

## Original Research Paper

# Dissolution of Rare Earth Elements from Zanjan Morvarid Iron ore tailings by leaching and acid digestion method

Ahmad Adib<sup>1\*</sup> and Peyman Afzal<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Petroleum and Mining, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received: 2023 February 01

Accepted: 2023 November 05

Available online: 2024 March 20

### Keywords:

Acid leaching

Rare Earth Elements

Morvarid iron ore tailings

Tarom Zone

Digesting method

## ABSTRACT

In this research, the leaching of REEs from the tailing of the apatite-iron ore processing unit of Morvarid mine (NW Iran), has been investigated using nitric, hydrochloric and sulfuric acids. This tailing contains rare earth elements (REEs) specifically Ce, La, Nd, Y and its accompanying minerals are magnetite, apatite, monazite, hematite, quartz. The appropriate dimensions for apatite release are  $d_{80}=75\mu\text{m}$ . Leaching tests were performed for all three acids, and digestion process was also used for sulfuric acid. The leaching in the presence of sulfuric acid, under a temperature of  $90^{\circ}\text{C}$ , an acid concentration of 40% and a time of 60 minutes, leads to the total recovery of REE equal to 40.23%, and in acid sulfuric acid digestion at  $200^{\circ}\text{C}$ , equal to 61.21%. became. The recovery of REE when using hydrochloric acid at  $72.64^{\circ}\text{C}$ , concentration of hydrochloric acid 36.21% and time 56.28 minutes, was equal to 60.57%. In the presence of nitric acid, under the optimal conditions of temperature  $61.51^{\circ}\text{C}$ , acid concentration 40% and time 72.92 minutes. Furthermore, the maximum recovery of total REE equal to 51.9% was obtained. Due to the higher recovery and the lower price of sulfuric acid, this method is suggested for extracting for the extraction of REEs from the tailings.

## 1. Introduction

In north western Iran, trending of the western Alborz-Azerbaijan zone (WNW-ESE) lies along the Alpine-Himalayan orogenic belt and is categorized by Cenozoic magmatic activity with calc-alkaline-potassic characteristics (Berberian and King, 1981; Moinvaziri, 1985). The volcanic rocks of this zone have been occurred at magmatic arc and back arc tectonic situation in a post-


collisional set (Berberian et al., 1982; Hassanzadeh et al., 2002; Allen et al., 2003). Kiruna type iron ore occurrences/deposits of the Tarom region, is linked with subduction of Neotethys Ocean. Several Fe-Mn mineralization including skarn and iron oxide-copper-gold (IOCG, e.g., the Kiruna-type) mineralization in NW Iran are correspondence to plate collisions (Nabatian et al., 2015).

\* Corresponding author: Ahmad Adib; E-mail: adib@azad.ac.ir

### Citation:

Adib, A., and Afzal, P., 2024. Dissolution of Rare Earth Elements from Zanjan Morvarid Iron ore tailings by leaching and acid digestion method. Scientific Quarterly Journal of Geosciences, 34(1), 131, 81-98. <https://doi.org/10.22071/gsj.2023.384172.2061>.

E-ISSN: 2645-4963; Copyright©2021 G.S. Journal & the authors. All rights reserved.

 doi: 10.22071/gsj.2023.384172.2061

 dor: 20.1001.1.10237429.1403.34.1.6.0



This is an open access article under the by-nc/4.0/ License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Considering the origin of rare earth elements and the association with apatite deposits, apatite magnetites or alkaline rocks rich in feldspathic minerals, there is a possibility of these sources in Iran (Daliran, 2002), Tarom batholith is one of the most important. The intrusive masses of the region have had a great impact on the mineralization of iron, copper and rare earth elements in the Tarom area and the formation of magnetite-apatite deposits containing REE in the Sorkheh Dizaj zone (Fig. 1).

U-Th/He apatite isotopic data in the Mahnesan area of the Zanjan province is the Miocene continental collision of Iran (Stockli et al., 2004). Iron-apatite ores host rare earth elements in the study region. The rare earth element ores syngenetic and epigenetic deposits are formed in a wide range of geodynamic position, and LREEs have a higher degree of incompatibility than the HREEs, and tend to be accumulated in magmatic differentiation final products (Henderson, 1984).

The Morvarid iron-apatite deposit is located at 32 km southeast of Zanjan city NW Iran. This deposit contains Apatite, iron and rare earth elements in this mine. Pereira and Bilal (Pereira and Bilal, 2012) calculated dissolution of apatite by hydrochloric acid and Jorjani et al. (2008, 2011) investigated the effect of time, pulp density, acid concentration and agitation rate on the dissolution of rare earth elements from apatite by nitric acid. Gomegum (1985) determined the leaching of apatite concentrate for the extraction of Y by sulfuric acid and the effect of acid concentration, dissolution time and solid to liquid ratio. Aly et al. (2013) studied on the dissolution of apatite by hydrochloric acid and showed that the leaching efficiency increases with increasing acid concentration, liquid to solid ratio, temperature and decreasing particle size (Gupta and Krishnamurthy, 2005). The aim of this study was to investigation of the effect of nitric, sulfuric and hydrochloric acids on the dissolution and recovery of rare earth elements in the apatite tailings of this mine and optimization of the parameters affecting the leaching of rare earth elements.

## 2. Research methodology

Albite, quartz, magnetite and apatite are the main minerals and zeolite, chlorite, phlogopite and pyrite are the secondary minerals of the studied sample. of nitric acid with a purity of 65%, hydrochloric acid with a purity of 37% and sulfuric acid with a purity of 95% was used as a solvent in leaching experiments. Leaching experiments were performed with 20% solid content, atmospheric pressure, pH less than 1, under different conditions of temperature, time and acid concentration parameters. Figure 4 shows the general process of leaching for rare earth elements.

## 3. Results and Discussions

Magnetite accounts for 35% and hematite, goethite and

lepidocrocite for about 2 to 4% of the sample. Monazite has been seen in small amounts in the form of fine inclusions in quartz and apatite. Figure 1 shows the minerals in the sample. The size of trace element minerals varies from 5  $\mu$  to over 100  $\mu$ . Rare earth elements are mainly concentrated in apatites and in some cases in magnetite, the degree of freedom for apatite and magnetite is 75  $\mu$ . Figures 5, 6 and 7 show the main minerals of the samples, magnetite, plagioclase and apatite. Influencing factors in the leaching process include temperature, time, the effect of acid or alkali concentration and providing a suitable method to reduce the consumption of acid or alkali during the process (Manis Kumar, 2016; Zhang et al., 2016). According to the diagram in Figures 7,8 with increasing acid concentration, the recovery of rare earth elements increases. Hydrochloric acid at 30% concentration and nitric acid at 60% concentration reach maximum recovery.

According to the experiments performed (Fig.9), with increasing temperature, the recovery of rare earth elements also increases. According to the diagram in Fig.10, with increasing leaching time, the recovery of rare earth elements also increases. In acid leaching experiments, the mass ratio of acid to concentrate depends on the grade of the rare earth and gang elements present in the concentrate. The feed sample was cooked using concentrated sulfuric acid at a temperature of 220°C with an acid-to-solid ratio of 1: 1 in 75-micron granules and leached with a water / concentrate ratio of 4. Separation of soluble and solid filters and analysis of soluble ICP resulted in the recovery of 61.21% of rare earth elements in the feed. The studied variables of acid concentration, temperature and leaching time were examined at two levels, the total recovery of rare earth element is considered as the answer. In leaching with hydrochloric acid, the most effective parameter of leaching temperature is that with increasing temperature, the amount of recovery of rare earth elements increases. Also, at maximum and minimum levels of acid concentration, with increasing temperature, the recovery of rare elements increases (Fig. 12).

To optimize the tests according to table 1, the total rare earth element recovery in each test was calculated and added to the recovery column (Table 2) in the software. In order to validate the model, in addition to the curve of the predicted values against the actual values, the residuals curve was used in relation to the curve of the possible values (Fig.14). In leaching with nitric acid, all three parameters of temperature, time and acid concentration are effective and with their increase, the amount of recovery of rare earth elements increases (Figs. 15 and 16).

## 4. Conclusion

The main minerals including RRE are apatite and magnetite in order of importance. The main minerals (more than 10%) include plagioclase, magnetite, quartz, and apatite, and secondary minerals

(between 2-10%) include phlogopite, zeolite, chlorite, calcite, hematite, and pyrite, and minor minerals (less than 2 %) includes chalcopyrite, kovelite, sphalerite, lepidocrocite, goethite and monazite. In this study, the effect of solvent type on the leaching process of rare earth elements in the iron-apatite tailings sample of Sorkheh Dizaj zone was recognized. According to SEM and EPMA data, rare earth elements are located inside the apatites are involved with magnetite.

The results obtained from the leaching tests of the iron-apatite sample of this mine with hydrochloric acid, the optimal process selected by DX7 software, extraction of rare earth elements at a temperature of 72.6 °C, acid concentration of 36.21% and time of 56.28 minutes, in these conditions, the maximum recovery of the total amount of rare earth elements equal It is obtained with

60.57%. In the leaching of the iron-apatite sample with nitric acid at a temperature of 61.5 °C, a concentration of hydrochloric acid of 40% and a time of 72.92 minutes, the maximum recovery of the total rare earth elements equal to 51.9% is achieved. The highest recovery from acid cleaning with sulfuric acid at 200 °C and 120 minutes' time and water leaching was 61.21%.

#### **Acknowledgment**

The paper was extracted from a research project by supporting of Islamic Azad University, South Tehran branch and Iranian Mining Industries Development and Renovation Organization (IMIDRO). The authors wish to acknowledge the Islamic Azad University, South Tehran branch for financial support of this project. The reference of this research project contract is B.16.896

# انحلال عناصر نادر خاکی از باطله‌های سنگ آهن آپاتیتی معدن مروارید زنجان با روش فروشویی و هضم اسیدی

احمد ادیب<sup>۱\*</sup> و پیمان افضل<sup>۱</sup><sup>۱</sup> گروه نفت و معدن، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

## چکیده

در این پژوهش، روشی (لیچینگ) عناصر نادر خاکی از باطله واحد فرآوری سنگ آهن آپاتیتی معدن مروارید زنجان با استفاده از اسیدهای نیتریک، کلریدریک و سولفوریک بررسی شده است. این باطله‌ها حاوی عناصر Ce, La, Nd و Y بوده و کانی‌های همراه آن، مگنتیت، آپاتیت، مونازیت، هماتیت، کوارتز، فلدسپار می‌باشد و ابعاد مناسب جهت آزادسازی آپاتیت  $d_{80}=75$  میکرون است. آزمایش‌های روشی برای هر سه اسید انجام و در استفاده از اسیدسولفوریک از روش تشویه اسیدی نیز استفاده شد. روشی در حضور اسیدسولفوریک، تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید ۴۰٪ و زمان ۶۰ دقیقه، منجر به بازیابی مجموع عناصر نادر خاکی برابر با ۴۰/۲۳٪ و در تشویه اسیدی (اسیدسولفوریک) در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد معادل ۶۱/۲۱٪ شد. بازیابی مجموع عناصر نادر خاکی عناصر هنگام استفاده از اسید کلریدریک تحت شرایط بهینه دمای ۷۲/۶۴ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید کلریدریک ۳۶/۲۱٪ و زمان ۵۶/۲۸ دقیقه، برابر با ۶۰/۵۷٪ حاصل شد. در حضور اسیدنیتریک نیز تحت شرایط بهینه دمای ۶۱/۵۱ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید ۴۰٪ و زمان ۷۲/۹۲ دقیقه، بیشترین بازیابی مجموع عناصر نادر خاکی برابر با ۵۱/۹٪ به دست آمد. به علت بازیابی بیشتر و قیمت کمتر اسیدسولفوریک، این روش برای استحصال عناصر نادر خاکی از باطله‌ها پیشنهاد می‌شود.

## اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۴

تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۱/۰۱

کلیدواژه‌ها:

فروشویی اسیدی

عناصر نادر خاکی

باطله سنگ آهن مروارید

پهنه طارم

هضم اسیدی

## ۱- پیش‌نوشتار

(بیش از ۱۰ درصد) شامل پلاژیوکلاز، مگنتیت، کوارتز و آپاتیت، کانی‌های فرعی (بین ۱۰-۲ درصد) شامل فلوگوپیت، ژئولیت، کلریت، کلسیت، هماتیت و پیریت و کانی‌های جزئی (کمتر از ۲ درصد) حاوی کالکوپیریت، کولیت، اسفالریت، لپیدوکروسیت، گوتیت و مونازیت هستند.

عناصر نادر خاکی شامل ۱۷ عنصر و به دو زیر گروه، عناصر نادر خاکی سبک (LREEs) شامل لانتانیم تا اروپیوم و عناصر نادر خاکی سنگین (HREEs) از گادولینیم تا لوتیتیوم و ایتریم تقسیم می‌شود. این عناصر به صورت فلز آزاد در پوسته زمین وجود ندارند و در کانی‌هایی که شامل ترکیبی از عناصر کمیاب گوناگون هستند، یافت می‌شوند (عابدینی، ۱۳۶۳). بیش از ۲۵۰ کانی حاوی عناصر نادر خاکی شناخته شده که بسیاری از آن‌ها غلظت‌های پایین و حدود ۱۰ تا ۳۰۰ ppm دارند. مهم‌ترین کانی

کانسار آهن مروارید سرخه دیزج در ۳۲ کیلومتری جنوب خاور زنجان، شمال خاوری آزاد راه قزوین-زنجان در مختصات ۴۸ درجه و ۵۰ دقیقه طول خاوری و ۳۶ درجه و ۳۵ دقیقه عرض شمالی در پهنه البرز باختری-آذربایجان و طارم قرار گرفته (شکل ۱) و حاوی توده‌های آهن-آپاتیتی حاوی کانی‌زایی عناصر نادر خاکی مانند Nd, Y, Ce, La به همراه کانی مونازیت می‌باشد. در این پهنه، تعدادی معدن سنگ آهن در حال استخراج و فرآوری سنگ آهن هستند. در واحدهای فرآوری این معادن، پس از جدایش کانی مگنتیت با استفاده از جداکننده‌های مغناطیسی خشک شدت کم (۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ گوس)، باطله‌ای که حاوی آپاتیت قابل توجهی هست، دپو می‌گردد، عمده تمرکز عناصر نادر خاکی در مونازیت، آپاتیت و به مقدار کمتر در مگنتیت است. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی باطله‌ها، کانی‌های اصلی نمونه

\* نویسنده مسئول: احمد ادیب؛ E-mail: adib@azad.ac.ir

## ماخذنگاری:

ادیب، ا. و افضل، پ.، ۱۴۰۳، انحلال عناصر نادر خاکی از باطله‌های سنگ آهن آپاتیتی معدن مروارید زنجان با روش فروشویی و هضم اسیدی. فصلنامه علمی علوم زمین، ۳۴(۱)، ۸۱-۹۸. <https://doi.org/10.22071/gsj.2023.384172.2061>

doi: 10.22071/gsj.2023.384172.2061

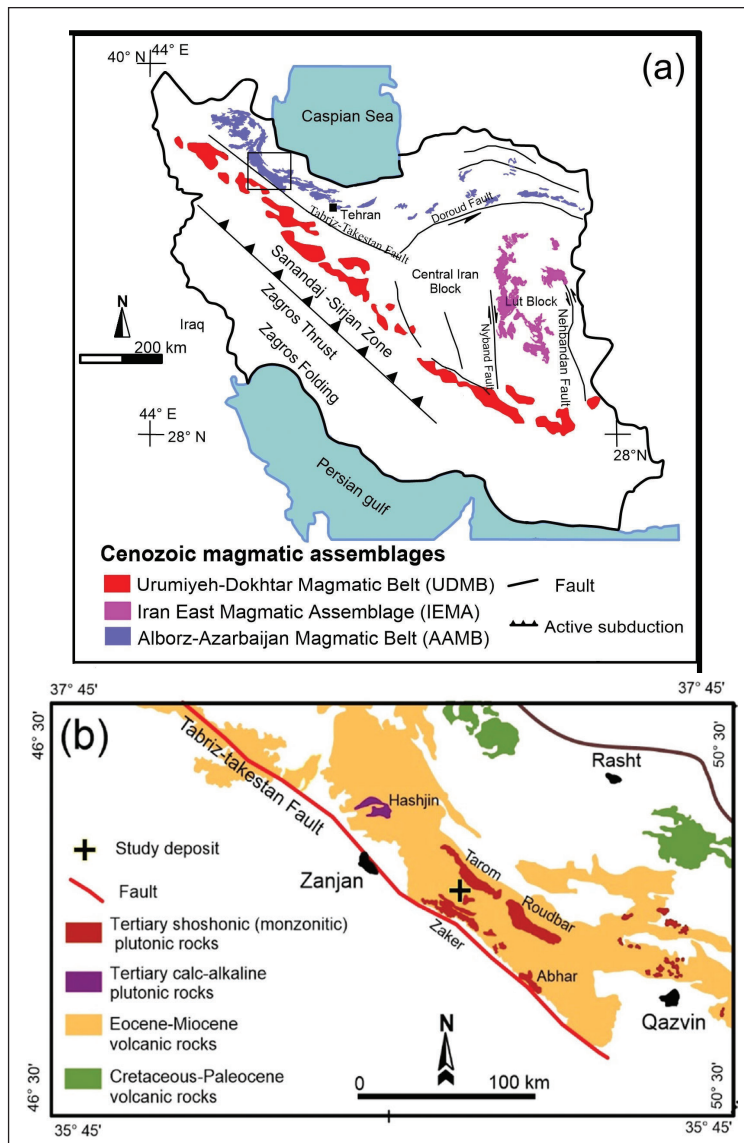
doi: 20.1001.1.10237429.1403.34.1.6.0

حقوق معنوی مقاله برای فصلنامه علوم زمین و نویسندگان مقاله محفوظ است.

This is an open access article under the by-nc/4.0/ License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

که سه کانی باستانزیت، موناژیت و زنوتیم اهمیت بیشتری نسبت به بقیه داشته و بیش از ۹۵ درصد تولید عناصر نادر خاکی از طریق این کانیها تامین می شود (Zepf, 2013).

قابل بهره‌برداری عناصر نادر خاکی باستانزیت، موناژیت، زنوتیم، آپاتیت و رس‌های جذب کننده یون حاوی عناصر نادر خاکی می‌باشند (محمدی‌زاده و کوهساری، ۱۳۹۴)،



شکل ۱- (a) موقعیت ناحیه مورد مطالعه و مجموعه توده‌های ماگمایی سنوزویک در ایران (Siani et al., 2015) (b) نقشه زمین‌شناسی طارم و جایگاه معدن آهن مروارید سرخه دیزج زنجان در این پهنه با تغییرات. (Mikaeili et al., 2018) با تغییرات.

Figure 1-a) The location of Studied region and Cenozoic magmatic assemblages in Iran (modified after Siani et al., 2015); b) Geological map of Tarom and the location of Sorekh Dizaj Zanjan Morvarid iron mine in this zone, (modified after Mikaeili et al., 2018).

جداسازی عناصر نادر خاکی از کانی‌ها به دلیل توزیع نامناسب غلظت این عناصر در کانه‌های متداول پیچیدگی خاصی دارد؛ فرایندهای مختلف جداسازی تفریقی عناصر نادر خاکی، اساساً از اختلاف در خواص فیزیکی این عناصر و ناشی از کاهش شعاع یونی از لانتانیم تا لوتتیم است. تفاوت در خواص فیزیکی بر انحلال‌پذیری نمک‌ها، هیدرولیز یون‌ها و تشکیل گونه‌های کمپلکس اثرگذار است و توجه به این خواص، اصول روش‌های جداسازی به وسیله اکسیداسیون، تبلور جزء به جزء،

عناصر نادر خاکی نقش تعیین‌کننده در فناوری‌های نوین و انتقال اطلاعات به ویژه در صنایع دفاعی، الکترونیکی، مغناطیسی، شیشه و سرامیک، کاتالیستی و شیمیایی و فلزکاری دارند (شفائی، ۱۳۷۷؛ رحمانی و مختاری، ۱۳۸۲؛ سمیعی بیرق و همکاران، ۱۳۹۴). ویژگی‌هایی مانند نرمی، انعطاف‌پذیری و رادیواکتیویته در عناصر نادر خاکی، دلیل کاربرد گسترده آن‌ها در تکنولوژی‌های سطح بالا و در حال رشد می‌باشد (Haxel et al., 2006).

سرعت تجزیه بهبود می‌یابد (Jorjani et al., 2011). انتخاب روش فرآوری بستگی به ترکیبات کانی‌شناسی، بافت، نسبت کانی‌های هدف به سایر کانی‌ها و اندازه کانی دارد و در عملیات پرعیارسازی، جدایش ذرات به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و درجه آزادی آن‌ها وابسته است (Zhang et al., 2016).

با توجه به افزایش تقاضا برای عناصر نادر خاکی و محدودیت کانسارها و منابع قابل استخراج این عناصر، شناسایی نواحی مستعد معدنی و بررسی استحصال این عناصر از سایر منابع ضرورت دارد (Kim et al., 2013; Peelman et al., 2014). در حال حاضر، در پهنه فلزهای زنجان، حجم عظیمی از مواد معدنی دپوشده در مجاورت کارخانه‌های فرآوری آهن، حاوی عناصر نادر خاکی با عیار بالا وجود دارد که به صورت باطله از مدار فرآوری خارج می‌شوند. با توجه به بازدیدهای میدانی به عمل آمده از این معادن، مشاهده شد شوربختانه از باطله‌های یاد شده در محوطه‌سازی و راه‌سازی نیز استفاده می‌شود. استحصال عناصر نادر خاکی از باطله‌های این معادن به درآمدهای بیشتر و کاهش هزینه‌های سربار خواهد انجامید. هدف از این پژوهش، بررسی اثر اسیدهای نیتریک، سولفوریک و کلریدریک بر انحلال عناصر نادر خاکی موجود در باطله آهن آپاتیتی معدن مروارید در پهنه سرخه دیزج زنجان با روش فروشویی اسیدی و هضم اسیدی (اسید سولفوریک) و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر فرایند استحصال آن‌ها می‌باشد. پهنه ساختاری طارم و نواحی پیرامون آن حاوی توده‌های گرانیتوئیدی، کوارتز مونوزونیتی تا کوارتز مونوزودیوریتی و میکروکوارتز دیوریت به سن ائوسن می‌باشند (Hassanzadeh et al., 2002) و کانی‌سازی مگنتیت-آپاتیت ناحیه از این ماگما منشأ گرفته و شامل کانی‌های مگنتیت، همانیت، آپاتیت، گوتیت، لپیدو کروسیت، پیریت، کولیت، اسفالریت و مونازیت به صورت ادخال‌های ریز در آپاتیت است. عناصر نادر خاکی درون آپاتیت‌ها و در مواردی به صورت درگیر با مگنتیت قرار دارند. در نقشه زمین‌شناسی (شکل ۲) کانسارهای سرخه دیزج، علی‌آباد، مروارید، اسکند، ذاکر، و ارتباط آن‌ها با واحدهای زمین‌شناسی ناحیه مشخص شده است. کانی‌زایی در این ناحیه به شکل‌های داربستی، نواری و توده‌ای دیده می‌شود و کانی‌زایی نواری از باندهای متوالی مگنتیت و آپاتیت تشکیل شده است (Adib et al., 2021).

## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱- نمونه برداری و آماده سازی

نمونه‌های این پژوهش از نقاط مختلف دیوی باطله واحد فرآوری معدن مروارید زنجان (شکل ۳) برداشت و نمونه‌ها برای انجام مطالعات کانی‌شناسی، تجزیه میکروسکوپ الکترونی روبشی، الکترون پروپ میکروآنالیزور و آزمایشات فروشویی آماده و به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران در کرج منتقل شد، نتایج آزمایشات مطابق جدول‌های ۲، ۱ و ۳ است.

با توجه به حجم دیوهای باطله (دیوی باطله باختری بیش از ۲ میلیون تن و بقیه دیوها کمتر از ۱ میلیون تن) و میزان عناصر نادر خاکی محتوی آن‌ها (دیوی باطله باختری دارای عیار مجموع عناصر نادر خاکی معادل ۲۰۴۰ ppm، بقیه دیوها ۱۵۰۰-۲۰۰۰)، دیوی باطله باختری به مختصات ۰۳۰۳۶۴۹، ۴۰۵۳۲۶۶ (شکل ۳) جهت تکمیل مطالعات شناسایی، فرآوری و استحصال عناصر نادر خاکی انتخاب و آزمایش‌ها بر روی آن انجام گرفت. در ابتدا، نمونه‌ها خرد و از سردند ۶ مش (۳۳۶۰ μ) عبور داده شدند، سپس بخش باقی‌مانده روی سردند توسط سنگ شکن مخروطی خرد شده و دوباره از همین سردند عبور داده شد. نمونه زیر سردند ۶ مش توسط ریفل تقسیم نمونه به ۱/۲ تقسیم شده و نصف آن بایگانی و نصف دیگر به ۱/۴ تقسیم شد. این فرایند تا تقسیم نمونه به ۱/۸ و ۱/۱۶ ادامه یافت. دو نمونه ۱/۱۶ برای تهیه نمونه‌های ۱ کیلوگرمی به ریفل ۱۲ تایی منتقل شده و ۱۹ نمونه ۱ کیلوگرمی تهیه شد. نمونه‌ها با استفاده از آسیای میله‌ای خرد و به ابعاد ۷۵ μ d80 رسید. شکل ۴ نمودار دانه‌بندی محصول خرد شده را نشان می‌دهد، زمان لازم برای رسیدن به این ابعاد معادل ۱۸/۳ دقیقه بوده است.

ته‌نشست (ترسیب) جزء به جزء، تجزیه حرارتی جزء به جزء نمک‌ها، تبادل یونی و استخراج حلالی می‌باشد و بیشتر از اسیدهای نیتریک، سولفوریک و کلریدریک برای انحلال لاتانیدهای موجود در آپاتیت استفاده می‌شوند (Lukina, 2016).

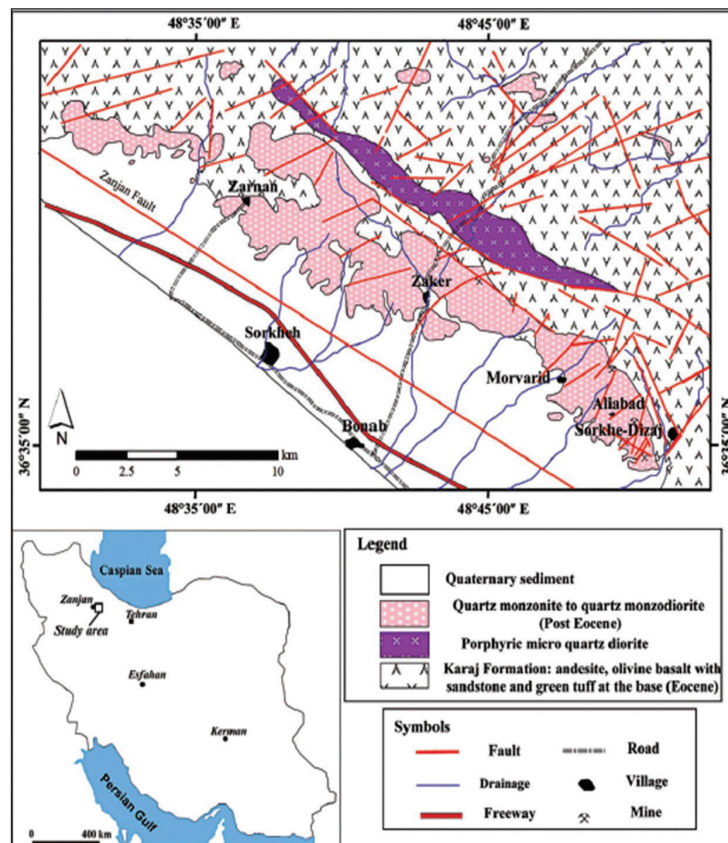
عناصر نادر خاکی از طریق جانشینی هم‌ریختی (ایزومورفی) وارد شبکه بلوری آپاتیت می‌شوند و آپاتیت تحت اثر اسیدهای HCl، HNO<sub>3</sub> و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تجزیه و این عناصر به صورت محلول در می‌آید. در بین این اسیدها، اسید سولفوریک به دلیل ارزان بودن و قابلیت استفاده در دماهای بالاتر بیشتر کاربرد را در صنعت دارد. میزان غلظت اسید، بستگی به ماهیت کانسنگ، نوع اسید و باطله همراه عناصر نادر خاکی دارد، غلظت و مقدار اسید مورد نیاز با انجام آزمایش تعیین شرایط بهینه استفاده از آن مشخص می‌گردد (Manis Kumar, 2016). هدف از انجام آزمایش فروشویی (لیچینگ) در استحصال عناصر نادر خاکی انتخاب حلال مناسب برای فروشویی (لیچینگ) و بررسی فاکتورهای تاثیرگذار در آن مانند دما، زمان، غلظت اسید یا قلیای مصرفی و ارائه روش مناسب برای کاهش مصرف اسید یا قلیا در طول فرایند است (Zhang et al., 2016).

در طی فروشویی آپاتیت با اسید نیتریک، عناصر نادر خاکی جایگزین یون‌های حل شده کلسیم موجود در آپاتیت می‌شوند (Kanazawa and Kamitani, 2006) و سپس توسط روش‌های استخراج با حلال قابلیت جدایش دارند (Xu et al., 1992). پیرا و بیلال (Pereira and Bilal, 2012) انحلال آپاتیت توسط اسید کلریدریک را به منظور استخراج عناصر نادر خاکی بررسی و نشان دادند که بازدهی فروشویی در شرایطی که غلظت اسید ۲۰٪، نسبت جامد به مایع ۴۰٪، سرعت همزنی ۲۰۰ rpm و زمان آزمایش دو ساعت باشد، حدود ۸۰٪ خواهد بود. جرجانی و همکاران (Jorjani et al., 2008 and 2011) اثر زمان، دانسیته پالپ، غلظت اسید و سرعت همزنی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بر انحلال عناصر نادر خاکی از آپاتیت توسط اسید نیتریک را بررسی و با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی، مدلی برای پیش‌بینی بازایی عناصر نادر خاکی ارائه کرده‌اند. گومگوم (Gumgum, 1985) فروشویی کنسانتره آپاتیت به منظور استحصال ایتیم توسط اسید سولفوریک و اثر پارامترهای غلظت اسید، زمان انحلال و نسبت جامد به مایع را بررسی کرده و شرایط بهینه‌زا ارائه کرد.

آلی و همکاران (Aly et al., 2013) سرعت واکنش (سینتیک) انحلال آپاتیت توسط اسید کلریدریک رقیق را مطالعه و مشخص کردند، بازدهی فروشویی با افزایش غلظت اسید، نسبت مایع به جامد، دما و کاهش اندازه ابعاد ذرات، افزایش می‌یابد (Gupta and Krishnamurthy, 2005). سلطانی و همکاران (Soltani et al., 2019) فروشویی فسفات کلسیم را از کنسانتره فلور آپاتیت با غلظت اسید فسفریک ۲۵ درصد در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و همزن با دور ۱۲۰۰ rpm و انجام و به بازایی بیش از ۳۹ درصد عناصر نادر خاکی دست پیدا کردند. اوگاتا و همکاران (Ogata et al., 2016) بازایی عناصر نادر خاکی از کنسانتره آپاتیت با حلال اسید سولفوریک ۲ مول بر لیتر را بررسی و به بازایی بیشتر از ۴۰ درصدی دست یافتند. ریشکوف و همکاران (Rychkov et al., 2018) و سایر پژوهشگران به بررسی بازایی عناصر نادر خاکی از یکی از مهم‌ترین منابع این عناصر یعنی دامپ‌های فسفوژنسیوم پرداختند و در این زمینه با انجام آزمایش‌های مختلف، به نتایج موثری دست پیدا کردند (Kilburn and Barry, 2010; Kolyasnikov et al., 2012; Lokshin and Zhang et al., 2015; Tareeva, 2015; Kuzmin et al., 2015; Manis Kumar, 2016; Zhang et al., 2016; Dutrizac, 2016).

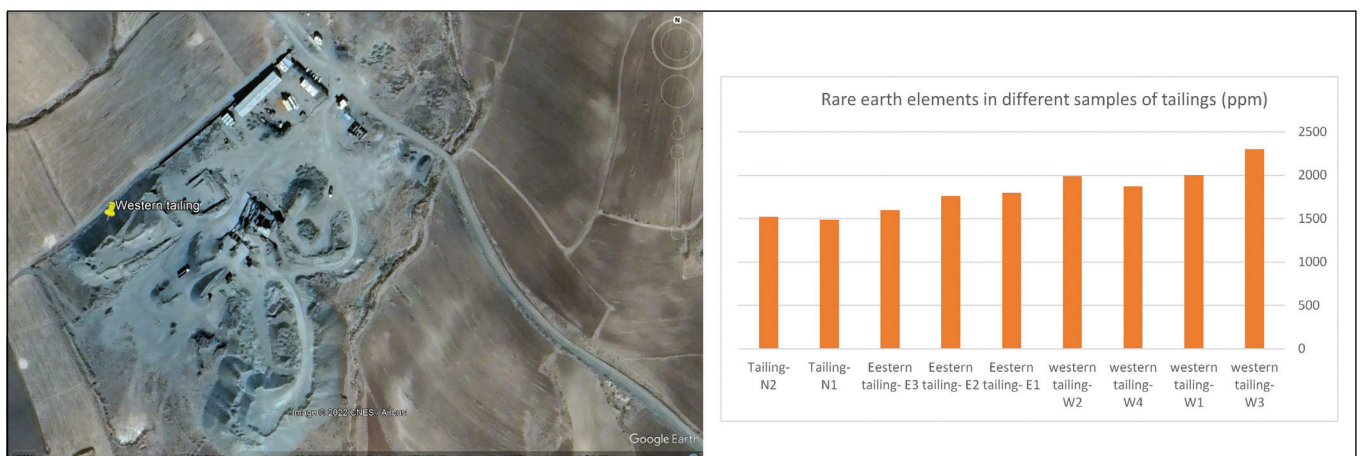
برای بازایی بهتر عناصر نادر خاکی، معمولاً کنسانتره این عناصر پیش از ترکیب با اسید غلیظ تا کمتر از ۱۰۰ میکرون آسیاب و از کوره دوار برای هضم آن استفاده می‌شود. یک تیکنر یا فیلتر می‌تواند برای جدا کردن محلول فروشته (لیچ) از پسماند استفاده شود. تعیین نسبت اسید به کانسک در بازایی تاثیر دارد، در نسبت زیاد، عناصر نادر خاکی بیشتری حل می‌شود و در نسبت کمتر، مجال انحلال انتخابی در محیط فراهم می‌شود. همچنین با افزایش دما به بیش از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد





شکل ۲- نقشه زمین شناسی ناحیه طارم و موقعیت منطقه مورد مطالعه در جنوب خاور زنجان (با تغییرات از امینی و همکاران- 1969). (Ammini et al., 1969).

Figure 2. The geological map of the Tarom area and the location of the studied area in the southeast of Zanjan (modified after Amini et al., 1969).



شکل ۳- محل نمونه باطله‌ها در معدن مروارید زنجان و مقایسه عیار نادر خاکی در آنها بر حسب ppm در نمونه‌های مختلف.

Figure 3. The location of tailings sample in Zanjan Morvarid mine and the comparison of REEs grade in terms of ppm in different samples.

جدول ۱- نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های باطله در معدن مروارید (اکسیدها بر حسب % و بقیه بر حسب ppm).

Table 1. Geochemical analysis of tailing samples in Morvarid mine (Oxides and elements are reported by wt.% and ppm, respectively).

Samples	Morvarid 1					Morvarid 2				
	M1.2	M1.2	M1.3	M1.4	M1.5	M2.1	M2.1	M2.2	M2.3	M2.4
SiO <sub>2</sub>	70.24	70.21	69.27	70.13	69.34	63.31	60.98	61.4	65.08	63.15
TiO <sub>2</sub>	0.57	0.63	0.57	0.6	0.61	1.05	1.06	1	1.04	0.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.02	13.85	14.9	13.53	14.25	15.02	15.5	15.46	15.54	14.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.15	2.6	2.32	2.57	2.3	4.7	4.72	3.71	3.6	5.03
MnO	0.04	0.09	0.02	0.09	0.04	0.09	0.14	0.1	0.11	0.1
MgO	0.62	0.66	0.67	0.78	0.45	2.11	2.19	3.27	1.9	1.83
K <sub>2</sub> O	5.62	5.19	4.88	5.69	5.37	3.05	3.69	3.1	3.86	4.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.11	0.15	0.13	0.14	0.12	0.43	0.35	0.11	0.33
Na <sub>2</sub> O	3.25	3.28	3.52	3.05	3.46	4.23	3.26	4.64	5	3.31
CaO	2.2	2.15	2.6	2.3	2.97	5.24	5.96	5.25	2.65	5
Ba	387.2	497.9	22.8	223.2	250.2	61.0	180.0	318.1	246.3	10.4
Cs	1	1.22	0.99	1.1	0.98	0.99	0.97	1	1.2	1
Ce	721.1	500.2	292.6	389.4	564.2	497.2	535.5	636.5	468.4	353.3
Dy	56.4	48.61	31.39	43.79	37.49	40.38	52.17	34.22	31.1	24.08
Er	20.5	25.63	16.36	23.83	19.81	21.68	28.11	18.42	16.42	13.03
Eu	6.23	9.25	4.81	7.55	6.45	6.37	6.93	5.95	5.02	3.35
Gd	81.94	63.87	37.51	55.69	49.07	52.62	63.3	45.75	38.52	29.97
Ho	10.9	15.57	9.94	14.36	11.78	13.88	17.58	11.14	10.53	8.02
La	321.8	229.1	132.5	174.1	243.3	224.5	228.0	288.5	214.2	156.9
Lu	2.8	3.25	2.42	3.31	2.52	3.07	4	2.28	2.4	1.84
Nb	60.87	74.47	29.11	30.29	10.75	34.11	32.99	29.28	29.64	23.8
Nd	482.19	412.95	214.44	329.07	308.04	322.74	363.7	310.32	227.86	170.2
Pr	123.2	175.74	90.76	136	126.71	135.45	143.65	132.84	95.97	70.97
Rb	32.84	136.77	10	32.56	71.57	13.57	24.66	61.5	50.54	12
Sr	142.8	140.08	46.65	77.18	111.36	51.94	107.5	130.07	145.05	36.69
Sc	23.34	26.1	12.88	31.53	22.52	23.42	24.39	25.99	33.77	12.59
Sm	91.43	85	47.46	71.66	65.57	68.83	82.41	63.45	49.6	38.25
Ta	1.01	1.05	1.0	0.99	1.0	1.0	1.0	1.0	0.99	1.0
Tb	11.53	15.34	9.44	13.64	11.81	12.87	16.13	11.41	9.87	7.6
Th	39	27.86	30.65	25.81	22.48	27.45	39.14	23.86	24.14	21.4
Tm	0.99	1.2	0.9	1.19	0.9	1.12	1.48	0.9	0.9	0.9
Y	288	283.3	186.9	254.8	207.3	241.5	305.5	184.8	171.5	141.3
Yb	14.84	13.18	9.25	12.63	10.21	12.0	15.39	9.8	9.0	6.98
LOI	1.14	1.35	1.25	1.13	1.17	1.35	1.95	173	1.21	1.28
Sum	100.01	100.78	100.15	100	100.1	100.27	99.88	100.01	100	100.18

جدول ۳- سطوح زیاد و کم پارامترهای مورد بررسی در بهینه‌سازی آزمایشات.

Table 3. The minimum and maximum levels of the investigated parameters in the optimization of experiments.

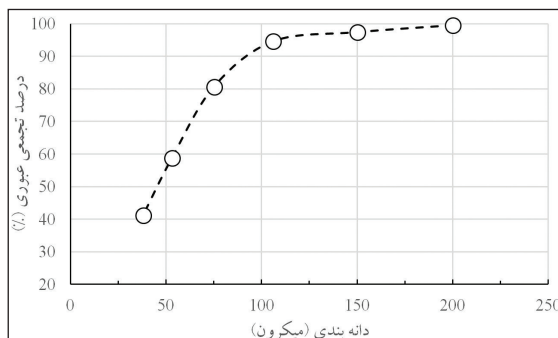
maximum	minimum	unite	parameter
90	25	C°	temperature
40	20	(%)	V. % of acid
120	50	minutes	Time

جدول ۲- درجه آزادی آپاتیت و مگنتیت-هماتیت در فراکسیون‌های ابعادی مختلف.

Table 2. Degree of liberation of apatite and magnetite-hematite in different dimensional fractions.

magnetite-hematite (%)	apatite (%)	dimensional fractions (μ)
56	55	150-300
72	75	75-150
85	82	-75





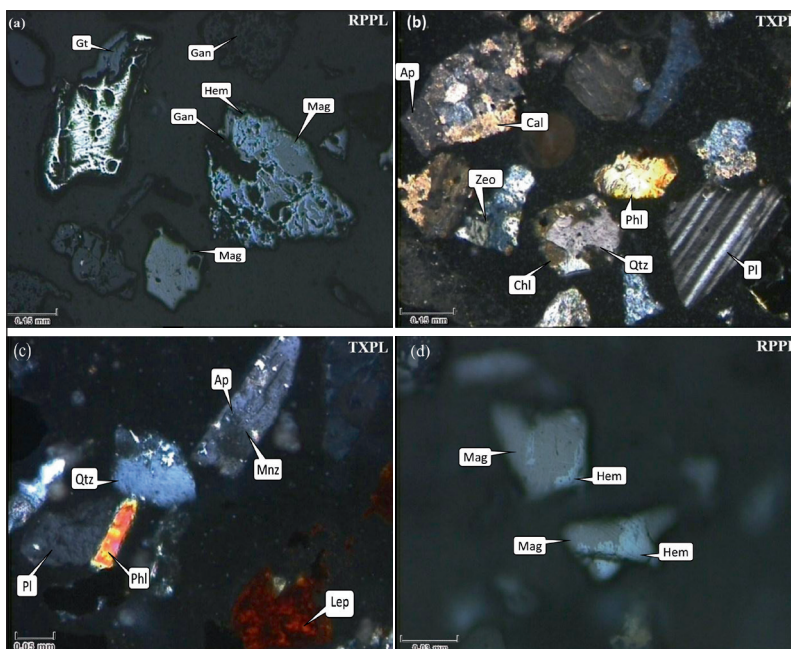
شکل ۴- نمودار دانه‌بندی محصول خروجی آسیاب میله‌ای.

Figure 4. The granulation chart of the output product of Rod mill.

در انتخاب فرایند فرآوری نقش اساسی دارد. بر اساس بررسی‌ها و مطالعات کانی شناسی، پلاژیوکلاز با فراوانی ۳۰ تا ۳۵ درصد به همراه کوارتز و آپاتیت (۱۰ تا ۱۵ درصد) و فلوگوپیت (۳ تا ۷ درصد)، کانی‌های غیرفلزی اصلی نمونه هستند. کانی‌های کلریت (۲ تا ۴ درصد)، زئولیت (۲ تا ۴ درصد) و کلسیت (حدود ۲ درصد) نیز در نمونه مشاهده شده‌اند. مگنتیت کانی فلزی اصلی نمونه بین ۳۰ تا ۴۰ درصد فراوانی دارد. هماتیت، گوتیت و لپیدوکروسیت با فراوانی ۲ تا ۴ درصد و به صورت ثانویه و در اثر دگرسانی مگنتیت و پیریت تشکیل شده‌اند. پیریت (حدود ۲ درصد)، کولیت و اسفالریت (کمتر از ۱ درصد) فراوانی دارند. مونازیت به مقدار اندک و به صورت ادخال‌های ریز در کوارتز و آپاتیت دیده شده است (شکل‌های ۵، ۶ و ۷).

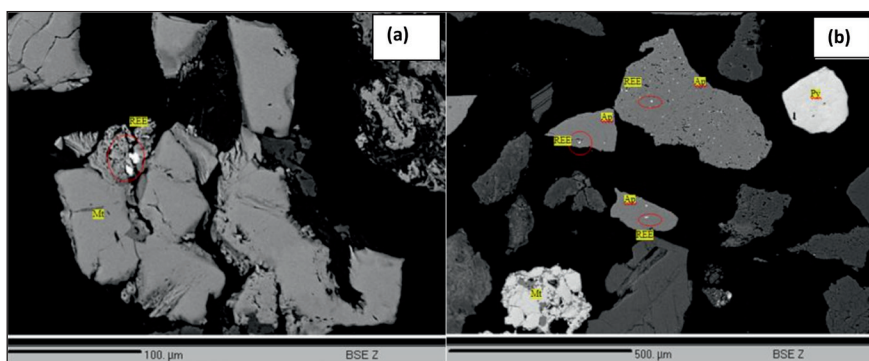
۲-۲- مطالعات کانی‌شناسی میکروسکوپی، SEM، XRD، EPMA و

مطالعات کانی شناسی، XRD و درجه آزادی نمونه‌های فراکسیون‌بندی شده با ابعاد (۱۵۰+۳۰۰)، (۷۵+۱۵۰) و (-۷۵) میکرون انجام و مقاطع نازک و صیقلی توسط میکروسکوپ نوری پلاریزان ZEISS مدل Axioplan 2 با نور انعکاسی و عبوری بررسی شد. مطالعات SEM و EPMA به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی و الکترون میکروپروپ آنالیزور بر روی مقاطع تهیه شده در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام و مشخص شد، کانی‌های اصلی نمونه آلپیت، کوارتز، مگنتیت و آپاتیت هستند. زئولیت، کلریت، فلوگوپیت و پیریت کانی‌های فرعی نمونه را تشکیل می‌دهند، توجه به همراهی این کانی‌ها و فراوانی آن‌ها نسبت به هم



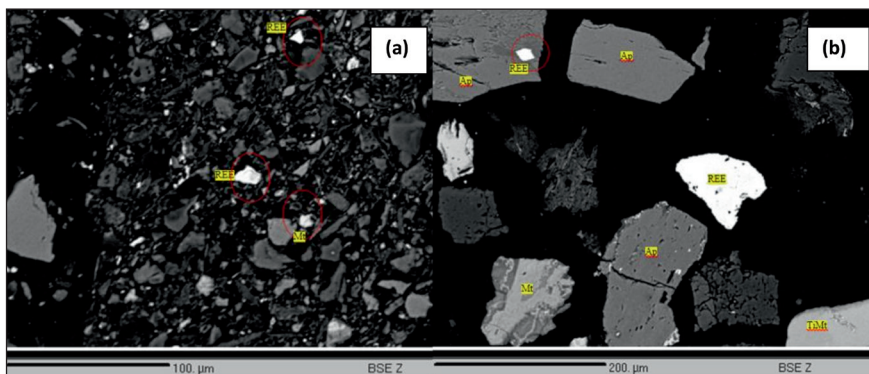
شکل ۵- a) مگنتیت و هماتیت به صورت درگیر با باطله، جانشینی پیریت توسط گوتیت (۱۵۰+۳۰۰-). b) پلاژیوکلاز، کوارتز، آپاتیت، کلسیت، زئولیت، فلوگوپیت و کلریت (۱۵۰+۳۰۰-). c) کوارتز، پلاژیوکلاز، فلوگوپیت، لپیدوکروسیت و ادخال مونازیت در آپاتیت (۷۵+۱۵۰-). d) مگنتیت-هماتیت آزاد در نمونه (۷۵-).

Figure 5-a) Magnetite and hematite mixed with tailings, replacing pyrite by goethite (-300+150 microns); b) plagioclase, quartz, apatite, calcite, zeolite, phlogopite and chlorite (150+300 μ); c) Quartz, plagioclase, phlogopite, lepidocrocite and inclusion of monazite in apatite (-150+75 μ); d) magnetite-hematite free in the sample (-75 μ).



شکل ۶- (a) تصویر EPMA در بازه ابعادی (۳۰۰-۱۵۰+) میکرون (عناصر نادر خاکی درون آپاتیت)، (b) تصویر EPMA در بازه ابعادی (۳۰۰-۱۵۰+) میکرون (عناصر نادر خاکی درون مگنتیت).

Figure 6. Petrography of samples at different scales (BSE images); a) REEs in apatite in dimensional range (+150-300) microns; b) REEs within magnetite in dimensional range (+150-300) microns. Mt = magnetite; Ap=apatite; Py=pyrite; REE=rare earth element.



شکل ۷- (a) تصویر EPMA در بازه ابعادی (۱۵۰-۷۵ μ+) (عناصر نادر خاکی درون آپاتیت)؛ (b) تصویر EPMA در بازه ابعادی (۷۵ μ-) (عناصر نادر خاکی به صورت آزاد).

Figure 7. Petrography of samples at different scales (BSE images), a) REEs within the apatite in dimensional range (+75-150 μ), b) Free REEs in dimensional range (-75 μ) Mt = magnetite; Ap=apatite; REE=rare earth element, Ti-Mt=Titanomagnetite.

جدایش بخش مغناطیسی و آپاتیت برای تعیین میزان عناصر نادر خاکی در هر بخش انجام و برای حذف بخش مغناطیسی از دستگاه‌های مغناطیسی شدت بالا و شدت پایین و برای جدایش آپاتیت، روش فلوتاسیون قابل استفاده است. با توجه به مطالعات SEM و EPMA عناصر نادر خاکی بیشتر در آپاتیت‌ها و در مواردی نیز در مگنتیت‌ها موجود می‌باشند. با توجه به جدول ۲ درجه آزادی برای آپاتیت و مگنتیت ۷۵μ است. مطابق نتایج مطالعات کانی‌شناسی، نمونه باطله، از کانی‌های مختلف با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت تشکیل شده است. این نتایج، مسیر خالص سازی اولیه نمونه را تسهیل می‌نماید. به عنوان مثال، با جدایش مغناطیسی می‌توان مگنتیت و یا با روش فلوتاسیون می‌توان کوارتز، کلریت و ... را از نمونه جدا نمود. افزون بر این، مطالعات کانی‌شناسی نشان داد که کانی مونازیت در آپاتیت و کوارتز نیز حضور دارد، از این رو، به هنگام جدایش کوارتز به عنوان ناخالصی از نمونه باید به این نکته نیز توجه داشت که حذف عناصر نادر خاکی از این طریق قابل توجه نباشد.

کانی‌های حاوی عناصر کمیاب با چگالی (دانسته) بالایی که دارند نسبت به کانی‌های دربرگیرنده از درخشش بیشتری برخوردارند و در شکل‌های ۶ و ۷ با علامت اختصاری RRE مشخص شده‌اند. با توجه به نتایج، کانی‌های اصلی دربرگیرنده عناصر کمیاب به ترتیب اهمیت، آپاتیت، مگنتیت و کوارتز هستند که در هر سه کانی، کانی‌های عناصر کمیاب در اندازه‌های مختلف و به صورت مستقل قابل مشاهده هستند. اندازه این کانی‌ها بسیار متغیر و از چند میکرون (۵ میکرون) تا بیش از ۱۰۰ میکرون نیز وجود دارند. بر اساس آنالیزهای به دست آمده از SEM، مطالعات کانی‌شناسی و EPMA، مشاهده می‌شود که عناصر نادر خاکی در درون آپاتیت‌ها و در مواردی به صورت درگیر با مگنتیت قرار دارد.

باطله سنگ آهن آپاتیتی معدن مروارید شامل کانی‌های مگنتیت، آپاتیت، مونازیت، هماتیت و کوارتز، حاوی عناصر نادر خاکی هستند. بر اساس نتایج مطالعات درجه آزادی (جدول ۲)، فراکسیون ابعادی مناسب جهت آزادسازی آپاتیت، ابعاد کمتر از ۷۵μ می‌باشد. با توجه به نوع کانی‌ها، آزمایشات پیش‌فراوری به منظور

**۳-۲- روشی اسیدی**

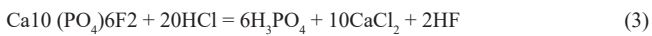
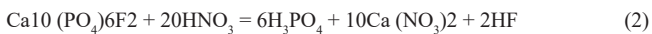
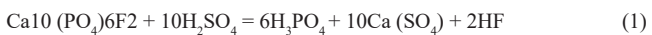
از اسیدنیتریک با خلوص ۶۵٪ و اسید کلریدریک با خلوص ۳۷٪ و اسید سولفوریک با خلوص ۹۵٪ ساخت شرکت MERCK، به عنوان حلال در آزمایش‌های روشی استفاده شد. آزمایش‌های روشی با درصد جامد ۲۰٪، فشار اتمسفر، pH کمتر از ۱، تحت شرایط متفاوت پارمترهای دما، زمان و غلظت اسید (مقادیر مطابق با خروجی بخش طراحی آزمایش‌ها)، انجام شد. پس از اتمام آزمایش‌ها، پالپ به دست آمده فیلتر و برای آنالیز شیمیایی آماده شد. آزمایش پخت اسیدی در حضور اسید سولفوریک، دمای ۲۰۰-۲۲۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت اسید به جامد ۱:۱، دانه‌بندی d80 معادل ۷۵µm و فشار اتمسفر، انجام و سپس با نسبت آب به کنسانتره برابر با ۴، محصول فروشسته و محلول به دست آمده فیلتر و تجزیه شد.

**۴-۲- طراحی آزمایشات و بهینه‌سازی**

طراحی آزمایشات روشی به روش فاکتوریل با استفاده از نرم افزار Design Expert 7.0 انجام و متغیرهای غلظت اسید، دما و زمان روشی در دو سطح مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). در طراحی بازیابی مجموع عناصر نادر خاکی به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد و بر اساس آن تعداد ۸ آزمایش توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش پیشنهاد و اجرا شد.

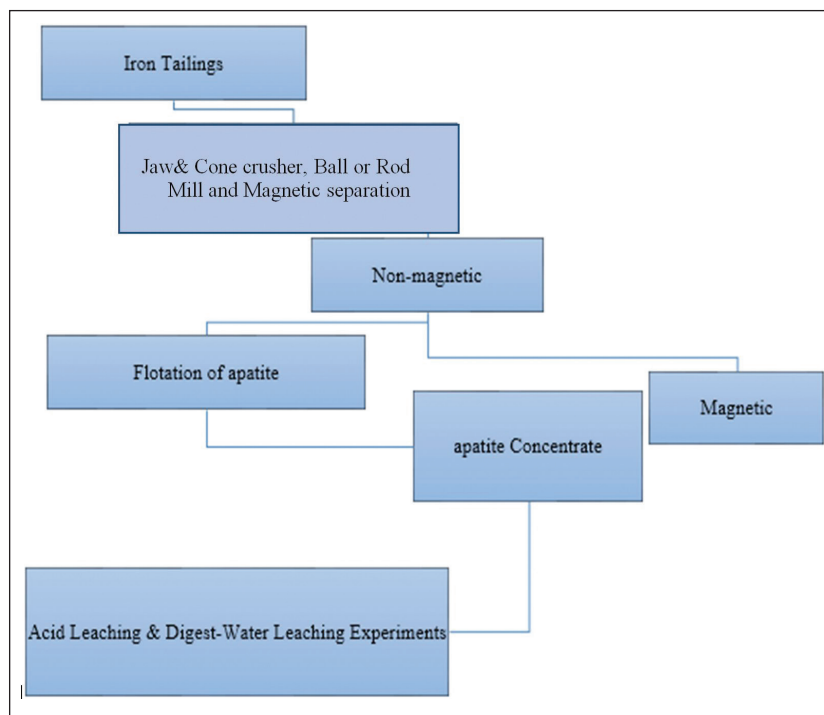
در آزمایش هضم اسیدی معمولاً نسبت جرمی اسید به کنسانتره بین ۱:۱ و ۲:۱ و بستگی به عیار کنسانتره عناصر نادر خاکی و باطله (گانگ) موجود در کنسانتره دارد. در حالتی که عیار کنسانتره زیاد باشد، مصرف اسید کمتر می‌شود. واکنش اسید سولفوریک و عناصر نادر خاکی در سنگ‌های فسفات مطابق روابط ۳-۱ است (Kanazawa and Kamitani, 2006). در ارتباط با اسید سولفوریک، پس از انحلال

آپاتیت، عمده عناصر نادر خاکی در گچ تولید شده متمرکز می‌شوند. برای سایر اسیدها نیز واکنش‌های ۲ و ۳ نشان دهنده محصولات هستند.



میزان اسید مورد نیاز در فرایند به فراوانی کانی‌های آهن‌دار و کربناته بستگی دارد و با افزایش آن‌ها، مصرف اسید افزایش می‌یابد. مصرف اسید تحت تاثیر زمان و دما آزمایش نیز قرار می‌گیرد، دمای هضم زیاد و زمان کوتاه‌تر می‌تواند سبب کاهش مصرف اسید استفاده شود، در حالی که بازدهی تجزیه ثابت می‌ماند. رنگ سفید یا مایل به سرخ نمونه هضم شده یکی از نشانه‌های هضم در دما زیاد و رنگ سبز تیره بیانگر هضم در دما کم است. اغلب هضم بین دمای ۱۸۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و برای مدت زمان ۲ تا ۴ ساعت موثر واقع می‌شود (Jorjani et al., 2011).

در شکل ۸، فرایند کلی روشی برای عناصر نادر خاکی نشان داده شده است. در این فرایند، باطله حاصل از فرآوری و جدایش مغناطیسی (بخش غیر مغناطیسی)، ابتدا توسط سنگ‌شکن‌های فکی، مخروطی و سپس توسط آسیا خرد و با جداکننده مغناطیسی خشک شدت کم به دو بخش مغناطیسی و غیرمغناطیسی تقسیم می‌شود. بخش غیرمغناطیسی که حاوی آپاتیت و مونازیت دارای عناصر نادر خاکی است، جهت کاهش ناخالصی‌های همراه، با روش فلوتاسیون پری‌عیارسازی می‌شود. در این مرحله، هدف شناورسازی آپاتیت و حذف ناخالصی‌هایی مانند کلسیت، مگنتیت باقی‌مانده و کوارتز می‌باشد. در ادامه، کنسانتره آپاتیت تولید شده، با هدف انحلال عناصر نادر خاکی و ورود آن‌ها به داخل محلول، با اسیدهای مختلف، فروشسته می‌شود.



شکل ۸- نمودار آماده‌سازی کنسانتره آپاتیت برای آزمایش‌های اسیدشویی و هضم اسیدی (Kanazawa and Kamitani, 2006).

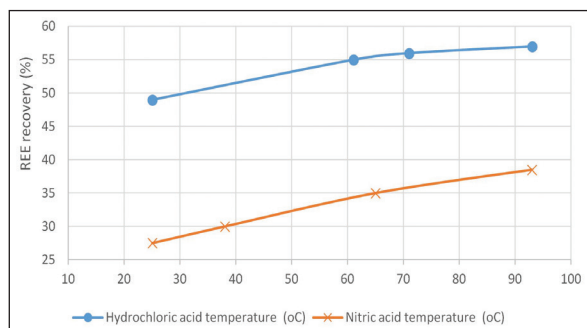
Figure 8. Flowsheet of the Apatite Concentrate Preparation for Acid Leaching and Digestion-Water Leaching Experiments (Kanazawa and Kamitani, 2006).

۳- بحث

۳-۱- آزمایش‌های فروشویی

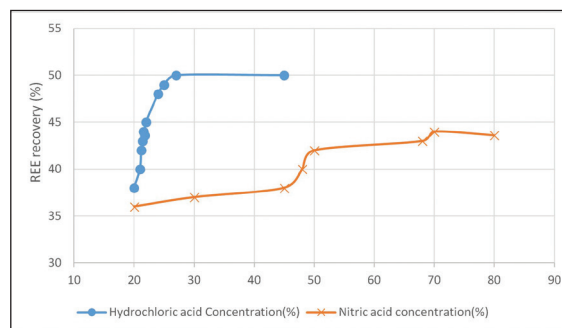
مزامم مانند اسیدهای کربنیک و فلوئوریدریک به صورت گاز در طی فرایند پخت اسیدی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. بر اساس پژوهش‌های انجام شده بر روی فروشویی کانی مونازیت، با افزایش زمان فروشویی، غلظت این عناصر در محلول حاصل از فروشویی افزایش می‌یابد. افزایش انحلال عناصر نادر خاکی ناشی از ماهیت مقاوم کانه‌های عناصر نادر خاکی (مونازیت، باستانزیت و آپاتیت و ...) می‌باشد (Jorjani et al., 2011; Manis Kumar, 2016). بر اساس نمودار شکل ۱۱، با افزایش زمان فروشویی بازایی این عناصر افزایش می‌یابد. آزمایشات فروشویی بر روی نمونه اولیه با استفاده از اسید نیتریک، کلریدریک و سولفوریک در شرایط مشابه انجام گردید و با توجه به این که اسید سولفوریک بازایی مناسبی در شرایط یکسان با دو اسید نیتریک و کلریدریک نداشت، در نتیجه فروشویی با این اسید به صورت پخت اسیدی نیز انجام شد.

نمونه حاوی عناصر نادر خاکی در محلول اسیدی فروشته و به صورت یون وارد محلول می‌شوند. با توجه نمودار شکل ۹، با افزایش غلظت اسید بازایی عناصر نادر خاکی بیشتر می‌شود. اسید کلریدریک در غلظت ۳۰٪ حجمی، و اسید نیتریک در غلظت ۶۰٪ حجمی به بیشترین مقدار بازایی می‌رسند. شایان یادآوری است پس از نقطه اوج بازایی، با افزایش غلظت اسید، مقدار بازایی ثابت مانده است. سرعت واکنش به اندازه دما و نوع کانی نیز بستگی دارد، با توجه به آزمایشات انجام شده (نمودار شکل ۱۰) با افزایش درجه حرارت بازایی عناصر نادر خاکی افزایش می‌یابد. تاثیر درجه حرارت در فرآوری این کانی‌ها از این جهت که آن‌ها جزو کانی‌های مقاوم به‌شمار می‌روند و برای فروشویی و انحلال نیاز به حرارت زیاد دارند، دارای اهمیت است. افزایش درجه حرارت سبب خارج شدن برخی از ترکیبات و عناصر



شکل ۱۰- نمودار اثر دمای فروشویی بر بازایی عناصر نادر خاکی نمونه آهن آپاتیت معدن مروارید در حضور اسید نیتریک و اسید کلریدریک.

Figure 10. Diagram of the effect of leaching temperature on the recovery of rare earth elements in the Morvarid mine iron apatite sample in the presence of nitric acid and hydrochloric acid.



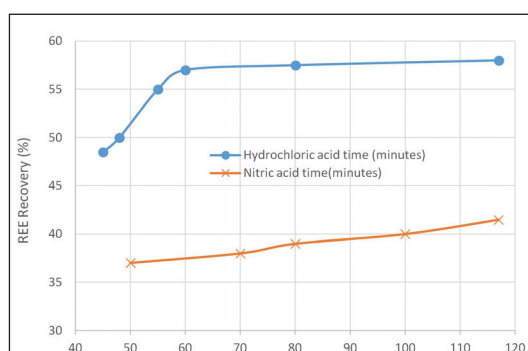
شکل ۹- نمودار اثر غلظت اسیدهای نیتریک و کلریدریک در فروشویی بر بازایی عناصر نادر خاکی در دما و زمان ثابت.

Figure 9. Diagram of the effect of Nitric and Hydrochloric acids concentration in leaching on the recovery of RRE at constant temperature and time.

۳-۲- هضم با اسید سولفوریک

با توجه به اینکه در هضم اسیدی- فروشویی آبی با افزایش دما، سرعت تجزیه و در نهایت درصد بازایی عنصر هدف افزایش می‌یابد، نمونه خوراک مورد آزمایش با استفاده از اسید سولفوریک غلیظ در دمای ۲۰۰ تا ۲۲۰ درجه با نسبت اسید به جامد ۱:۱ در دانه بندی ۷۵µm پخت و با نسبت آب/ کنسانتره برابر ۴ فروشته شد. متغیرهای غلظت اسید، دما و زمان فروشویی در دو سطح بررسی و مقادیر سطوح کم و زیاد این پارامترها مطابق جدول‌های ۴ و ۵ تعیین و در آزمایش‌ها مبنای کار قرار گرفت. تعداد ۸ آزمایش توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش پیشنهاد شد و پس از انجام آزمایش‌های هضم اسیدی و فیلتراسیون پالپ، بازایی مجموع چهار عنصر نادر خاکی (Ce, La, Nd, Y) به عنوان پاسخ محاسبه و بازایی ۶۱/۲۱٪ عناصر نادر خاکی در خوراک حاصل شد. آنالیز شیمیایی محصول به دست آمده مطابق جدول ۶ می‌باشد.

با توجه به جدول ۶، سه پارامتر دما، زمان و غلظت اسید سولفوریک، مهم‌ترین عامل در بازایی عناصر نادر خاکی می‌باشد. برای اعتبارسنجی مدل، از منحنی مقادیر پیش‌بینی شده نسبت به مقادیر واقعی استفاده می‌شود. در نمودار شکل ۱۲ تفاوت بین نتایج پیش‌بینی شده برای هضم اسیدی توسط نرم‌افزار و نتایج آزمایشگاهی، منطبق برخط نرمال می‌باشد، بنابراین می‌توان ادعا کرد که مدل پیشنهادی دارای اعتبار است.



شکل ۱۱- نمودار اثر زمان فروشویی بر بازایی عناصر نادر خاکی نمونه آهن آپاتیت معدن مروارید زنجان در حضور اسید نیتریک و اسید کلریدریک.

Figure 11. Diagram of the effect of leaching time on the recovery of RRE in the iron apatite sample of Zanjan Morvarid mine in the presence of nitric acid and hydrochloric acid.

جدول ۵- آزمایشات طراحی شده به روش فاکتوریل با استفاده از نرم افزار DX7 برای هضم اسیدی با اسید سولفوریک.

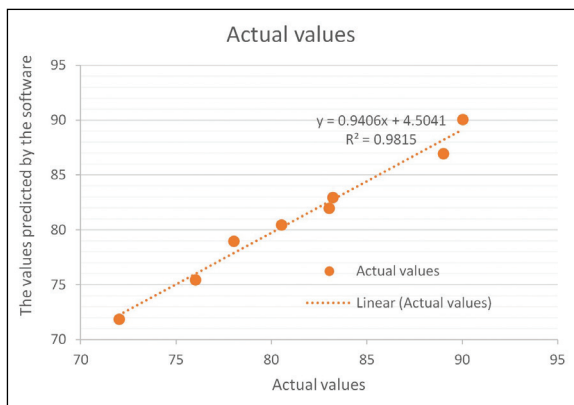
Table 5. Experiments designed by factorial method using DX7 software for acidic digestion with sulfuric acid.

Test number	Factor1: A Temperature (°C)	Factor2: B Acid concentration(%)	Factor3: C Time (minutes)	REE recovery (Ce,La,Nd,y) %
1	200	50	60	76.80
2	200	50	180	78.95
3	200	75	60	77.24
4	200	75	180	78.42
5	350	50	60	79.89
6	350	50	180	84.44
7	350	75	60	79.94
8	350	75	180	85.69

جدول ۴- پارامترهای مورد بررسی و سطوح کمینه و بیشینه در هضم اسیدی.

Table 4. Parameters investigated and minimum and maximum levels in acid digestion.

parameter	unite	minimum	maximum
temperature	C°	200	350
V. % of acid	(%)	50	75
Time	minutes	60	180



شکل ۱۲- اعتبارسنجی مدل با مقایسه مقادیر پیش بینی شده و واقعی آزمایش هضم اسیدی با اسید سولفوریک.

Figure 12. Validation of the model by comparing the predicted and actual values of acid digestion experiment with sulfuric acid.

جدول ۶- تجزیه شیمیایی محصول هضم با اسید سولفوریک.

Table 6. Chemical analysis of the digestion product with sulfuric acid.

Test number	Ce	La	Nd	Y	sum	R
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(%)
1	105.0	49.5	61.2	31.9	247.6	76.87
2	111.3	50.0	60.0	33.0	254.3	78.95
3	111.0	49.0	52.8	36.0	248.8	77.25
4	109.0	49.6	55.0	39.0	252.6	78.43
5	106.2	50.5	69.8	30.8	257.3	79.89
6	112.0	55.0	68.0	37.0	272.0	84.45
7	110.3	56.0	55.2	36.0	257.5	79.95
8	116.0	55.0	66.0	39.0	276.0	85.69

شکل های ۱۳ و ۱۴ تغییرات بازیابی عناصر نادر خاکی با تغییر سه پارامتر دما،

زمان و غلظت اسید را نشان می دهند. بر اساس این نمودارها، مشخص می شود که

با افزایش هریک از این سه پارامتر، بازیابی عناصر نادر خاکی افزایش می یابد. با

توجه به نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای هضم با اسید سولفوریک، دما، زمان

و غلظت اسید مهم ترین عامل در بازیابی عناصر نادر خاکی بوده و در این حالت،

بیشترین بازیابی به دست آمده ۹۰/۱٪ می باشد. حالت بهینه پارامترها در هضم اسیدی

با اسید سولفوریک توسط نرم افزار DX7، دمای ۲۲۳/۸ درجه سانتی گراد، زمان

۱۳۹/۳۷ دقیقه، و غلظت اسید ۶۶/۲۱٪ است. مدل پیشنهادی به روش 2FI توسط

نرم افزار DX7 برای اسید سولفوریک به شرح زیر است:

زمان و غلظت اسید را نشان می دهند. بر اساس این نمودارها، مشخص می شود که

با افزایش هریک از این سه پارامتر، بازیابی عناصر نادر خاکی افزایش می یابد. با

توجه به نتایج حاصل از بهینه سازی پارامترهای هضم با اسید سولفوریک، دما، زمان

و غلظت اسید مهم ترین عامل در بازیابی عناصر نادر خاکی بوده و در این حالت،

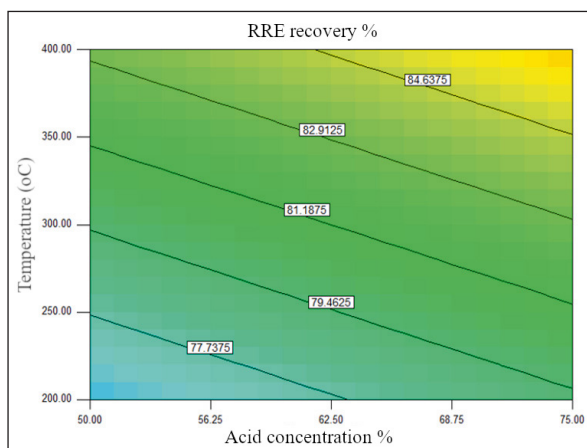
بیشترین بازیابی به دست آمده ۹۰/۱٪ می باشد. حالت بهینه پارامترها در هضم اسیدی

با اسید سولفوریک توسط نرم افزار DX7، دمای ۲۲۳/۸ درجه سانتی گراد، زمان

۱۳۹/۳۷ دقیقه، و غلظت اسید ۶۶/۲۱٪ است. مدل پیشنهادی به روش 2FI توسط

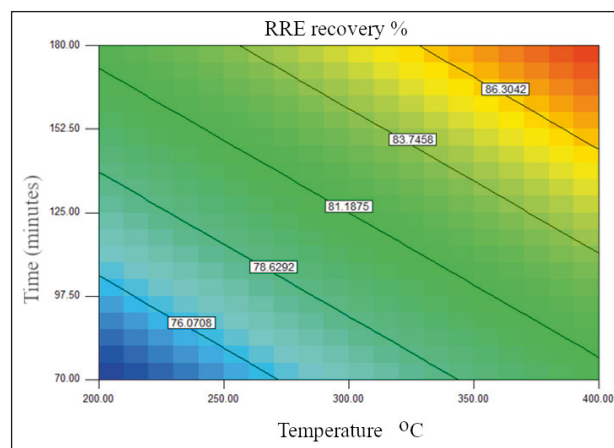
نرم افزار DX7 برای اسید سولفوریک به شرح زیر است:





شکل ۱۴- تغییرات بازیابی عناصر نادر خاکی با تغییر غلظت اسید و دما در هضم با اسید سولفوریک.

Figure 14. Changes in recovery of RRE with changes in acid concentration and temperature in digestion with sulfuric acid.



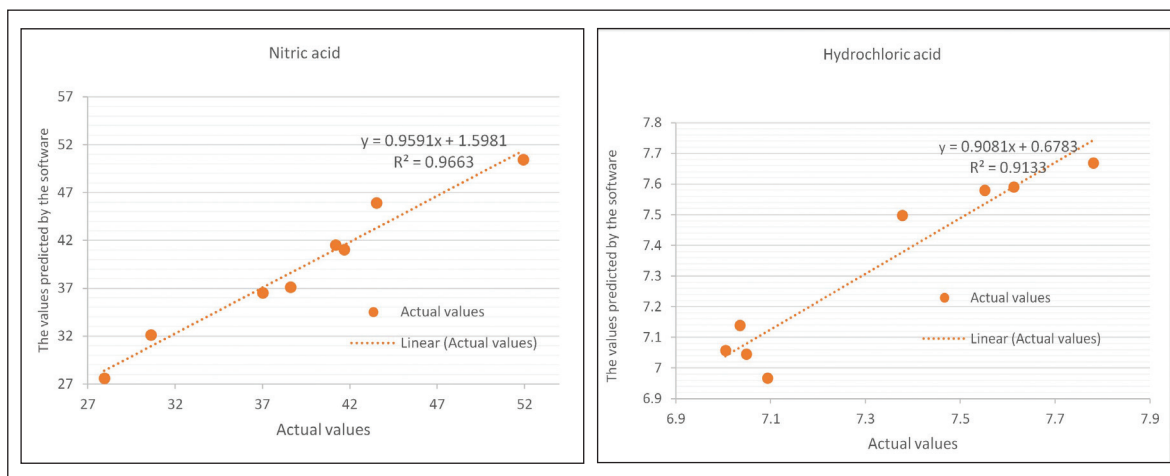
شکل ۱۳- تغییرات بازیابی عناصر نادر خاکی با تغییر دما و زمان در هضم با اسید سولفوریک.

Figure 13. Changes in the recovery of RRE with changes in temperature and time in digestion with sulfuric acid.

جدول ۷- آزمایشات طراحی شده فروشویی به روش فاکتوریل با استفاده از نرم افزار DX7.

Table 7. Designed tests of leaching by factorial method using DX7 software.

Test number	Factor1: A Temperature (°C)	Factor2: B Acid concentration (%)	Factor3: C Time (minutes)	REE recovery (%) (hydrochloric acid)	REE recovery (%) (Nitrite acid)
1	25	20	50	49.17	27.90
2	90	20	50	57.10	38.62
3	25	40	50	50.41	37.01
4	90	40	50	60.61	43.53
5	25	20	120	49.79	30.52
6	90	20	120	58.04	41.15
7	25	40	120	49.59	41.67
8	90	40	120	54.51	51.90

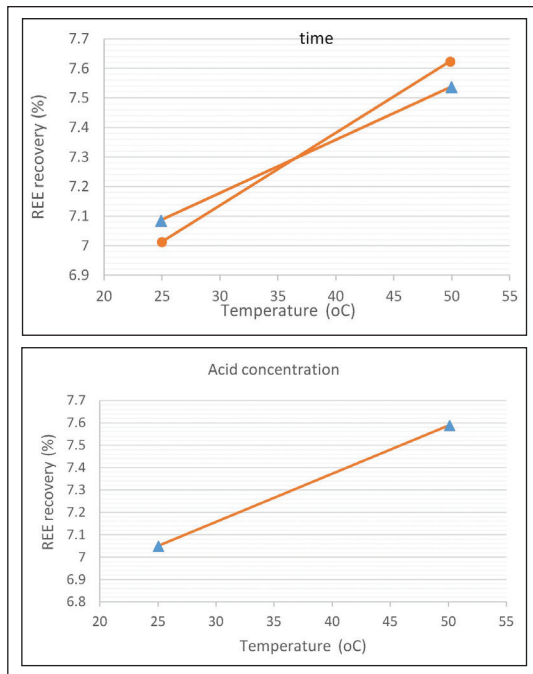


شکل ۱۵- مقایسه مقادیر بازیابی عناصر نادر خاکی به دست آمده از آزمایشات واقعی و پیش بینی شده توسط نرم افزار DX7.

Figure 15. Comparison of recovery values of rare earth elements obtained from real tests and predicted by DX7 software.

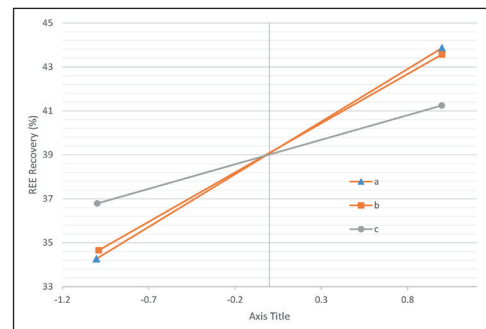
با توجه به نمودار شکل ۱۵ تفاوت بین نتایج پیش‌بینی شده برای دو اسید نیتریک و کلریدریک توسط نرم‌افزار و نتایج آزمایشگاهی، منطبق بر خط نرمال بوده، بنابراین می‌توان ادعا کرد که مدل پیشنهادی دارای اعتبار است.

در فروشویی با اسید نیتریک موثرترین پارامتر دما می‌باشد که با افزایش آن مقدار بازیابی عناصر نادر خاکی بیشتر می‌شود و پارامترهای دیگر تاثیر کمتری دارند. همچنین در سطح زیاد و کم غلظت اسید با افزایش دما بازیابی عناصر نادر بیشتر می‌شود که بیانگر تاثیر مستقل دما بر بازیابی عناصر نادر می‌باشد (شکل ۱۶). در فروشویی با اسید کلریدریک نیز هر سه پارامتر دما، زمان و غلظت اسید موثر بوده و با افزایش آن‌ها مقدار بازیابی عناصر نادر خاکی بیشتر می‌شود (شکل ۱۷).



شکل ۱۷- تغییرات بازیابی عناصر نادر خاکی با افزایش دما در سطوح مختلف زمان و غلظت اسید کلریدریک.

Figure 17. Changes in recovery of rare earth elements with increasing temperature at different levels of time and concentration of hydrochloric acid.



شکل ۱۶- تغییرات بازیابی عناصر نادر خاکی با تغییرات سه پارامتر دما (a)، غلظت اسید (b) و زمان (c) در فروشویی با اسید نیتریک.

Figure 16. Changes in the recovery of rare earth elements with changes in three parameters: temperature (a), acid concentration (b) and time (c) in leaching with nitric acid.

نتایج به دست آمده از آزمایشات فروشویی نمونه آهن-آپاتیت این معدن با اسید کلریدریک فرایند بهینه انتخابی توسط نرم‌افزار DX7 استخراج عناصر نادر خاکی در دمای ۷۲/۶ درجه سلسیوس، غلظت اسید ۳۶/۲۱٪ و زمان ۵۶/۲۸ دقیقه در این شرایط بیشترین بازیابی مجموع عناصر نادر خاکی برابر با ۶۰/۵۷٪ حاصل می‌شود. در فروشویی نمونه آهن-آپاتیت با اسید نیتریک در دمای ۶۱/۵ درجه سلسیوس، غلظت اسید کلریدریک ۴۰٪ و زمان ۷۳ دقیقه که در این شرایط بیشترین بازیابی مجموع عناصر نادر خاکی برابر با ۵۱/۹ درصد حاصل می‌شود. بیشترین بازیابی حاصل از هضم اسیدی با اسید سولفوریک در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس و زمان ۱۲۰ دقیقه و فروشویی آبی برابر با ۶۱/۲۱٪ حاصل شد.

#### سیاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب و سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران که در انجام این پژوهش ما را یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر نوع حلال بر فرایند فروشویی عناصر نادر خاکی از نمونه‌های باطله آهن-آپاتیتی معدن مروارید زنجان مورد بررسی قرار گرفت. این باطله‌ها حاوی عناصر نادر خاکی مانند Ce, La, Nd همراه کانی مونازیت هستند که بیشتر کانی‌های آن مگنتیت، آپاتیت، همانیت، کوارتز و فلدسپار می‌باشند. کانی‌های اصلی (با فراوانی بیش از ۱۰ درصد) شامل پلاژیوکلاز، مگنتیت، کوارتز و آپاتیت و کانی‌های فرعی (فراوانی ۱۰-۲ درصد) شامل فلوگوپیت، زئولیت، کلریت، کلسیت، همانیت و پیریت و کانی‌های جزئی (کمتر از ۲ درصد) شامل کالکوپیریت، کوولیت، اسفالریت، لپیدوکروسیت، گوتیت و مونازیت هستند. دو کانی اصلی در برگیرنده عناصر نادر خاکی، به ترتیب اهمیت آپاتیت و مگنتیت هستند. اندازه کانی‌های عناصر نادر خاکی متغیر و به ۵ تا بیش از ۱۰۰ میکرون می‌رسد، بر اساس مطالعات میکروسکوپی درجه آزادی، فراکسیون ابعادی مناسب برای آزادسازی آپاتیت بازه ابعادی کمتر از ۷۵ میکرون است. با توجه به مطالعات SEM و EPMA بر روی مقاطع تهیه شده در سه بازه ابعادی (۳۰۰-۱۵۰+، ۱۵۰-۷۵+) و (۷۵-۰) میکرون، عناصر نادر خاکی در درون آپاتیت‌ها و به صورت درگیر با مگنتیت قرار دارند.

## کتابنگاری

- رحمانی، ش. و مختاری، ع. ا.، ۱۳۸۲، گزارش پروژه اکتشاف عناصر کمیاب خاکی، سازمان زمین شناسی و اکتشافات مواد معدنی ایران.
- سمیعی بیرق، ع.، مشکینی، م.، برزین، ع.، ۱۳۹۴، عناصر نادر خاکی (کلیات، استحصال و بازار)، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی امیرکبیر، تهران، ص ۱۶۸ - ۱.
- شفائی، س. ض.، ۱۳۷۷، روش‌های فرآوری کانسنگ‌های حاوی عناصر خاکی کمیاب، دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران.
- عابدینی، م.، ۱۳۶۳، مبانی شیمی معدنی، مرکز نشر دانشگاهی - تهران، چاپ اول.
- محمدی زاده، م.، کوهساری، ا. ح.، ۱۳۹۴، مطالعه منابع عناصر نادر خاکی با هدف امکان‌سنجی استخراج این عناصر در ایران، دومین همایش ملی زمین شناسی و اکتشاف منابع.

## References

- Abedini, M., 1984. *Basics of Mineral Chemistry*, Academic Publishing Center-Tehran, first edition, Iran (In Persian).
- Adib, A., Nabilou, M., and Afzal, P., 2021. Relationship between Fe-Cu-REEs mineralization and magnetic basement faults using multifractal modeling in Tarom region, NW Iran, Episodes, doi.org/10.18814/epiiugs / 2021/021017.
- Allen, M. B., Ghassemi, M. R., Shahrabi, M., Qorashi, M., 2003. Accommodation of late Cenozoic oblique shortening in the Alborz range, northern Iran. *Journal of Structural Geology*, 25, 659- 672.
- Aly, H.F., Ali, M.M., Taha, M.H., Authorityi, A.E., and Maddi, E., 2013. Dissolution Kinetics of Western Deseret Phosphate Rocks, Abu Tartur with Hydrochloric Acid, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, vol. 46, no. 5, pp. 1-16.
- Amini, B., Amini-Chehragh, M., Hirayama, K., and Stocklin, J., 1969. Geological map of Tarom, Geological Survey of Iran, Tehran.
- Berberian, F., Muir, I.D., Pankhurst, R.J., and Berberian. M., 1982. Late Cretaceous and early Miocene Andean type plutonic activity in northern Makran and Central Iran. – *Journal of Geological Society*, 139, pp. 605-614.
- Berberian, M., and King, G. C. P., 1981. Towards a paleogeography and tectonic evolution of Iran. *Canadian Journal of Earth Sciences* 18, 210-265.
- Daliran, F., 2002. Kiruna-Type Iron Oxide-Apatite Ores and Apatites of the Bafq District, Iran, with an Emphasis on the REE Geochemistry of Their Apatites. *Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and Related Deposits: A Global Perspective*, 2, 303-320.
- Dutrizac, J.E., 2017. The behavior of the rare earth elements during gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) precipitation, *Hydrometallurgy*, 174, pp. 38-46. doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.09.013
- Gungum, B., 1985. The Leaching of F Yttrium from Avnik (Bingol- Turkey) Apatite by Dilute sulfuric acid, *Commune. Fac. Sci. Univ. Ankara Ser. B Chem. Chem. Eng.*, vol. 32, pp. doi.org/10.1501/Commub\_0000000288
- Gupta, C.k., and Krishnamurthy, N., 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earth*, CRC, Press, Florida, http://dx.doi.org/10.1201/9780203413029. fmat print ISBN: 9780-415-33340-5, eBook ISBN: 978-0-203-41302-9.
- Hassanzadeh, J., Ghazi, A.M., Axen, G., Guest, B., 2002. Oligo-Miocene mafic alkaline magmatism north and northwest of Iran: evidence for the separation of the Alborz from the Urumieh-Dokhtar magmatic arc. *Geological Society of America Abstracts with Programs* 34, 331.
- Haxel G., Hedrick J., and Orris. J., 2006. Rare earth elements critical resources for high technology. Reston (VA): United States Geological Survey. USGS Fact Sheet: 087- 02.”. Retrieved 2012-03-13. doi.org/10.3133/fs08702.
- Henderson, P., 1984. Rare earth elements geochemistry. *Development in geochemistry*, 2. Elsevier, Amsterdam.
- Jorjani, E., Bagherieh, A.H., and Chelgani, S.C., 2011. Rare earth elements leaching from Chadormalu apatite concentrate: Laboratory studies and regression predictions, vol. 28, no. 2, pp. 557-562. doi: 10.1007/s11814-010-0383-4.
- Jorjani, E., Bagherieh, A.H., Mesroghli, S., and Chelgani, S.C., 2008. Prediction of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium leaching recovery from apatite concentrate using artificial neural networks, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Miner. Metall. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 367-374. doi.org/10.1016/S1005-8850(08)60070-5.
- Kanazawa, Y., and Kamitani, M , 2006. Rare earth minerals and resources in the world *J. Alloy. Compd.*, 408, p. 1339. doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033.
- Kilburn, T., Barry, T.K., 2010. The asteriske elemnt.a.k.a.the lantanides and yettrium, unlokal molycrop. Inc, withplaint. New York 10604 U.S.A.
- Kim, E., Bae, I., Chae, S., and Shin, H., 2013. Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements

- Journal of Alloys and compounds Vol. 486, Issues 1–2, , Pages 610-614. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.07.015.
- Kolyasnikov, S.V., Borisov, M.M., Kirillov, E.V., and Rybina, M.L., 2012. Extraction Method of Rare-earth Metals from Phosphogypsum, Patent No. RU 2471011 (C1).
- Kuzmin, V.I., Pashkov, V., Lomaev, G.I., and Voskresenskaya, EN., 2015. Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores, Hydrometallurgy 129-130, 1-6. doi: 10.1016/j.hydromet.2012.06.011
- Lokshin, E.P., and Tareeva, O.A., 2015. Production of high-quality gypsum raw materials from phosphor gypsum, Russ. J. Appl. Chem., 88, pp. 567-573. doi.org/10.1134/S1070427215040023.
- Lukina, L., 2016. Rare-earth metals adsorption on a novel bisphosphonate separation material, Lut university.
- Manis Kumar, J.H., Kumari, A., Panda, R., Rajesh Kumar, J., Yoo, K., Lee, J. Y., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, Elsevier, Volume 165, Part 1, October 2016, Pages 2-26. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.003.
- Mikaëili, K., Hosseinzadeh, M.R., Moayyed, M., and Maghfouri, S., 2018. The Shah-Ali-Beiglou Zn-Pb-Cu(-Ag) Deposit, Iran: An Example of Intermediate Sulfidation Epithermal Type Mineralization, Minerals, 8, 148; doi:10.3390/min8040148.
- Mohammadizadeh, M., and Kohsari, A.H., 2015. Studying the resources of rare earth elements with the aim of feasibility of extracting these elements in Iran, the second national conference on geology and resource exploration (In Persian).
- Moinvaziri, H., 1985. Volcanisme tertiaire et quaternaire en Iran, These d'Etat, Université Paris-Sud, Orsay.
- Nabatian, G.H., Rastad, E., Neubauer, F., Honarmand, M., and Ghaderi, M., 2015. Iron and Fe-Mn Mineralization in Iran: Implications for Tethyan Metallogeny. Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia, 62, 211-241. https://doi.org/10.1080/08120099.2015.1002001.
- Ogata, T., Narita, H., Tanaka, M., Hoshino, M., Kon, Y., and Watanabe, Y., 2016. Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands, Separation and Purification Technology. Volume 159, Pages 157-160. doi: 10.1016/j.seppur.2016.01.008.
- Peelman, S., SUN, Z.H.I., Sietsma, J., and Yang, Y., 2014. Leaching of rare earth elements: Past and Presents, Eres 1st European Rare Earth Resources Conference.
- Pereira, F., and Bilal, E., 2012. Phosphoric Acid Extraction and Rare Earth Recovery from Apatites of the Brazilian Phosphatic Ores, Rom. J. Miner. Depos., vol. 2, no. 85, pp. 49–52. hal-00788958.
- Rahmani, S. H., and Mokhtari, A., 2003. Report of the project of exploration of rare earth elements, Geological and Mineral Exploration Organization of Iran (In Persian).
- Rychkov, V.N., Kirillov, E.V., Kirillov, S.V., Semenishchev, V.S., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyayev, D.V., and Malyshev, AS., 2018. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum, Journal of Cleaner Production, Volume 196, Pages 674-681. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.114.
- Samii-Biraq, A., Meshkeni, M., and Barzin, A., 2015. Rare earth elements (general, exploitation and market), Amirkabir Academic and Industrial Jihad Publications, Tehran, pp. 1-168(In Persian).
- Shafai, S. Z., 1998. Processing methods of deposits containing rare earth elements, Faculty of Mining Engineering, University of Tehran (In Persian).
- Siani, M., Mehrabi, B., Azizi, H., Wilkinson, C.M., and Ganerod, M., 2015. Geochemistry and geochronology of the volcano-plutonic rocks associated with the Glojeh epithermal gold mineralization, NW Iran. Open Geoscience, 7, 207–222. doi: 10.1515/geo-2015-0024
- Soltani, F., Abdollahy, M., RahulRam, J., Koleini, SM., and Moradkhani, D., 2019. Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue, Hydrometallurgy, Volume 184, March 2019, Pages 29-38. Doi.org/10.1016/j.hydromet.2018. 024
- Stockli, D.F., Hassanzadeh, J., Stockli, L.D., Axen, G., Walker, J.D., and Dewane, T.J., 2004. Structural and geochronological evidence for Oligo-Miocene intra-arc lowangle detachment faulting in the Takab-Zanjan area, NW Iran. Abstract, Programs Geological Society of America, 36, 319.
- Xu, Lu., Xiao, Y., and Li, D., 1992. An expert system for solvent extraction of rare earths J. Chem. Inf. Comput.

Zepf, V., 2013. Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use Exemplified Along the Use of Neodymium in Permanent Magnets: Springer. doi:10.1007/978-3-642-35458-8.

Zhang, J., Zhao, B., and Schreiner, B., 2016. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements, Springer, pages 19-78.