. *Journal of alloys and compounds* 1: 467-470.
- Hein JR, Conrad TA, Staudigel H (2010) Seamount mineral deposits, a source of rare-metals for high technology industries. *Oceanography* 23: 184-189.
- Helmecci E, Wang Y, Brindle ID (2016) A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta* 160: 521-527.
- Henderson P (1996) The rare earth elements: introduction and review. In: *Rare earth minerals, chemistry, origin and ore deposits*, The Mineralogical Society Series, vol 7. Chapman and Hall, London, chapter 1: 1–19.
- Henrie TA (1964) Electrowinning rare-earth and uranium metals from their oxides. *JOM* 12: 978-981.
- Henrie TA Morrice EV (1966) A high-temperature electrowinning cell for rare earths." *JOM* 11: 1207-1208.
- Herbst JF, Croat JJ (1991) Neodymium-iron-boron permanent magnets. *J Magn Magn Mater* 100:57–78.
- Hewett DF (1954) History of discovery at Mountain Pass, California. In: *Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass District*, San Bernardino, County, California. USGS Prof paper 261: iii–vi.

- Hinkley N, Sherman JA, Phillips NB, Schioppo M, Lemke ND, Beloy K, Pizzocaro M, Oates CW, Ludlow AD (2013) Science express, 22 Aug 2013, 3 pp.
- Hirai T, and Komasaawa I (1997) Separation of rare metals by solvent extraction employing reductive stripping technique. || Miner. Process. Extr. Met. Rev. no. 17: 81–107.
- Hirosawa S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M, Yamauchi H (1986) Magnetization and magnetic anisotropy of R₂Fe₁₄B measured on single crystals. J Appl Phys 59(3):873–879.
- Hirota K, Nakamura H, Minowa T, Honshima M (2006) Coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process to Nd-Fe-B sintered magnets. IEEE Trans Magn 42(10): 2909–2911.
- Hisinger W (1838) Analyser af några svenska mineralier. 2. Basiskt Fluor-Cerium från Bastnäs. Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 187-1891 (as Basiskfluor-cerium). (In Swedish).
- Hoard RW, Mance SC, Leber RL, Dalder EN, Chaplin MR, Blair K, Nelson DH, Van Dyke DA (1985) Field enhancement of a 12.5 T magnet using Holmium poles. IEEE Trans Magn 21 (2): 448–450.
- Hoatson DM, Jaireth S, Miezitis Y (2011) The major rare-earth-element deposits of Australia: geological setting, exploration, and resources. Geosci Aust 204 p.
- Houk RS, Fassel VA, Flesch GD, Svec HJ, Gray AL, Taylor CE (1980) Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. Analytical Chemistry 52: 2283-2289.
- Hower JC, Granite EJ, Mayfield DB, Lewis AS, Finkelman RB (2016) Notes on contributions to the science of rare earth element enrichment in coal and coal combustion byproducts. Minerals 6 (32): 1-9.
- Humphries M, (2013) Rare earth elements: The global supply chain. || Congressional Research Service 7-5700.
- Ia EA, (2011) International Atomic Energy Agency: Radiation Protection and NORM Residue Management in the Production of Rare Earths from Thorium Containing Minerals. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Report IBM, (2018) Rare Earths, Indian Minerals Yearbook 2017, Part III: Mineral Reviews, 56th ed. Indian Bureau of Mines, Nagpur, India, p. 7.
- Ingri I, Ponter C (1987) Rare earth abundance patterns in ferromanganese concretions from the Gulf of Bothnia and the Barents Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 51: 155-161.

- IPC (2015) Future supply of rare earth elements—IPC—association connecting electronics industries. <http://www.ipc.org/ContentPage.aspx?pageid=future-supply-of-rare-earth-elements>. Accessed June 2015.
- Ireland TR, Clement S, Compston W, Foster JJ, Holden P, Jenkins B, Lanc P, Schram N, Williams IS (2008) Development of SHRIMP. *Australian Journal of Earth Sciences* 55 (6-7): 937-954.
- Izatt RM, Izatt SR, Izatt NE, Krakowiak KE, Bruening RL, Navarro L (2015) Industrial applications of molecular recognition technology to green chemistry separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams. *Green Chemistry* 17: 2236-2245.
- Izatt RM, Izatt SR, Izatt NE, Bruening RL, Krakowiak KE (2017) Green chemistry molecular recognition processes applied to metal separations in ore beneficiation, element recycling, metal remediation, and elemental analysis. In: Beach, E.S., Kundu, S. (Eds.), *Handbook of Green Chemistry Volume 10: Tools for Green Chemistry*, first ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany 189-240.
- Izatt SR, Bruening RL, Krakowiak KE, Izatt RM (2018) Molecular recognition technology: green chemistry separation and recovery of individual rare earth elements from primary and secondary sources. In: *Proc. International Conference on Science and Technology of Rare Earths*, 23-25, September, Tirupati, AP, India 7-8.
- Jacoby M, Jiang J (2010) Securing the supply of rare earths. *Chem. Eng. News* 88 (35): 9-12.
- Jaireth S, Hoatson D M, Mieztis Y (2014) Geological Setting and Resources of the Major Rare-Earth-Element Deposits in Australia, *Ore Geology Reviews*.
- Jamrack WD (2014) *Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques International Series of Monographs on Chemical Engineering*|| Vol. 2. Elsevier.
- Jarvis I (1994) Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 87: 643-700.
- Jarvis I, Jarvis KE (1985) Rare-earth element geochemistry of standard sediments: a study using inductively coupled plasma spectrometry. *Chemical Geology* 53: 335-344.
- Jensen J, Mackintosh A (1991) *Rare Earth magnetism—structures and excitations*. Clarendon Press, Oxford 413 p.

- Jensen WB (2007) The origin of the s, p, d, f orbital labels. *J Chem Educ* 84: 757–758.
- Jha A, Naftalyt M, Jorderyt S, Samson BN, Taylor ER, Hewakl D, Paynex D.N., Poulain, M., Zhangs, G. (1995) Design and fabrication of Pr³⁺-doped fluoride glass optical fibres for efficient 1.3 micrometer amplifiers. *Pure Appl Opt* 4: 417–424.
- Jochum KP, Seufert HM, Midinet-Best S, Rettmann E, Schönberger K, Zimmer M (1988) Multi-element analysis by isotope dilution-spark source mass spectrometry (ID-SSMS). *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 331: 104-110.
- John F, Jeremy R, Jinesh J, Kerrich R, Fan J (1993) A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology* 106: 229-249.
- Jones I, Hancox PJ (2012) Steenkampskraal rare earth element project South Africa. Technical report and resource estimate. Great Western Minerals Group, Ltd. 145 p.
- Jones RL (1997) Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coating. *J Therm Spray Technol* 6(1): 77–84.
- Jordens A, Cheng YP, Waters KE (2013) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering* 41: 97-114.
- Juras SJ, Hickson CJ, Horsky SJ, Godwin CI, Mathews WH (1987) A practical method for the analysis of rare-earth elements in geological samples by graphite furnace atomic absorption and X-ray fluorescence. *Chemical Geology* 64 (1-2): 143-148.
- Kakoi T, Nishiyori T, Oshima T, Kubota F, Goto M, Shinkai S, Nakashio F (1997) Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier. *Journal of membrane science* 136(1-2): 261-271.
- Kakoi T, Tatsuya O, Takayuki N, Fukiko K, Masahiro G, Shinkai S, Fumiyouki N (1998) "Effect of sodium ions on the extraction of rare earth metals by liquid surfactant membranes containing a calix [4] arene carboxyl derivative." *Journal of Membrane Science* 1: 125-135.
- Kamal CT, Balaram V, Dharmendra V, Roy P, Satyanarayanan M, Subramanyam KSV (2014) Application of microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) for environmental monitoring of industrially contaminated sites in Hyderabad city. *Environmental Monitoring and Assessment* 186: 7097-7113.
- Kanazawa Y, Kamitani M (2006) Rare earth minerals and resources in the world, *Journal of Alloys and Compounds* 1339–1343.

- Karlsson R, Kunen J, Vitta TP, Strandberg O, City M, Bratterud I, Municipality S, Krakowiak M, del Grappa B, Burton-Page M, Collin J (2016) ACCELERATE SSL INNOVATION FOR EUROPE, <http://www.theguardian.com/world/2015/jan/05/china-scraps-quotas-rare-earth-wto-complaint>.
- Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, Takaya Y, Kitamura K, Ohta J, Toda R, Nakashima T, Iwamori H (2011) Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geosci* 4: 535–539.
- Kazy SK, Das SK, Sar P (2006) Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 33(9): 773-783.
- Kent ARJ, Jacobsen B, Peate DW, Waight TE, Baker J (2004) Isotope dilution MC-ICP-MS rare earth element analysis of geochemical reference materials, NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614, BHVO-2G, BHVO-2, BCR-2G, JB- 2WS-E, W-2, AGV-1 and AGV-2. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28 (3): 417-429.
- Kertes AS (1971) The chemistry of solvent extraction. C. Hanson (Ed.), *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*.|| Pergamon, Oxford 2: 1-15.
- Khan KF, Dar SA, Khan SA (2012) Rare earth element (REE) geochemistry of phosphorites of the Sonrai area of Paleoproterozoic Bijawar basin, Uttar Pradesh, India. *Journal of Rare Earths* 30 (5): 507-514.
- Kharton VV, Figueiredo FM, Navarro L, Naumovich EN, Kovalevsky AV, Yaremchenko AA, Viskup AP, Carneiro A, Marques FMB, Frade JR (2001) Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J Mat Sci* 36: 1105–1117.
- Kifle D, Sverdrup H, Koca D, Wibetoe G (2013) A simple assessment of the global long term supply of the rare earth elements by using a system dynamics model. *Environ Nat Resour Res* 3 (1): 77–91.
- Kim AS, Camp FE, Stadelmaier HH (1994) Relation of remanence and coercivity of Nd, (Dy)-Fe, (Co)-B sintered permanent magnets to crystallite orientation. *J Appl Phys* 76:6265–6267.
- King FL, Teng J, Steiner RE (1995) Glow discharge mass spectrometry: trace element determinations in solid samples. *Journal of Mass Spectrometry* 30: 1061-1075.
- Kingsnorth DJ (2012) Rare earths supply security: Dream or possibility. In 4th Freiberg Innovations Symposium, Freiberg, Germany, oral presentation.

- Kislik VA (2012) Solvent extraction: classical and novel approaches. Elsevier, 555 p.
- Klaproth MH (1810) Chemische Untersuchung des rothen Granats aus Grönland, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, 5, Rottmann Berlin, 131–137.
- Klinkhammer G, German CR, Elderfield H, Greaves MJ, Mitra A (1994) Rare earth elements in hydrothermal fluids and plume particulates by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Marine Chemistry* 45 (3): 179-186.
- Koechner W (2006) Solid-state laser engineering. Springer Science+Business Media, Inc., p 49.
- Kogarko LN, Kononova VA, Orlova MP, Woolley AR (1995) Alkaline Rocks of the World, Part 2d Former Soviet Union. Chapman & Hall, London, p. 226.
- Kolker A, Scott C, Hower JC, Vazquez JA, Lopano CL, Dai S (2017) Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe. *International Journal of Coal Geology* 184: 1-10.
- Kondo K, and Eiji K (2002) Separation of rare earth metals with a polymeric microcapsule membrane. *Desalination* vol. 144, no. 1-3 : 249-254.
- Koopman C, Witkamp GJ (2000) Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain a purified gypsum and a valuable lanthanide by-product. *Hydrometallurgy* 58: 51–60.
- Kratochvil D, Pimentel P, Volesky B (1998) Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental science & technology* 32(18): 2693-2698.
- Krishna KS, Bull JM, Ishizuka O, Scrutton RA, Jaishankar S, Banakar VK (2014) Growth of the Afanasy nikitin seamount and its relationship with the 85°E ridge, northeastern Indian ocean. *Journal of Earth System Science* 123 (1): 33-47.
- Krishnamurthy N, and Gupta C K (2015) Extractive metallurgy of rare earth. CRC press, pp. 484.
- Kryvdik S, V Mykhaylov (2001) “The potential of the rare earth mineralization of Islamic republic Iran”, National Academy of Science of Ukraine, Kiev, 48 p.
- Kubota F, Masahiro G, Fumiyuki N, Tadashi H (1995) Extraction kinetics of rare earth metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-

- ethylhexyl ester using a hollow fiber membrane extractor. *Separation science and technology* 5: 777-792.
- Kulaksız S, Bau M (2007) Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 260: 361-371.
 - Kumari A, Panda R, Jha MK, Kumar JR, Lee JY (2015) Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review. *Minerals Engineering* 79: 102-115.
 - Lange CN, Figueiredo AMG, Enzweiler J, Castro L (2017) Trace elements status in the terrain of an impounded vehicle scrapyards. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 311 (2): 1323-1332.
 - Lapin AV, Lyagushkin AP (2014) The kovdor apatite-francolite deposit as a prospective source of phosphate ore. *Geol Ore Deposits* 56(1): 61-80.
 - Lawrence MG, Ort C, Keller J (2009) Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water Research* 43/14: 3534-3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.033>.
 - Laznicka P (2010) Giant deposits; industry, economics, politics. In: *Giant Metallic Deposits*. Springer, Berlin, Heidelberg 703-724.
 - Larsson P K L (2012) Hydrometallurgical treatment of NiMH batteries. PhD, Chalmers University of Technology.
 - Lehmann W, Isaacs ThJ (1978) Lanthanum and yttrium halo-silicate phosphors. *J Electrochem Soc: Solid State Sci Technol* 445-448.
 - Lemer J (2011) Companies look to cut use of rare earths. *Financial Times*.
 - Li Y, Schieber J (2015) On the origin of a phosphate enriched interval in the Chattanooga Shale (Upper Devonian) of Tennessee: a combined sedimentologic, petrographic, and geochemical study. *Sedimentary Geology* 329: 40-61.
 - Li X, Yang Z, Guan L, Guo Q (2009) A new yellowish green luminescent material SrMoO₄:Tb³⁺. *Mat Lett* 63:1096-1098.
 - Liao CS (1996) *Extraction Separation of Heavy Rare Earths*. Beijing: Peking University.
 - Lichte FE, Meier AL, Crock JG (1987) Determination of rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 59: 1150-1157.

- Lin Y, Brauer RD, Laintz KE, Wai CM (1993) Supercritical fluid extraction of lanthanides and actinides from solid materials with a fluorinated. beta.-diketone. *Analytical Chemistry* 65(18): 2549-2551.
- Liu Z (1988) The effects of rare earth elements on growth of crops V. In: Pais, I. (Ed.), *Proc. Int. Symp. New Results in the Research of Hardly Known Trace Elements and Their Role in Food Chain*. University of Horticulture and Food Industry, Budapest, p. 23.
- Liu X, Xiujuan Z (1997) "Simplified model for extraction of rare-earth ions using emulsion liquid membrane." *Journal of membrane science* 2: 223-229.
- Liu X, Zhang X (1997) Simplified model for extraction of rare-earth ions using emulsion liquid membrane. *Journal of membrane science* 128(2): 223-229.
- Liu YS, Hu ZC, Li M, Gao SG (2013) Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin* 58 (32): 3863-3878.
- Liu Z (1988) The effects of rare earth elements on growth of crops V. In: Pais, I. (Ed.), *Proc. Int. Symp. New Results in the Research of Hardly Known Trace Elements and Their Role in Food Chain*. University of Horticulture and Food Industry, Budapest, p. 23.
- Lottermoser BG (1990) Rare-earth element mineralisation within the Mount Weld carbonatite laterite. *Western Australia Lithos* 24: 151-167.
- Lucas J, Lucas P, Le Mercier T, Rollat A, Davenport WG (2014) *Rare earths: science, technology, production and use*. Elsevier.
- Lyman JW, Palmer GR (1993) Recycling of rare earths and iron from NdFeB magnet scrap. *High Temp Mater Process (Lond)* 11(1-4): 75-88.
- Lynas Corporation (2013) *Quarterly report for the period ending 31 Dec 2012*.
- Machida M, Ueno M, Omura T, Kurusu S, Hinokuma S, Nanba T, Shinozaki O, Furutani H (2017) CeO₂-grafted MnFe oxide composites as alternative oxygen storage materials for three-way catalysts: laboratory and chassis dynamometer tests. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (12): 3184-3193.
- Madelung E (1943) *Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers (Mathematical Tools for the Physicist)*, 3d improved and extended edition. Dover Publications, New York, p 359.
- MAGNUSSON, M. 2011. LKAB undersöker apatit och jordartsmetaller (kompl version) [Online]. LKAB. Available:

- <http://www.lkab.com/sv/Allanyheter/Nyhetsarkiv/?ni=3120&c=&m=%20>
[http://www.nyteknik.se/nyheter/basindustri/](http://www.nyteknik.se/nyheter/basindustri/article3100067.ece) article3100067.ece
[Accessed April 15 2015].
- Mahoney PP, Ray SJ, Hieftje GM (1997) Time of flight mass spectrometry for elemental analysis. *Applied Spectroscopy* 51: 16A-28A.
 - Mancheri NA (2015) World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. *Resource Policy* 46: 262-271.
 - Marinsky JA, Glendenin LE, Coryell CD (1947) The chemical identification of radioisotopes of Neodymium and of element 61. *J Am Chem Soc* 69(11): 2781-2785.
 - Marshall J (2014) Why rare earth recycling is rare. <http://ensia.com/features/why-rare-earthrecycling-is-rare-and-what-we-can-do-about-it/>. Accessed July 2015.
 - Masahiro G, Kakoi T, Yoshii N, Kondo K, Nakashio F (1993) "Effect of synthesized surfactants in the separation of rare earth metals by liquid surfactant membranes." *Industrial & engineering chemistry research* 8: 1681-1685.
 - Masuda A, Nakamura N, Tanaka T (1973) Fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37 (2): 239-248.
 - Matheickal JT, Yu Q (1999) Biosorption of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource technology* 69(3): 223-229.
 - Matsui H, Harada D, Takeuchi M (2013) Method for recovery of cerium oxide, Patent US2013/0152483.
 - Mayers DP, Hieftje GM (1993) Preliminary design considerations and characteristics of an inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer. *Microchemical Journal* 48 (3): 259-277.
 - Mazumdar A, Banerjee DM, Schidlowski M, Balaram V (1999) Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early cambrian chert-phosphorite assemblages from the lower tal formation of the krol belt lesser himalaya, India. *Chemical Geology* 156: 275-297.
 - McBirney AR (1993) *Igneous petrology*, 2nd edn. Jones and Bartlett Publishers, Boston London, 446-450.
 - McDonald JW, Ghio AJ, Sheehan CE, Bernhardt PF, Roggli VL (1995) Rare earth (cerium oxide) pneumoconiosis: analytical scanning electron microscopy and literature review. *Modern Pathology* 8: 859-865.

فصل نهم: کتابنگاری/۳۰۱

- McGill I (2000) Rare Earth Elements. || Weinheim: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- McLellan BC, Corder GD, and Ali SH (2013) Sustainability of rare earths—An overview of the state of knowledge. || Minerals 3: 304-317.
- McLellan BC, Corder GD, Golev A, Ali SH (2014) Sustainability of the Rare Earths Industry. || Procedia Environmental Sciences 20: 280-287.
- McLennan SM (2012) Geology, geochemistry, and natural abundances of the rare earth elements. In: Atwood DA (ed) The rare earth elements—fundamentals and applications. Wiley, New York, pp 1–19.
- McLeod CL, Krekeler MPS (2017) Sources of extraterrestrial rare earth elements: to the Moon and beyond. Resources 6 (40): 1-28.
- MEAB (2015) Hydrometallurgy in the Processing of REE [Online]. EURARE Project. Available: <http://www.eurare.eu/technologies/hydrometallurgy.html> [Accessed May 28 2015].
- Meguro Y, Iso S, Sasaki T, Yoshida Z (1998) Solubility of organophosphorus metal extractants in supercritical carbon dioxide. Analytical Chemistry 70(4): 774-779.
- Mekki S, Wai CM, Billard I, Moutiers G, Burt J, Yoon B, Wang JS, Gaillard C, Ouadi A, Hesemann P (2006) Extraction of lanthanides from aqueous solution by using room-temperature ionic liquid and supercritical carbon dioxide in conjunction. Chemistry—A European Journal 12(6): 1760-1766.
- Melcher CL (1990) Lutetium orthosilicate single crystal scintillator detector. US Patent 4,958,080.
- Mihalasky MJ, Tucker RD, Renaud K, Verstraeten IM (2018) Rare Earth Element and Rare Metal Inventory of Central Asia, p. 4. Fact Sheet 2017-3089. <https://doi.org/10.3133/fs20173089>.
- Miller RR, Heamen LM, Birkett TC (1997) U-Pb zircon age of the Strange Lake peralkaline complex: implications for Mesoproterozoic peralkaline magmatism in north-central Labrador. Precambrian Res 81:67–82.
- Mindat.org: Bayan Obo (<http://www.mindat.org/loc-720.html>). Accessed Sept 2014; Monazite (<http://www.mindat.org/min-2751.html>). Accessed Aug 2014; Eudialyte (<http://www.mindat.org/min-1420.html>). Accessed Aug 2014; Bastnaesite (<http://www.mindat.org/min-560.html>). Accessed Aug 2014.
- Mindat.org: Maoniuping (<http://www.mindat.org/loc-73232.html>). Accessed July 2015.

- Miyawaki R, Nakai I (1993) in: E. Gshneidner Jr. (Ed.), —Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths||, Elsevier Science Publishers 16: 249–518.
- Mkango Resources Ltd (2014) (<http://www.mkango.ca/s/songwe.asp>). Accessed Dec 2014.
- MMC Magnetics.
http://www.mmcmagnetics.com/ourproducts/main_SmCo.htm. Accessed Dec 2014.
- Moghiseh M, Pourrahim M, Rezai B, Gharabaghi M (2016) Concentration and recycling of rare earth elements (REEs) from iron mine waste using a combination of physical separation methods 2: 195-203.
- Mokhtari MAA (2015) “Posht-e-Badam Metallogenic Block (Central Iran): A suitable zone for REE mineralization”, *Central European Geology* 199–216.
- Moon WJ, Na SO, Oh HY (2011) Method for recycling cerium oxide abrasive, Patent US2011/0219704.
- Morrice E, Wong MM (1979) Fused-salt electrowinning and electrorefining of rare-earth and yttrium metals. *Min. Sci. Eng* 3:125-136.
- Moss RL, Tzimas E, Kara H, Willis P, Kooroshy J (2013) The potential risks from metals bottlenecks to the deployment of Strategic Energy Technologies. *Energy Policy* 55: 556-564.
- Muresan L, Stefan M, Bica E, Morar M, Indrea E, Popovici EJ (2010) Spectral investigations of cerium activated yttrium silicate blue emitting phosphor. *J Optoelectr Adv Mat—Symp* 2 (1):131–135.
- Muir IJ, Bancroft GM, MacRae ND, Metson B (1987) Quantitative analyses of rare-earth elements in minerals by secondary ion mass spectrometry. *Chemical Geology* 64 (3-4): 269-278.
- Murphy CJ (2006) Charles James, B. Smith Hopkins, and the Tangled Web of Element 61. *Bull Hist Chem* 31(1): 9–18.
- Nabatian Gh, ghaderi, m, (2012) oxygen isotope and fluid inclusion study of the sorkhe-dizaj iron oxid-apatite deposit, NW Iran international geology review
- Nabatian Gh, ghaderi, m, Corfu F, (2014) geology, alteration, age and origin of iron oxid- apatite deposits in upper Eocene quartz monzonite, zanzan district, NW Iran.... *Miner Deposita* (2014) 49:217–234 DOI 10.1007/s00126-013-0484-1.
- Nabatian Gh, Ghaderi M, Daliran F and Rashidnejad-Omran N. Sorkhe.(2012) Dizaj Iron Oxide–Apatite Ore Deposit in the Cenozoic

- Alborz-Azarbaijan Magmatic Belt, NW Iran. *Resource Geology* Vol. 63, No. 1: 42–56
- Nath BN, Rao KM, Rao ChM (2000) Rare-earth Elements and Uranium in Phosphatic Nodules from the Continental Margins of India. *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. SEPM (Society for Sedimentary Geology) Special Publication 66: 221-232.
 - Navarro J, Zhao F (2014) Life-cycle assessment of the production of rare-earth elements for energy applications: a review. *Frontiers in Energy Research* 2: 45-97.
 - Nazarov MV, Jeon DY, Kang JH, Popovici E-J, Muresan L-E, Zamoryanskaya MV, Tsukerblat BS (2004) Luminescence properties of europium–terbium double activated calcium tungstate phosphor. *Solid State Commun* 131: 307–311.
 - Nazeri PP, Trzaskoma-Paulette PP, Bauer D (1997) Synthesis and properties of cerium and titanium oxide thin coatings for corrosion protection of 304 stainless steel. *J Sol-Gel Sci Technol* 10: 317–331.
 - Nguyen RT, Diaz LA, Imholte DD, Lister TE (2017) Economic assessment for recycling critical metals from hard disk drives using a comprehensive recovery process. *JOM* 69 (9): 1546-1552.
 - Ngwenya BT (1994) Hydrothermal rare earth mineralisation in carbonatites of the Tundulu complex, Malawi: processes at the fluid/rock interface. *Geochim Cosmochim Acta* 58 (9): 2061–2072.
 - Nieto A, Zhang KY (2013) Cutoff grade economic strategy for byproduct mineral commodity operation: rare earth case study. *Mining Technology* 122 (3): 166-171.
 - Oddo G (1913) Die Molekularstruktur der radioaktiven Atome. *Journ Chim Phys* 260–268.
 - Oddo G (1914) Die Molekularstruktur der radioaktiven Atome. *Zeitschrift für Anorganische Chemie* 87: 253–268.
 - Ogata T, Narita H, Tanaka M, Hoshino M, Kon Y, Watanabe Y (2016) “Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands.” *Separation and Purification Technology* 159: 157-160.
 - Oliveira P (2011) *The Elements*. Pediapress p 683.
 - Oliveira RC, Jouannin C, Guibal E, Garcia JrO (2011) Samarium (III) and praseodymium (III) biosorption on *Sargassum* sp.: batch study. *Process Biochemistry* 46(3): 736-744.

- Olson JC, Shaw DR, Pray LC, Sharp WN (1954) Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass District, San Bernardino County, California. USGS Prof Paper 261: 75 p.
- Onishi H, Nagai H, Toita Y (1962) Spectrophotometric determination of rare earth elements and thorium with arsenazo. *Analytica Chimica Acta* 26: 528-531.
- Optiglass Limited (2015) Starna®, certified reference materials for UV and visible spectroscopy. Accessed Mar 2015.
- Ozbas K E, Hicyilmaz C (1994) Concentration of barite and fluorite minerals Eskisehir-Beylikahir District. *Fizykochem Probl Mineralurgii* 28: 65-74.
- Ozbayoglu G, Umit Atalay M (2000) "Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator", *Journal of Alloys and Compounds* 304:520–523.
- Palaparathi J, Chakrabarti R, Banerjee S, Guin R, Ghosal S, Agrahari S, Sengupta D (2017) Economically viable rare earth element deposits along beach placers of Andhra Pradesh, eastern coast of India. *Arabian Journal of Geosciences* 10: 201-220. <https://doi.org/10.1007/s12517-017-2973-5>.
- Palmieri MC, Garcia Jr, Melnikov P (2000) Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system. *Process Biochemistry* 36(5): 441-444.
- Palmieri MC, Volesky B, Garcia JrO (2002) Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system. *Hydrometallurgy* 67(1-3): 31-36.
- Panchula ML, Akinc M (1996) Morphology of lanthanum carbonate particles prepared by homogeneous precipitation. *Journal of the European Ceramic Society* 16(8): 833-841.
- Pandey LP (1992) Certificate of Analysis of Sample No 2388. CSIR-National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India.
- Panichev AM (2015) Rare earth elements: review of medical and biological properties and their abundance in the rock materials and mineralized spring waters in the context of animal and human geophagia reasons evaluation. *Achievements in the Life Sciences* 9: 95-103.
- Paropkari AL, Ray D, Balaram V, Prakash LS, Mirza IH, Satyanarayanan M, Rao TG (2010) formation of hydrothermal deposits at kings triple junction, northern lau back-arc basin, SW Pacific: the geochemical perspectives. *Journal of Asian Earth Sciences* 38: 121-130.
- Pathak AK, Khan M, Gschneidner Jr, KA, McCallum RW, Zhou L, Sun K, Denis KW, Zhou C, Pinkerton FE, Kramer MJ, Pecharsky VK (2015)

- Cerium: an unlikely replacement of dysprosium in high performance NdFeB permanent magnets. *Advanced Materials* 27: 2663-2667.
- Paulick H, Machacek E (2017) The global rare earth element exploration boom: an analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives. *Resources Policy* 52: 134-153.
 - Pavel CC, Lacal-Aránegui R, Marmier A, Schüler D, Tzimas E, Buchert M, Jenseit W, Blagoeva D (2017) Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines. *Resources Policy* 52: 349-357.
 - Pazand K (2015) Rare earth element geochemistry of coals from the Mazino coal mine, Tabas Coalfield, Iran. *Arabian Journal of Geosciences* 8 (12): 10859-10869.
 - Philip CK, Anderson CG (2018) The production of critical materials as by products. *Aspects in Mineral Science* 2 (2): 2-14.
 - Philips Lighting Company (2011) Phosphor—a critical component in fluorescent lamps. Brochure, 11 pp.
 - Piper DZ (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 1007-1022.
 - Platt AWG (2012) Group trends, In: Atwood DA (ed) *The rare earth elements—fundamentals and applications*. Wiley, Chichester 3: 44–53.
 - Pothen F (2013) Dynamic market power in an exhaustible resource industry. The case of rare earth elements. *The Case of Rare Earth Elements* (December 19, 2013). ZEW-Centre for European Economic Research Discussion Paper (14-005).
 - Potts PJ, Webb C, (1992) X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration* 44 (13): 251-296.
 - Posher A, Luidold S, Schnideritsch H, Antrekowitsch H (2014) Extraction of lanthanides from spent polishing agent. In: *Proceedings of ERES2014—1st European rare earth resources conference*, Milos, Greece 4: 457–466.
 - Prakash LS, Ray D, Paropkari AL, Mudholkar AV, Satyanarayanan M, Sreenivas B, Chandrasekharam D, Kota D, Raju KAK, Kaisary S, Balaram V, Gurav T (2012) Distribution of REE and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology* 313: 127-137.
 - Preisler EJ (2003) Investigation of novel semiconductor heterostructure systems—I: Cerium oxide/silicon heterostructures—II: 6.1 Å semiconductor-based avalanche photodiodes. PhD thesis, California Institute of Technology, 168 pp.

- Pu G (1988) Discovery of an alkali-pegmatite carbonatite complex zone in Maoniuping, south-western Sichuan Province. *Geol Rev* 34(1):86–92 (In Chinese, with English Abstract).
- Qiao X, Gao L, Peng Y, Zhang Y (1997) Composite stratigraphy of the Sailinhudong group and ore-bearing Micrite Mounds in the Bayan Obo Deposits, Inner Mongolia, China. *Acta Geol Sinica* 71(4): 357–369.
- Qing CHEN (2010) Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal. *Journal of Rare Earths* 28: 125-131.
- Qiu LF, Kang X-H, Wang T-S (1991) A study on photochemical separation of rare earths: the separation of europium from an industrial concentrate material of samarium, europium, and gadolinium. *Sep Sci Technol* 28(2):199–221.
- Queiroz CADS, Matos JR, Vasconcelos ME, Abrao A (2002) Thermoanalytical characterization of neodymium peroxycarbonate. *Journal of alloys and compounds* 344(1-2): 32-35.
- Quest Rare Minerals (2014) Misery Lake rare earth project. (http://www.questrareminerals.com/misery_lake.php). Accessed Nov 2014.
- Rabah MA (2008) Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. *Waste Manag* 28: 318–325.
- Rabiet M, Brissaud F, Seidel JL, Pistre S, Elbaz-Poulichet F (2009) Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75: 1057-1064.
- Radhika S, Kumar BN, Kantam ML, Reddy BR (2011) Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99. *Hydrometallurgy* 110(1-4): 50-55.
- Radziemski L, Cremers D, (2013) A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: from the concept of atoms to LIBS 2012. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* 87: 3-10.
- Raju CSK, Cossmer A, Scharf H, Panne U, Lück D (2010) Speciation of gadolinium-based MRI contrast agents in environmental water samples using hydrophilic interaction chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25: 55-61.
- Rani A, Mehra R, Duggal V, Balaram V (2013) Analysis of uranium concentration in drinking water samples using ICP-MS. *Health Physics* 104: 251-255.

- Rankin PC, Glasby GP (1979) Regional distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and associated sediments in the southwest Pacific and other localities. In: Bischoffand JL, Piper DZ (Eds.), Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province. Plenum, New York 681-697.
- Ray JS, Shukla PN (2004) Trace element geochemistry of Amba Dongar carbonatite complex, India: evidence for fractional crystallization and silicatecarbonate melt immiscibility. Journal of Earth System Science 113 (4): 519-531.
- Reddy VM, Babu KS, Balaram V, Satyanarayanan M (2012) Assessment of the effects of municipal sewage, immersed idols and boating on the heavy metal and other elemental pollution of surface water of the eutrophic Hussainsagar lake(Hyderabad, India). Environmental Monitoring and Assessment 184: 1991-2000.
- Redling, K (2006) Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry. PhD Thesis. University of Munich, Germany, p. 360.
- Rim KT (2017) A book review; "Rare earth elements in human and environmental health; at the crossroads between toxicity and safety". Applied Biological Chemistry 60 (3): 207-211.
- Resende LV, Morais CA (2015) Process development for the recovery of europium and yttrium from computer monitor screens. Miner Eng 70: 217-221.
- Rhodia (2015)
http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/index.tcm and
http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/product_finder/product_results.tcm?ProductRange=Rare+earths%2C+mixed+oxides+%26+aluminas%2FRare+earths.
- Rhodia (1999) La Rochelle Process - Reclamation and Recycling of Rare Earths. Ribeiro Olivo G, Williams-Jones AE Hydrothermal REE-rich eudialyte from the Pilanesberg complex, South Africa. Can Mineral 37:653-663.
- Richards JP, Spell T, Rameh E, Raziq A, Fletcher T (2012) "High Sr/Y Magmas Reflect Arc Maturity, High Magmatic Water Content, and Porphyry Cu ± Mo ± Au Potential: Examples from the Tethyan Arcs of Central and Eastern Iran and Western Pakistan", Economic Geology 107: 295-332.

- Rim KT, Koo KH, Park JS (2013) Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review. *Safety and Health at Work* 4 (1):12-26.
- Rokhlin LL (2003) Magnesium alloys containing rare earth metals. *Advances in metallic alloys*, vol 3. CRC Press, Cleveland 256 pp.
- Ronda CR, Jüstel T, Nikol H (1998) Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *J Alloys Comp* 275: 669–676.
- Rosenblum S, Brownfield I K (1999) Magnetic Susceptibilities of Minerals–Report for US Geological Survey. US Geological Survey: Reston, VA, USA 2: 1-33.
- Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org>. Data Retrieved Aug 2014.
- Royal Society of Chemistry (2011) <http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2011June/TheElements.asp>. Accessed Mar 2015.
- Royal Society of Chemistry (2015) <http://www.rsc.org/periodic-table/element/57/lanthanum>. Accessed Mar 2015.
- Sabbioni E, Pietra R, Gaglione P, Vocaturo G, Colombo F, Zanoni M, Rodi F (1982) Long-term occupational risk of rare-earth pneumoconiosis - a case report as investigated by neutron activation analysis. *Science of the Total Environment* 26:19-32.
- Sahadev R, Jyotilima S, Subramanyam KSV, Hower JC, Madison MH, Puja, K, Binoy KS (2018) Geochemistry and nanomineralogy of feed coals and their coal combustion residues from two different coal-based industries in northeast India. *Energy Fuels* 32: 3697-3708.
- Samsonov MD, Shadrin AY, Shafikov DN, Kulyako YM, Myasoedov BF (2011) Supercritical fluid extraction in modern radiochemistry. *Radiochemistry* 53(2): 111-122.
- Sander SG, Koschinsky A (2011) Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation. *Nature Geoscience* 4: 145-150.
- Sandstrom A, Fredriksson A (2012) Apatite for Extraction Leaching of Kiiirunavaaraapatite for Simultaneous Production of Fertilizers and REE, vol. XXVI. IMPC, 4707-4714.
- Sano Y, Terada K, Hidaka H, Nishio Y, Amakawa H, Nozaki Y (1999) Ionmicroprobe analysis of rare earth elements in oceanic basalt glass. *Analytical Sciences* 15:743-748.
- Satyanarayanan M, Balaram V, Sawant SS, Subramanyam KSV, Krishna V, Dasaram B, Manikyamba C (2018a) Rapid determination of REE,

- PGE and other trace elements in geological and environmental materials by HR-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* 39 (1): 1-15.
- Saxena OC (1970) Direct titrimetric determination of samarium and neodymium. *Microchemical Journal* 15 (1): 38-41.
 - Scandium.org (2015) <http://www.scandium.org/Sc-Al.html>. Accessed Mar 2015.
 - Schiewer S, Volesky B (1996) Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environmental science & technology* 30(10): 2921-2927.
 - Schiewer S, Volesky B (2000) Biosorption processes for heavy metal removal. *Environmental microbe-metal interactions* 14: 329-362.
 - SCHÜLER D, BUCHERT M, LIU R, DITTRICH S & MERZ C (2011) Study on Rare Earths and Their Recycling. Öko-Institut e.V. <http://www.oeko.de/oekodoc/1112/2011-003-en.pdf>. SOLVAY S.A. 2014.
 - Schweda E, Kang Z (2004) Structural features of rare earth oxides. In: Adachi G, Imanaka N, Kang ZC (eds) *Binary rare earth oxides*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, chapter 3: 57-93.
 - Sert Ş, Kütahyalı C, İnan S, Talip Z, Çetinkaya B, Eral M (2008) Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. *Hydrometallurgy* 90(1): 13-18.
 - Shamsipur M, Ghiasvand AR, Yamini Y (2001) Extraction of uranium from solid matrices using modified supercritical fluid CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids* 20(2): 163-169.
 - Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst* 32:751-767.
 - Sherry AD, Caravan P, Lekinsky RE (2009) Primer on gadolinium chemistry. *J Magn Reson Imaging* 30:1240-1248.
 - Shimizu R, Tomioka O, Enokida Y, Yamamoto I (2002) Extraction of copper from its nitrate and metal with a chelating agent and tri-n-butyl phosphate in supercritical carbon dioxide. In *Proceedings of the First International Symposium on Supercritical Fluid Technology For Energy and Environment Application* (p. 276).
 - Silveira GTR, Chang S-Y (2011) Fluorescent lamp recycling initiatives in the United States and a recycling proposal based on extended producer responsibility and product stewardship concepts. *Waste Manage Res* 29(6): 656-668.
 - Singh H, Sadiq Md, Sharma BB (2014) Exploration for rare earth elements in North East India. *Current Science* 107 (2): 178-180.

- Singh TD, Manikyamba C, Subramanyama KSV, Ganguly S, Khelen AC, Reddy NR (2018) Mantle heterogeneity, plume-lithosphere interaction at riftcontrolled ocean-continent transition zone: evidence from trace-PGE
- Sjöqvist ASL, Cornell DH, Andersen T, Erambert M, Ek M, Leijd M (2013) Three compositional varieties of rare-earth element ore: eudialyte-group minerals from the Norra Kärr Alkaline Complex, Southern Sweden. *Minerals* 3: 94–120.
- Slater MJ (1991) Principles of ion exchange. Butterworth–Heinemann Ltd., Oxford, 182 p.
- Smart Neil G, Thomas E Carleson, Elshani S, Wang Sh, and Wai ChM (1997) "Extraction of toxic heavy metals using supercritical fluid carbon dioxide containing organophosphorus reagents." *Industrial & engineering chemistry research* 36:1819-1826.
- Smith GP (1967) Photochromic glasses: properties and applications. *J Mat Sci* 2(2):139–152.
- Smolinski A, Stempin M, Howaniec N (2016) Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy* 116: 63-74.
- Sneller FEC, Kalf DF, Weltje L, Van Wezel AP (2000) Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Rare Earth Elements (REE). RIVM Report 601501011. National Institute of Public Health and the Environment Bilthoven, The Netherlands, p. 66.
- Snelling NJ (1965) Age determination of three African carbonatites. *Nature* 205:492-503.
- Sørensen H (1974) *The alkaline rocks*, 1st edn. Wiley, Hoboken, 634 p.
- Sørensen H (1992) Agpaitic nepheline syenites: a potential source of rare elements. *App Geochem* 7:417– 427.
- Sørensen H (1997) The agpaitic rocks—an overview. *Mineral Mag* 61:485– 498.
- Sørensen H (ed) (2001) *The Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland: status of mineralogical research with new results*. *Geol Survey Greenland Bull* 190:167.
- Sørensen LL, Kalvig P (2011) The rare earth element potential in Greenland. *Geolog Survey Denmark Greenland (GEUS)* 12 p.
- Sowerbutts L (2017) <https://www.geologyforinvestors.com/rare-earth-elementdeposits/>.

- Sparks DL (2005) Toxic metals in the environment: the role of surfaces. Elements 1: 193-197.
- Spedding FH, Powell JE, Wheelwright EJ (1954) The use of copper as the retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylene diamine tetra acetate solutions. J Am Chem Soc 76: 2557-2560.
- Spitz K, Trudinger J (2009) Mining and the environment: from ore to metal. CRC Press.
- Sprecher B, Xiao Y, Walton A, Speight J, Harris R, Kleijn R, Visser G, Kramer GJ (2014) Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets. Environmental Science and Technology 48 (7): 3951-3958.
- Sreenivasulu V, Kumar N S, Dharmendra V, Asif M, Balaram V, Huang Z X, Zhen Z, (2017) Determination of B, P and Mo in bio-sludge samples by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES). Applied Sciences Basel 7 (264): 1-10.
- STANS ENERGY CORP (2012) Historic RE Processing [Online]. Available: <http://www.stansenergy.com/historic-re-processing/> [Accessed 17 September 2015].
- State of Washington (2015) Mercury-containing lights and lamps as universal waste. Department of Ecology http://www.ecy.wa.gov/programs/hwtr/dangermat/universal_waste_lamps.ml Accessed Aug 2015.
- Steenfelt A (2012) Rare earth elements in Greenland: known and new targets identified and characterised by regional stream sediment data. Geochem: Expl Environ Anal 12:313-326.
- Stoltz NB, Meyer FM (2012) Economic potential of rare earth elements in apatite of the Khibina Alkaline complex, Kola Peninsula, Russia. In: 4th International Geological Belgica Meeting, 2012.
- Storage Newsletter (2015) <http://www.storagenewsletter.com/rubriques/market-reportsresearch/564-million-hdds-shipped-in-2014-trendfocus/>. Accessed June 2015.
- Streckeisen A (1967) Classification and nomenclature of igneous rocks. N Jb Miner Abh 107: 144- 240.
- Streckeisen A (1980) Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilitic rocks. Geol Rundschau 69: 194-207.
- Strnat K, Hoffer G, Olson J, Ostertag W, Becker JJ (1967) A family of new cobalt-based permanent magnet materials. J Appl Phys 38(3):1001-1002.

- Sugiura M, Kikkawa M, Urita S (1989) Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes. *Journal of membrane science* 42(1-2): 47-55.
- Sun GY, Li ZG, Liu T, Chen J, Wu TT, Feng XB (2017) Rare earth elements in street dust and associated health risk. *Environmental Geochemistry and Health* 39 (6): 1469-1486.
- Szabadvary F (1988) The history of the discovery and separation of the rare earths. In: Gschneider Jr KA, Eyring L (eds) *Handbook on the physics and chemistry of the rare earths*, vol 11. Elsevier, Amsterdam 33–80.
- Taggart RK, Hower JC, Hsu-Kim H (2018) Effects of roasting additives and leaching parameters on the extraction of rare earth elements from coal fly ash. *International Journal of Coal Geology* 196: 106-114.
- Taghipour S, Kananian A, Harlov D, Oberhansli R (2015) “Kiruna-Type Iron Oxide-Apatite Deposits, Bafq District, Central Iran: Fluid-Aided Genesis Of Fluorapatite-Monazite-Xenotime Assemblages”, *The Canadian Mineralogist* 20:1-17.
- Takahashi T, Thornton B (2017) Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids. *Spectrochimica Acta Part B* 138: 31-42.
- Takaya Y, Yasukawa K, Kawasaki T, Fujinaga K, Ohta J, Usui Y, Nakamura K, Kimura J, Chang Q, Hamada M, Dodbiba G, Nozaki T, Iijima K, Morisawa T, Kuwahara T, Ishida Y, Ichimura T, Kitazume M, Fujita T, Kato Y (2018) The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Report* 8 (5763), 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23948-51>.
- Talk Vietnam (2012) May 18, 2012 by Vietnamnews. <http://tanbreez.com/en/project-overview/tanbreez-elements/?page=1>.
- Tanaka K, Takahashi Y, Shimizu H (2007) Determination of rare earth element in carbonate using laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: an examination of the influence of the matrix on laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta* 583: 303-309.
- Tanaka T, Lee SG, Kim T, Han S, Lee HM, Lee SR, Lee JI (2018) Precise determination of 14 REE in GSI/AIST geochemical reference materials JCp-1 (coral) and Jct-1 (giant clam) using isotope dilution ICP-quadrupole mass spectrometry. *Geochemical Journal* 52 (1): 75-79.
- Tanbreez (2014) <http://tanbreez.com/en/project-overview/tanbreez-%e2%80%93-what-is-it/>. And <http://tanbreez.com/en/project-overview/tanbreez-elements/?page=1> Accessed Oct 2014 and June 2015.

- Tang K, Ciftja A, van der Eijk C, Wilson S, Tranell G (2013) Recycling of the rare earth oxides from spent rechargeable batteries using waste metallurgical slags. *J Min Metall Sect B* 49B (2): 233–236.
- Taniguchi VT, Doty AW, Byers CH (1988) Large scale chromatographic separations using continuous displacement chromatography (CDC). In *Rare earths*.
- Tasman Metals Ltd. (2014) <http://www.tasmanmetals.com/s/Norra-Karr.asp>. Accessed Nov 2014.
- Tasman Metals Ltd. (2014a) (<http://www.tasmanmetals.com/s/OresMinerals.asp>). Accessed Aug 2014.
- Tepe N, Romero M, Bau M (2014) High-technology metals as emerging contaminants: strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012. *Applied Geochemistry* 45: 191-197. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.006>.
- Thankur NV (2000) Separation of rare earth elements by solvent extraction. *Miner. Process, Extr. Met. Rev.* 21: 277-306.
- Tharumarajah R, Koltun P (2011) Cradle to gate assessment of environmental impact of rare earth metals. In *Proceedings of the 7th Australian Conference on Life Cycle Assessment, Melbourne, Australia* 2: 9-10
- Thomas PJ, Carpenter D, Boutin C, Allison JE (2014) Rare earth elements (REE): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere* 96: 57-66.
- Törnebohm AE (1906) Katapleit-syenit, en nyupptäckt varietet af nefelinsyenit i Sverige [in Swedish]. *Swed Geolog Surv (SGU) Ser C* 199:1–54.
- Tukiainen T (2014) The Motzfeld of the Igaliko nepheline syenite complex, South Greenland—a major resource of REE elements. In: *ERES2014, proceedings of the 1st European rare earth resources conference, Milos Greece* 14: 317–324.
- Tupaz CA, Arcilla C, Samosa R (2015) Comparison of microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of scandium from Philippine laterite samples. In: (Abstract) *9th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Geoanalysis 2015, Leoben, Austria*, p. 118.
- Turner DC, Andersen LS, Punukollu SN, Sliwa A, Tembo F (1989) Igneous phosphate resources in Zambia. In: *Notholt AJG, Sheldon RP, Davidson DF (eds.) Phosphate deposits of the world* 2:247–257.

- Tyler G (2004) Rare earth elements in soil and plant systems e a review. *Plant and Soil* 267: 191-206.
- Uda T, Jacob KT, Hirasawa M (2000) Technique for enhanced rare earth separation. *Science* 289(5488): 2326-2329.
- Umicore (2015) <http://www.batteryrecycling.umicore.com/UBR/process/>. Accessed Aug 2015 U.S. Department of Energy (2011) Critical Materials Strategy.
- US EPA - OFFICE OF SOLID WASTE (1998) Section III - Rare Earths. Identification and Description of Mineral Processing Sectors and Waste Streams.
- US Geological Survey (2018) Mineral Commodity Summaries 2018. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, pp. 132e133. <https://doi.org/10.3133/70194932>.
- USGS (2014) The rare-earth elements—vital to modern technologies and lifestyles.
- USGS Mineral Resources Program. Fact Sheet 2014–3078. ISSN 2327–6932 (online). <http://dx.doi.org/10.3133/fs20143078>.
- USGS (2015) Rare earth productions trends. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/. Accessed Mar 2015.
- USGS (2015) Rare earth productions trends. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/. Accessed Mar 2015
- Valetton I (1972) Developments in soil science I. In: Bauxites. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. ISBN 978-0-444-40888-4.
- Van Emden B, Thornber MR, Graham J, Lincoln FJ (1997) The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in Western Australia. *Can Mineral* 35: 95–104.
- Van der Krogt PCJ (2014a) The discovery and naming of the rare earths, at <http://elements.vanderkrogt.net/rareearths.php>. In: Elementymology and elements multidict. <http://elements.vanderkrogt.net/index.php>. Accessed July 2014.
- Van der Krogt PCJ (2014b) Photographs of the Ytterby quarry. Courtesy Peter and René van der Krogt, Delft. See also <http://www.vanderkrogt.net/elements/indexes.php>.
- Vereschagin Y A, Kudrevatykh N V, Malygin MA, and Emelina T N (2006) Rare-earth magnets in Russia: raw materials, processing,

- properties control and output issues. || Journal of Iron and Steel Research, International 13: 23-32.
- Verplanck PL, Taylor HE, Nordstrom DK, Barber LB (2005) Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado. Environmental Science and Technology 39: 6923-6929.
 - Verplanck PL, Van Gosen BS, Seal RR, McCafferty AE (2014) A Deposit Model for Carbonatite and Peralkaline Intrusion-Related Rare Earth Element Deposits. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-J, p. 58.
 - Vieira RH, Volesky B (2000) Biosorption: a solution to pollution?. International microbiology 3(1): 17-24.
 - Vind J, Malfliet A, Blanpain B, Tsakiridis P.E, Tkaczyk A.H, Vassiliadou V, Papias D, (2018) Rare earth element phases in bauxite residue. Minerals 8 (77): 32-46.
 - Vinogradova NN, Dmitruk LN, Petrova OB (2004) Glass transition and crystallization of glasses based on rare earth borates. Glass Phys Chem 30(1):1-5.
 - Visser WA (1980) Geological nomenclature. Royal Geol Mining Soc Netherlands 539 p.
 - Vlachou BD, Symeopoulos Koutinas AA (2009) Comparative study of neodymium sorption by yeast cells. || Radiochim. Acta 97: 437-439.
 - Von Eckermann H (1968) New contributions to the interpretation of the genesis of the Norra Kärr alkaline body in Southern Sweden. Lithos 1(1):76-88.
 - Vukotic P (1983) Determination of rare earth elements in bauxites by instrumental neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical Chemistry 78 (1): 105-115.
 - Vulcan T (2008) Rare earth metals: not so rare, but still valuable. Rare Earth Metals: Not so Rare, but Still Valuable.
 - Wakabayashi T, Yamamoto A, Kazaana A, Nakano Y, Nojiri Y, Kashiwazaki M (2016) Antibacterial, antifungal and nematocidal activities of rare earth ions. Biological Trace Element Research 174 (2): 464-470.
 - Wai CM, Wang S, Liu Y, Lopez-Avila V, Beckert WF (1996) Evaluation of dithiocarbamates and β -diketones as chelating agents in supercritical fluid extraction of Cd, Pb, and Hg from solid samples. Talanta 43(12): 2083-2091.

- Walder AJ, Freedman PA (1992) Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyzer with an inductively coupled plasma as an ion source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7: 571-575.
- Wall F, Mariano AN (1996) Rare earth minerals in carbonatites—a discussion centred on the Kangankunde carbonatite, Malawi. In Jones AP, Wall F, Williams CT (eds) *Rare earth minerals—chemistry, origin and ore deposits*. The Mineralogical Society, Chapman and Hall, London, United Kingdom, Series 7:193–225.
- Wallington TJ, Alonso E, Everson MP, Field FR, Gruber PW, Keoleian GA, Kesler SE, Kirchain RE, Medina PA, Morris EKK, Roth R (2013) Sustainable mobility: lithium, rare earth elements, and electric vehicles. In *Proceedings of the FISITA 2012 world automotive congress Heidelberg*, Springer Berlin 1: 155-166.
- Walsh JN, Buckley F, Barker J (1981) The simultaneous determination of the rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chemical Geology* 33: 141-153.
- Wang J, Tatsumoto M, Li X, Premo WR, Chao ET (1994) A precise ²³²Th-²⁰⁸Pb chronology of fine grained monazite: age of the Bayan Obo, REE-Fe-Nb ore deposit China. *Geochim Cosmochim Acta* 58(15):3155–3169.
- Wang D, Yang J, Yan S, Xu J, Chen Y, Pu G, Luo Y (2001) A special orogenic-type rare earth element deposit in Maoniuping, Sichuan, China: geology and geochemistry. *Resour Geol* 51 (3):177–188.
- Wang L, Huang X, Yu Y, Long Z (2014) Kinetics of rare earth pre-loading with 2-ethylhexyl phosphoric acid mono 2-ethylhexyl ester [HEH (EHP)] using rare earth carbonates. *Separation and Purification Technology* 122: 490-494.
- Watanabe Y (2010) Japan's search for alternative rare earths supply. In the Sixth International Rare Earths Conference, Hong Kong, China.
- Watt GR (1995) High-thorium monazite-(Ce) formed during disequilibrium melting of metapelites under granulite-faciès conditions. *Mineral Mag* 59:735–743.
- Webmineral: Monazite ([http://webmineral.com/data/Monazite-\(Ce\).shtml#.Vmqq4U2FOUk](http://webmineral.com/data/Monazite-(Ce).shtml#.Vmqq4U2FOUk)). Accessed Aug 2014; Xenotime ([http://webmineral.com/data/Xenotime-\(Y\).shtml#.Vmqq4U2FOUk](http://webmineral.com/data/Xenotime-(Y).shtml#.Vmqq4U2FOUk)). Accessed Aug 2014; Eudialyte (<http://webmineral.com/data/Eudialyte.shtml#.VFc7NqNgWcw>). Accessed Nov 2014.

- _ Weeks ME (1968) Discovery of the Elements (7th edition, Ch. 16). J Chem Educ Am Chem Soc 667–699.
- _ Wei BG, Li YH, Li HR, Yu JP, Ye BX, Liang T (2013) Rare earth elements in human hair from a mining area of China. Ecotoxicology and Environmental Safety 96: 118-123.
- _ Wendt RH, Fassel V (1965) Inductively-coupled plasma spectrometric excitation source. Analytical Chemistry 37: 920-922.
- _ Wengert GB, Walker RC, Loucks MF, Stenger VA (1952) Gravimetric determination of thorium and rare earth elements in magnesium alloys. Analytical Chemistry 24 (10): 1636-1638.
- _ Wickersheim KA, Lefever RA (1964) Luminescent behavior of the rare earths in yttrium oxide and related compounds. J Electrochem Soc 111:47–51.
- _ Wieser ME, Berglund M (2006) Atomic weights of the elements 2005. IUPAC Technical Report. Pure Appl Chem 78(11):2051–2066.
- _ Wikipedia (2014) Abundance of elements in Earth's crust. http://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust. Accessed Oct 2014. See also U.S. Geological Survey (2005).
- _ Wikipedia (2015) Johann Gadolin.
- _ Wikipedia (2015a) http://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Auer_von_Welsbach.
- _ Wikipedia (2015a) Pelagic Red Clay
https://en.wikipedia.org/wiki/Pelagic_red_clay. Accessed June 2015.
- _ Wikipedia (2015a) Pyrophosphate.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrophosphate>. Accessed Mar 2015.
- _ Wikipedia (2015b) <http://en.wikipedia.org/wiki/Mischmetal>.
- _ Wikipedia (2015b) Herbert Newby McCoy
http://en.wikipedia.org/wiki/Herbert_Newby_McCoy. Accessed Mar 2015.
- _ Wikipedia (2015b) Jiangxi (<https://en.wikipedia.org/wiki/Jiangxi>).
- _ Wikipedia (2015c) [http://en.wikipedia.org/wiki/Cerium\(IV\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cerium(IV)_oxide).
- _ Wikipedia (2015c) Gunagxi Zhuang
(<https://en.wikipedia.org/wiki/Guangxi>).
- _ Wikipedia, Binnen-Mongolië (<http://nl.wikipedia.org/wiki/Binnen-Mongoli%C3%AB>). Accessed Aug 2014.
- _ Wilburn DR, Karl NA (2018) Exploration review. Mining Engineering 70 (5): 28-50.

- Willett GC, Duncan RK, Rankin RA (1989). Geology and economic evaluation of the Mount Weld carbonatite, Laverton, Western Australia. In: Kimberlites and related rocks. GSA Special Publication 14, Blackwell Scientific Publications 11: 1215–35.
- Williams CJ, Aderhold D, Edyvean RGJ (1998) Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research* 32(1): 216-224.
- Wills BA, Napier-Munn TJ (2006) Mineral processing technology. In: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, 7th edn. Elsevier—Butterworth & Heinemann, 444 p.
- Winter, J.D (2001) an introduction to igneous and metamorphic petrology: Prentice Hall, New Jersey, 697 p.
- Wu MK, Ashburn JR, Torng CJ, Hor PH, Meng RL, Gao L, Huang ZJ, Wang YQ, Chu CW (1987) Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys Rev Lett* 58(9): 908–910.
- Wu WQ, Xu T, Hao Q, Wang Q, Zhang SJ, Zhao CY (2010) Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China. *Journal of Rare Earths* 28 (1): 30-36.
- Wu WY, Bian X (2012) Rare-Earth Metallurgical Technology/Modern Metallurgy and Process Engineering of Materials. Beijing: Science Press.
- Wu Y, Yin X, Zhang Q, Wang W, Mu X (2014) The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: a review of processes and technologies. *Resour Conserv Recycl* 88:21–31.
- Xiong C, Xinyi CHEN, Caiping YAO (2011) Enhanced adsorption behavior of Nd (III) onto D113-III resin from aqueous solution. *Journal of Rare Earths* 29(10): 979-985.
- Xiong C, Yuan M, Caiping Y, Chen SHEN (2009) Adsorption of erbium (III) on D113-III resin from aqueous solutions: batch and column studies. *Journal of Rare Earths* 27(6): 923-931.
- Xiong C, Chen X, Liu X (2012) Synthesis, characterization and application of ethylenediamine functionalized chelating resin for copper preconcentration in tea samples. *Chemical engineering journal* 203: 115-122.
- Xiong C, Chen X, Yao C (2012) Preparation of a novel heterocycle-containing polystyrene chelating resin and its application for Hg (II) adsorption in aqueous solutions. *Current Organic Chemistry* 16(16): 1942-1948.

- Xu GX (1995) Rare Earth Beijing: Metallurgical Industry Press. Chapter 7 and 8.
- Xu GX (1978) Theory of counter current extraction I Equations of optimization and their applications. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis* (in Chin.) 1: 1-51.
- Xu GX, Li BG, Yan CH (1985) Progress on theory of counter current extraction and its applications in rare earth separation processes. *Chin. Rare Earths* (in Chin.), 1: 1-56.
- Yan C, Jia J, Liao C, Wu S, Xu G (2006) Rare earth separation in China. *Tsinghua Science and Technology*, 11: 241-247.
- Yan CH (1988) One-Step Scale-Up of Rare Earth Extraction Separation Process. Peking University, Beijing
- Yang J (2000) Biosorption of Uranium and Cadmium on Sargassum Seaweed Biomass (PhD Thesis). McGill University, Montreal, Canada 116.
- Yang J, Volesky B (1999a) Biosorption of uranium on Sargassum biomass. *Water Research* 33(15): 3357-3363.
- Yang J, Volesky B (1999b) Cadmium biosorption rate in protonated Sargassum biomass. *Environmental science & technology* 33(5): 751-757.
- Yang X J, Lin A, Li XL, Wu Y, Zhou W, Chen Z (2013) China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development* 8: 131-136.
- Yang XM, Le Bas MJ (2004) Chemical compositions of carbonate minerals from Bayan Obo, Inner Mongolia, China: implications for petrogenesis. *Lithos* 72:97-111.
- Yang XY, Sun WD, Zhang YX, Zheng Y-Z (2009) Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit in Inner Mongolia, China. *Geochim Cosmochim Acta* 73:1417-1435.
- Yasukawa K, Nakamura K, Fujinaga K, Machida S, Ohta J, Takaya Y, Kato Y (2015) Rare-earth, major, and trace element geochemistry of deep-sea sediments in the Indian Ocean: implications for the potential distribution of REY-rich mud in the Indian Ocean. *Geochemical Journal* 49 (6): 621-635.
- Yongqi Z, Jianning I, Xiaowei H, Chunmei Z, Zhaowu Z, and Guocheng Z (2008) Synergistic Extraction of Rare Earths by Mixture of HDEHP and HEH/EHP in Sulfuric Acid Medium. || *Journal of Rare Earths* 26: 688-692.

- Yoon HK, Moon HS, Park SH, Song JS, Lim Y, Kohyama N (2005) Dendriiform pulmonary ossification in a patient with rare earth pneumoconiosis. *Thorax* 60: 701-703.
- Yoshihiro M, Iso S, Sasaki T, and Yoshida Z (1998) "Solubility of organophosphorus metal extractants in supercritical carbon dioxide." *Analytical Chemistry* 4: 774-779.
- Yung Y, Bruno K (2012) Low rare earth catalysts for FCC Operations. *Pet Technol Q* 1-10.
- Yu Q, Matheickal JT, Yin P, Kaewsarn P (1999) Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water research* 33(6): 1534-1537.
- Yuehe L, Brauer R D, Laintz KE, and Wai CM (1993) "Supercritical fluid extraction of lanthanides and actinides from solid materials with a fluorinated [beta]-diketone." *Analytical Chemistry (Washington);(United States)* 65: 18-27.
- Yuriditsky B (2003) The crystallization mechanism of cerium-opacified enamels. In: Faust WD (ed) 65th Porcelain Enamel Institute Technical Forum: ceramic engineering and science proceedings, vol 24. Wiley, Hoboken, p 5. doi:10.1002/9780470294840.ch16.
- Zagorodni A (2007) Ion exchange materials—properties and applications. Elsevier Ltd., 477 p.
- Zambezi P, Voncken JHL, Hale M, Touret JLR (1997) Bastnaesite-(Ce) at the Nkombwa Hill carbonatite complex, Isoka District, Northeast Zambia. *Mineral Petrol* 59:239-250.
- Zeng ZG, Ma Y, Yin XB, Selby D, Kong FC, Chen S (2015) Factors affecting the rare earth element compositions in massive sulfides from deep-sea hydrothermal systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16: 2679-2693.
- Zhang F, and Dongyuan Z (2008) "Synthesis of uniform rare earth fluoride (NaMF₄) nanotubes by in situ ion exchange from their hydroxide [M(OH)₃] parents." *ACS nano* 1: 159-164.
- Zhang F, Zhao D (2009) Synthesis of uniform rare earth fluoride (NaMF₄) nanotubes by in situ ion exchange from their hydroxide [M (OH) 3] parents. *ACS nano* 3(1): 159-164.
- Zhang H, Feng J, Zhu WF, Liu CQ, Gu JH (2000a) Bacteriostatic effect of ceriumhumic acid complex: an experimental study. *Biological Trace Element Research* 73 (1): 29-36.

- Zhang J, and Edwards C (2012) "A review of rare earth mineral processing technology". In 44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors. CIM ,Ottawa, 79-102.
- Zhang J, Cheng H, Gao Q, Zhang ZL, Liu QD (2000b) Effect of Lanthanum on growth and biochemical property of *Sclerotinia sclerotiorum*. Chinese Journal of Applied Ecology 11 (6): 382-384 (in Chinese with English abstract).
- Zhang DP, Fang D, Jun Wang Q, Tang DX, Lu HY, Zhao LS, Jian M (2005)"Preparation of magnesium-rare earth master alloy using electrowinning method with subsidence cathode." In Materials Science Forum, Trans Tech Publications 488: 235-238.
- Zhang J, Edwards C (2013) Mineral decomposition and leaching processes for treating rare earth ore concentrates. Canadian Metallurgical Quarterly 52(3): 243-248.
- Zhang J, Zhao B, Schreiner B (2016) Rare earth beneficiation and hydrometallurgical processing. In Separation hydrometallurgy of rare earth elements (pp. 19-54). Springer, Cham.
- Zhang P, Kejie T, Yang Z, Yang X, Song R (2002) Rare earths, niobium and tantalum minerals in Bayan Obo ore deposit and discussion on their genesis. J Rare Earths 20(2): 81-86.
- Zhang Y, Jianning LI, Hung X, Chunmei WANG, Zhaowu Zhu, Zhang G (2008) Synergistic extraction of rare earths by mixture of HDEHP and HEH/EHP in sulfuric acid medium. Journal of rare earths 26(5): 688-692.
- Zhang YQ, Li JN, Huang XW, Wang CM, Zhu ZW and Zhang GC (2008) Synergistic extraction of rare earths by mixture of HDEHP and HEH/EHP in sulphuric acidmedium.|| Journal of Rare Earth no. 26: 688-692.
- Zhao ZH, Li D, Wang J (2002) Application of series extraction theory in production.|| J. Baotou Univ. Iron and Steel Tech. in Chin 1: 1-3.
- Zheng Z, Xiong C (2011) Adsorption behavior of ytterbium (III) on gel-type weak acid resin. Journal of Rare Earths 29(5): 407-412.
- Zhanheng C (2010) Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry.|| Journal of Rare Earths 1: 1-14.
- Zhanheng CHN (2011) Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. Journal of rare earths 29(1): 1-6.

- Zhi Li L, Yang X (2014) China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. In: Proceedings of ERES2014: 1st European rare earth resources conference 13: 26-36.
- Zhong Y, Chen Z, Gonzalez FJ, Zheng X, Li G, Luo Y, Mo A, Xu A, Wang S (2018) Rare earth elements and yttrium in ferromanganese deposits from the South China Sea: distribution, composition and resource considerations. *Acta Oceanologica Sinica* 37 (7): 41-54.
- Zhu Y, Hoshino M, Yamada H, Itoh A, Haraguchi H (2004) Gadolinium anomaly in the distributions of rare earth elements observed for coastal seawater and river waters around Nagoya city. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 77: 1835-1842.

پژوهشگاه علوم زمین

واژه نامه

Accessory mineral	کانی جزئی
Agardite	آگاردیت
Alkali fusion	همجوشی آلکالن
Allanite (Orthite)	آلانیت (اورتیت)
Ancylite	آنسی لایت
Apatite	گروه آپاتیت
Aseschnyrite-priorite series	سری آشنیت - پریوریت
Atomic orbital	مدارهای اتمی
Band-displacement technique	جابجایی باند
Bayer process	فرآیند بایر
Beta decay	واپاشی بتا
Beta-stable isotopes	ایزوتوپ‌های بتا پایدار
Braitschite	برایت شیت
Bulk waste products	مواد زائد عمده
Burnankite	بوربانکیت
Calkinsite	کالکینسیت
Catalytic converters	مبدل‌های کاتالیستی
Cerianite	سریانیت
Chemical-mechanical planarization	مسطح ساز مکانیکی - شیمیایی
Chukhrovite	چوکرویت
Cleaner	شستشو
Coercivity	توان مغناطیسی
Cold-compact fluorescent lamp	لامپ فلورسنت سرد-فشرده
Coordination number	عدد کئوردیناسیون

Crackers	شکننده ها
Curie-point	نقطه کوری
Decompose and degas	تجزیه و گاززدایی
Desliming	لجن زدایی
Dope	تقویت
Double-salt precipitation	ته نشینی دوگانه
Double sulphate	سولفات‌های دوگانه
Dredging techniques	تکنیک‌های لایروبی
Electron shell	لایه‌های الکترونی
Emissive displays	نمایشگرهای انتشاری
Eudialyte	اودیالیت
European Union	اتحادیه اروپا
Euxenite- polycrase series	سری اکسینیت- پلیکراز
Ewaldite	اوالدیت
Flint	سنگ چخماق
Fluid catalytic cracking	کاتالیست شکننده سیال
Fluoride-glass optical fibres	الیاف نوری شیشه - فلوریدی
Flotation	شناورسازی
Fluocerite	فلوسریت
Fluorite	فلوریت
Gadolinite	گادولینیت
Gagarnite	گاگارنیت
Geopolitical	زمین-سیاسی
God of fire Prometheus	خدای آتش پرومتهوس
Gravity	گرانشی
Honor	افتخار
Hydrophilic	آب دوست
Hydrophobic	آبگریز
Inert Pair Effect	اثر جفت الکترون بی‌اثر
Ion-adsorbed clays	رس‌های جاذب یون

Ion exchanger	مبدل یونی
Journal of Rare Earths	مجله خاک‌های نادر
Lantanite	لانتانیت
Lanthanide contraction	انقباض لانتانید
Large-Ion-Lithophile elements (LIL-elements)	عناصر لیتوفیل با شعاع یونی بزرگ
Leaching	فروشویی
Liquid-liquid-extraction	استخراج مایع-مایع
Luminescent	مواد درخشان
Magnetic coercivity	خاصیت مغناطیسی
Magnetic resonance imaging	تصویربرداری رزونانس مغناطیسی
Magnetocrystalline anisotropy	مغناطیس بلوری
Monazite	مونازیت
Orbitals	اربییتال
Part Per Million: ppm	گرم در تن
Plug	توده
Post-transition metals	فلزات پس از واسطه
Provskite Group	گروه پروفسکیت
Pyrochlore group	گروه پیروکلر
Reagent	معرف
Recycling	بازیافت
Refractory metals	فلزات نسوز
Reproduction	بازتولید
Retzian	رتزیان
Rougher	سلول‌های اولیه
Scavenger	رمق گیر
Scintillation crystal	کریستال‌های جرقه زن
Scrubbing	خرد
Seamount	کوه‌های زیردریایی
Solvent extraction	استخراج انحلالی

Sovite	سوویت
Special optical glasses	شیشه‌های ویژه نوری
Spin angular momentum	حرکت چرخشی زاویه‌ای
Stripping	تمیز
Subshell	زیرلایه
Sub-orbitals	مدار فرعی
Supply risk	ریسک ذخایر
Tarnish	کدر
Thorite	توریت
Thortveitite	تورتویتیت
Titanite- Sphene	اسفن یا تیتانیت
Trivalent	سه ظرفیتی
Type locality	رخنمون نمونه
Ultra-High-Temperature	فوق دما بالا
Ultra-stable atomic clock	ساعت فراپایدار اتمی
Xenotime	زنوتایم
Zircon	زیرکن