

Bastnazit Kompleks Cevherinden (Eskişehir, Türkiye) Bazı Nadir Toprak Elementlerinin (Ce, Nd, La) Asit Liçi ile Çözünürlüklerinin Araştırılması

**İlgin KURŞUN¹, Orhan ÖZDEMİR¹, Tuğba Deniz TOMBAL¹, Mert TERZİ*¹,
Hasan HACİFAZLIOĞLU¹**

¹*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul*

Geliş tarihi: 19.01.2017

Kabul tarihi: 14.03.2017

Öz

Bu çalışmada, Eskişehir Kızılcaören bölgesindeki bastnazit cevherinde bulunan Ce, Nd ve La gibi nadir toprak elementlerinin (NTE) sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃) ile çözünürlükleri araştırılmıştır. Bu kapsamda, Eskişehir-Kızılcaören yöresindeki farklı bölgelerden bastnazit içeren numuneler alınmış ve bu numuneler harmanlanarak temsili numune elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda; pülp katı oranı, asit dozajı, liç süresi ve liç sıcaklığının NTE çözünme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. En yüksek NTE çözünme verimi %35 pülp katı oranında, 400 kg/ton HNO₃ dozajında, 120 dak. liç süresi ve 60°C'lık liç sıcaklığında elde edilmiş olup Ce, Nd ve La çözünme verimleri sırasıyla %82,35, %77,43 ve %70,21 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nadir toprak elementleri, Liç, Bastnazit, Sülfürik asit, Nitrik asit, Çözünme verimi

Investigation of Dissolution of Some Rare Earth Elements (Ce, Nd, La) from Eskişehir (Turkey) Bastnaesite Complex Ore by Acid Leaching

Abstract

In this study, dissolution of some rare earth elements (REE) such as Ce, Nd, and La from Eskişehir bastnaesite complex ore using sulphuric acid and nitric acid were investigated. For this, samples containing bastnaesite were taken from different areas of Eskişehir-Kızılcaören region, and the blend of these samples was used for the experiments. The dissolution efficiency of the representative sample was investigated with the parameters of solid in the pulp, acid dosage, leaching time, and leaching temperature. The highest dissolution yield of REE was obtained with HNO₃ at 35% solids in the pulp, 400 kg/ton HNO₃ dosage, 120 min. leaching time, and 60°C leaching temperature. The dissolution yields of Ce, Nd and La were obtained as 82.35%, 77.43%, and 70.21%, respectively.

Keywords: Rare earth elements, Leaching, Bastnaesite, Sulphuric acid, Nitric acid, Dissolution yield

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Mert TERZİ, mert.terzi@istanbul.edu.tr

1. GİRİŞ

Nadir Toprak Elementleri (NTE) periyodik tabloda kimyasal açıdan benzer özellikte olan ve lantanitler olarak da adlandırılan, atom numarası 57 olan lantanyumdan (La), 71 olan lutesyuma (Lu) kadar olan elementler ayrı bir grubun birleşiminden oluşmaktadır. Periyodik tabloda lantanyumun hemen üzerinde olan 21 atom numaralı skandiyum ve 39 atom numaralı itriyum da NTE olarak nitelendirilmektedir. NTE'ler itriyum [Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, (Y)] ve lantanit (seryum) [(La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu] alt gruplarına ayrılmaktadırlar [1-5]. Bileşiminde %0,01'den fazla NTE bulunduran yaklaşık 200 adet nadir toprak minerali bilinmekle birlikte, bunlardan sadece üç tanesinin cevher minerali olarak önemi bulunmaktadır. Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin (oksit olarak) yaklaşık %80'i bastnazit, %4'ü monazit ve ksenotim, geriye kalanı da diğer kaynaklardan üretilmektedir [2,4,6-14].

NTE'lerin önemli bir kısmı, nispeten düşük maliyetli karışık bileşikler şeklinde kullanılmaktadırlar. Üretilmiş ve birbirinden ayrılmamış tüm NTE'lerin %25 kadarı ayrılmış saf metal üretimi için kullanılmaktadır. Tekil NTE'lerden en yaygın olarak kullanılanlar seryum lantanitler (Ce ve Nd) ile bazı itriyum lantanitlerdir (Sm, Eu, Gd, Tb). NTE'ler günümüzde ileri teknolojinin ve yeşil enerji üretiminin en önemli hammaddelerindedir. Kullanıldıkları ürünlerin kararlılığını, yüksek sıcaklık ve korozyona karşı dirençlerini artırmaktadır. Elektronik cihazlarda, modern tıp uygulamalarında, cam ve seramik üretiminde, petrolün rafine edilmesinde ve daha birçok alanda nadir toprak elementleri kullanılmaktadır [2,6,12,15-19].

Nadir toprak oksitleri (NT_2O_3) bastnazit mineralinin %75'ini oluşturmaktadır. Günümüzde endüstriyel bastnazit zenginleştirme prosesleri genellikle oksitleyici kavurma, HCl liçi ve solvent ekstraksiyonu kademelerini içermektedir [10-11,13].

Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır kompleks cevher yatağında 20 milyon ton'u görünür olmak üzere toplam 31 milyon ton'luk rezerv tespit edilmiştir.

Cevher yatağının aynı zamanda %3,52 (La+Ce+Nd) tenörlü 1,3 milyon ton nadir toprak elementleri içerdiği de bilinmektedir [16].

Bu çalışmada, Türkiye'nin önemli NTE yataklarından olan Eskişehir Kızılcaören yöresinde bulunan üç farklı bölgeden (Şekil 1) alınan bastnazit cevheri için sülfürik asit ve nitrik asit ile kimyasal liç yapılarak nadir toprak elementlerinden Ce, Nd ve La'nın çözünme verimleri incelenmiştir.



Şekil 1. Çalışma sahası yer bulduru haritası

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

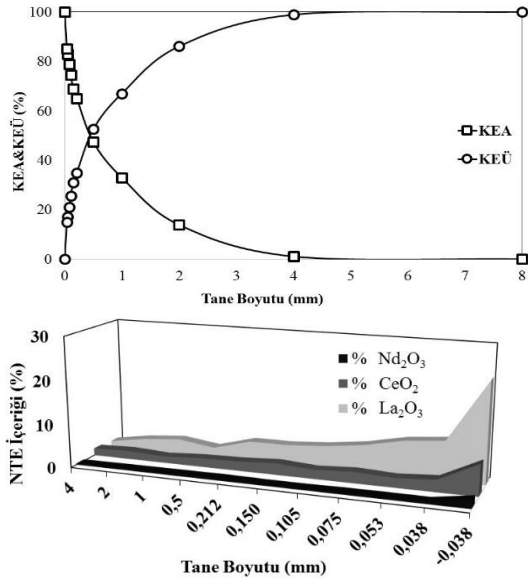
Deneylerde Eskişehir-Kızılcaören yöresindeki üç farklı bölgeden temsili olarak alınan numunelerin eşit miktarda sistematik olarak harmanlanıp, akabinde de konileme-dörtleme gibi işlemlerle azaltılıp çalışmalara hazır hale getirilen numune kullanılmıştır. Numunenin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin belirlenebilmesi için detaylı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Numune hazırlama ve boyut küçültme işlemlerinde; çeneli kırıcı (Denver, ABD; maksimum besleme boyutu 10 cm, minimum çıkış boyutu 1 cm ve 50 kg/sa kapasiteli); numunede baskın mineral fazları olan barit, florit ve kalsit minerallerinin kırılabilir yapıları nedeniyle ikincil kırıcı olarak merdaneli kırıcı (Ünal Mühendislik, Türkiye; maksimum besleme boyutu 2 cm, minimum çıkış boyutu 0,1 cm ve 500 kg/sa kapasiteli) ve bilyalı değirmen (maksimum besleme boyutu 0,5 cm ve 5 kg/sa kapasiteli) kullanılmıştır.

Liç deneylerine esas olan numuneye etüv (Memmert ULM500, Almanya) kullanılarak 105°C'de nem analizi yapılmış ve numunenin toplam %0,14 nem içerdiği belirlenmiştir.

Liç öncesi yapılacak öğütmeye uygun tane boyutu dağılımına sahip malzeme elde edebilmek için sırasıyla çeneli kırıcı ve merdaneli kırıcı kullanılarak boyut küçültme işlemine tabi tutulan deneylere esas olan numune, temsili olarak azaltılmış ve yaş eleme yöntemi ile elek serisi (Retsch, Almanya) kullanılarak tane boyut analizine tabi tutulmuştur. Merdaneli kırıcı çıkışı tane boyut dağılımı sonuçları ve elek fraksiyonlarında yer alan element içerikleri Şekil 2'de gösterilmiştir.

Şekil 2'deki elek altı-elek üstü grafiklerinden kırıcı çıkışı malzemenin $d_{50}= 0,45$ mm ve $d_{80}= 1,58$ mm olarak bulunmuştur.

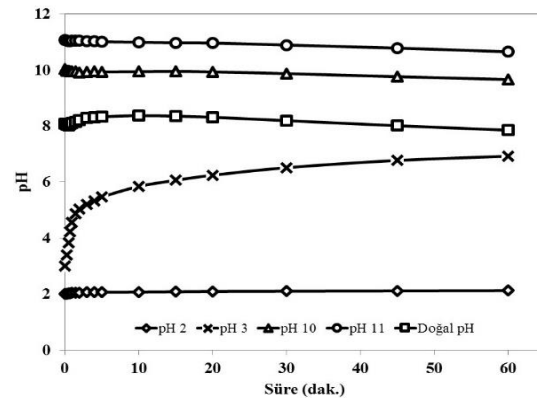


Şekil 2. (a) Merdaneli kırıcı çıkışı elek altı ve elek üstü eğrileri, (b) Numunenin elek fraksiyonlarına göre dağılımı

Numunenin yoğunluklarının belirlenmesi için 50 ml'lik piknometreler (Isolab, Almanya) ile yoğunluk tayini yapılmıştır. Deney sonucunda numunenin yoğunluğu 3,29 g/cm³ olarak bulunmuştur.

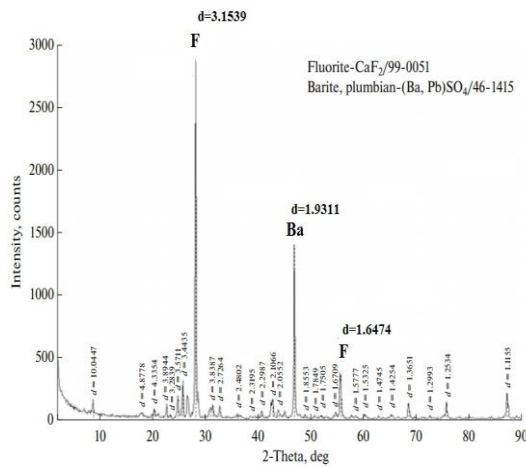
Thermo Elemental X Series cihazı (Thermo Fisher Scientific, ABD) ile ICP-MS kalitatif analiz yöntemi kullanılarak yapılan kimyasal analizler sonucunda numunenin %2,79 La, %2,27 Ce ve %0,29 Nd içerdiği belirlenmiştir. Numunenin %La₂O₃, %CeO₂ ve %Nd₂O₃ içeriği tane boyutu küçüldükçe artma eğilimi göstermektedir, -0,038 mm tane iriliğinde %23,11 La₂O₃, %7,17 CeO₂ ve %1,90 Nd₂O₃ seviyelerindedir ve en yüksek dağılım da -0,038 mm boyutunda görülmektedir. Bu sonuçlar numunedeki nadir toprak elementleri içeriklerinin kaynağı olan bastnazit mineralinin ince boyutlarda serbestleştiği ve buna bağlı olarak da ilgili içeriklerin ince fraksiyonlarda toplanma eğilimi gösterdiğine işaret etmektedir. Bunun nedeni de numunede bulunan fluorit ve barit taneciklerindeki bastnazit mineralinin gözenekler içinde dağılmış olup mikron boyutları mertebesinde olması ile açıklanabilir. Bu bulgular literatürle de desteklenmektedir [20].

Numunenin elektrokinetik özelliklerinin tespiti amacı ile numunenin saf su içerisinde süreye bağlı pH değişimi incelenmiştir (Şekil 3). Numunenin pH profili incelendiğinde pH değerlerinin belirli bir süre sonra bazik bölgede tampon bir pH değerine ulaşma eğilimi göstermeye başladığı görülmüştür. Deneylerde incelenen en yüksek asidik pH değeri olan pH 2'de ise zamana bağlı herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise yüksek asidik ortamda numuneden çözünerek çözültüye geçen anyonların kısıtlı miktarda olması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 3. Numunenin sudaki pH değişimi

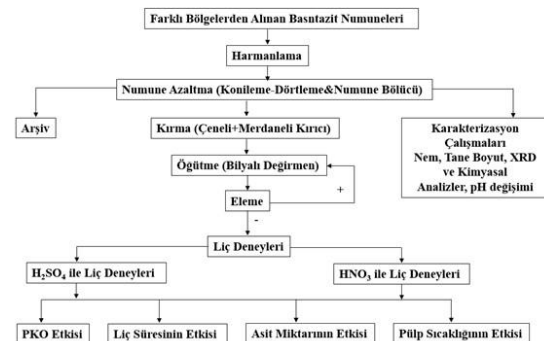
Bastnazitin mineralojik yapısı hakkında bilgi edinilmesi amacıyla X-ışını kırınımı analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). 200 Vac 3q 20 A/50 Hz güç kapasitesine sahip D/Max-2200/PC XRD cihazı (Rigaku, ABD) ile yapılan ölçümler sonucunda numunenin yüksek oranda fluorit-(CaF₂) ve plumbian-barit ((Ba, Pb)SO₄) içerdiği belirlenmiştir. Numunede bulunan nadir toprak ve toryum içeren bastnazit ve diğer minerallerin XRD’de görülmesi mümkün olmamıştır.



Şekil 4. Numunenin XRD grafiği

2.2. Metod

Deneylere esas olan bastnazit cevher numunelerinin İstanbul Üniversitesi Cevher Zenginleştirme Laboratuvarı’na getirildikten sonra yapılmış olan deneysel çalışmaların akış diyagramı Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5. Deneysel çalışmaların akış diyagramı

Kimyasal çözündürme (liç) işlemleri karıştırma hızı ve sıcaklık kontrollü olarak karıştırmalı su banyosunda erlenmayer içerisinde gerçekleştirilmiştir. Liç işlemlerinde karıştırmalı su banyosu (Wise Bath, Almanya) kullanılmıştır. Liç deneylerinde karıştırma hızı, pH ve liç sıcaklığı sürekli ölçülmüştür. Liç işlemi sonrasında ise çözeltilere 4 µm açıklığa sahip filtre kâğıtları (Whatman, ABD) ile filtre edilmiştir. Tüm deneylerde katı kalıntı %1’lik asit çözeltisi ile 2 defa yıkanmıştır. Liç verimleri ise aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (L.V.: Liç Verimi, B: Besleme, K: Kalıntı).

$$\% L.V. = \frac{B(Ce, Nd, La) - K(Ce, Nd, La)}{B(Ce, Nd, La)} \cdot 100 \quad (1)$$

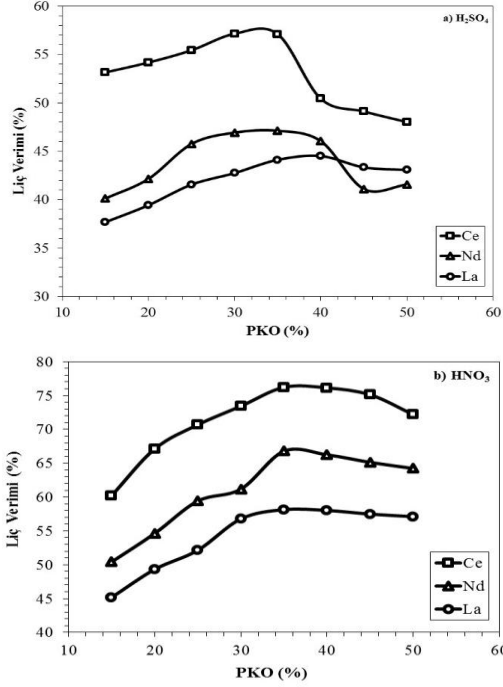
Liç deneylerinde NTE içeriklerinin yüksek tenör ve yüksek verimle kazanılması amaçlanmıştır. %98 analitik sınıfta H₂SO₄ (Tekkim, Türkiye) ve %55 analitik sınıfta HNO₃ (Tekkim, Türkiye) kullanılarak her iki asit için optimum pülp katı oranı (PKO), liç süresi, çözücü miktarı ve pülp sıcaklığının belirlenmesi için yapılan deneylerde elek ile kapalı devre halinde çalışılarak d₈₀ 38 µm tane boyutuna öğütülmüş numuneler kullanılmıştır. Her iki asitle yapılan liç deneylerinde; %15-50 PKO; 30-320 dk liç süresi; 25-800 kg/ton asit miktarı ve 25-90°C liç sıcaklığı koşullarında optimum PKO, liç süresi, asit miktarı ve liç sıcaklığı belirlenerek NTE çözünme verimleri üzerindeki etkileri gözlenmiştir.

Liç deneylerindeki olası deney hatasının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen 3 tekrarlı ön liç deneylerinden elde edilen sonuçlarda deney hatasının kabul edilebilir bir sınır olan ±0,1 seviyesinde olduğu görülmüş olup, buna bağlı olarak sonraki deneylerde deney tekrarı yapılmamıştır.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Pülp Katı Oranının Etkisi

H₂SO₄ ve HNO₃ ile liç deneylerinde Ce, Nd ve La’nın çözünme verimlerinin PKO’ya göre değişim sonuçları Şekil 6’da görülmektedir.

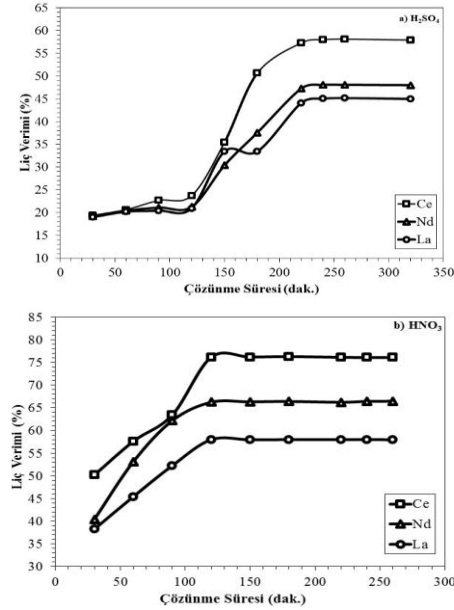


Şekil 6. H₂SO₄ (a) ve HNO₃ (b) liçinde NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin PKO'ya göre değişim sonuçları (240 dk liç süresi, 400 kg/ton H₂SO₄/HNO₃ ve 25 °C pülp sıcaklığı)

H₂SO₄ ve HNO₃ ile liç deneyleri sonuçlarına göre NTE (Ce, Nd ve La) çözünme verimleri göz önünde bulundurularak optimum değer olarak %35 PKO uygun görülmüştür. H₂SO₄ ile yapılan deneylerde NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimleri %35 PKO'ya kadar artma eğilimi göstermişse de bu noktadan sonra azalmaya başlamıştır. HNO₃ deneylerinde ise çözünme verimleri %35 PKO'ya kadar artış göstermiş ancak bu noktadan sonra önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Çözünme verimlerinde PKO artışına paralel olarak gözlenen bu artışın nedeni deneylerde katı faz miktarının ve ton başına reaktif miktarının sabit tutulması, buna bağlı olarak da çözelti derişiminin nispi olarak artış göstermesidir. Bununla beraber PKO artışı %35 değerinden sonra karıştırma ve difüzyon ile muhtemel zorlukları da beraberinde getirdiği için, bu sonuçlar ışığında belirli bir değerden sonra PKO artışının çözünme verimine olumlu bir etkisi olmayacağı söylenebilmektedir.

3.2. Liç Süresinin Etkisi

H₂SO₄ ve HNO₃ ile liç deneylerinde NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin liç süresine göre değişim grafikleri Şekil 7'de verilmiştir.



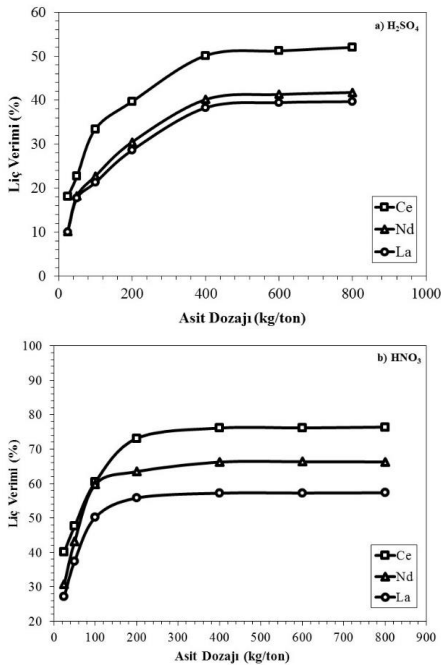
Şekil 7. H₂SO₄ (a) ve HNO₃ (b) liçinde NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin liç süresine bağlı değişim sonuçları liçinde (%35 PKO, 400 kg/ton H₂SO₄/HNO₃ ve 25°C pülp sıcaklığı)

Liç süresi, minerallerle birlikte çözülecek solventin reaksiyon olasılığını artırdığı ve uzun reaksiyonların tamamlanmasını sağladığı için önemli bir parametredir. H₂SO₄ ile liç deneyi sonuçlarına göre optimum liç süresi 220 dakika olarak alınmıştır. HNO₃ ile liç deneyi sonuçlarına göre ise optimum liç süresi 120 dakika olarak alınmıştır. H₂SO₄ deneylerinde 220 dakika'ya kadar doğrusal olarak olmasa da verimlerde artış söz konusudur ve bu noktadan sonra önemli bir artış gözlenmemiştir. HNO₃ deneylerinde çözünme verimleri 120 dk'ya kadar doğrusal bir artış göstermiş ancak bu noktadan sonra sabitlenme eğilime girmiştir. Her iki deney sonucundan da görülmektedir ki süre faktörü belirli bir noktadan sonra çözünme verimleri üzerinde etkili olmamaktadır.

3.3. Asit Dozajının Etkisi

H₂SO₄ ve HNO₃ liç deneylerinde NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin asit dozajına göre değişim sonuçları Şekil 8'de verilmiştir.

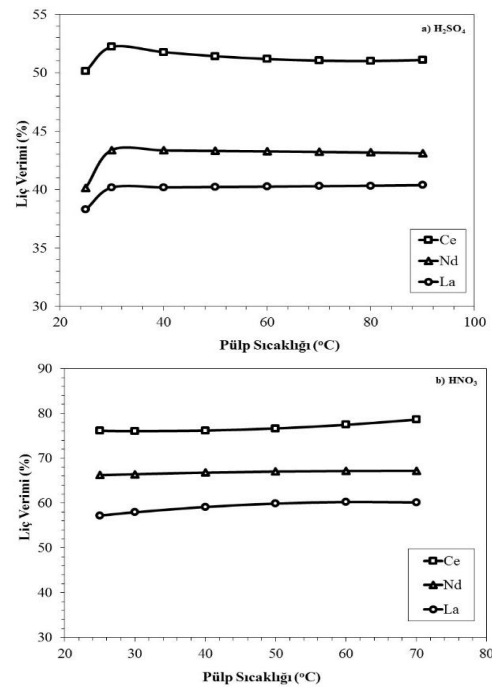
H₂SO₄ deneylerinde 400 kg/ton'a kadar çözünme verimlerinde bir artış görülüyorsa da bu noktadan sonra hemen hemen hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. HNO₃ deneylerinde ise 200 kg/ton'a kadar efektif bir artış olmuş, daha sonra az miktarda da olsa 400 kg/ton'a kadar artış devam etmiş ancak bu noktadan sonra sabitlenme eğilimine girmiştir. Bu sonuçlara göre de, asit miktarı artışının H₂SO₄ ve HNO₃ için 400 kg/ton asit miktarından sonra çözünme verimine çok önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir. H₂SO₄ ve HNO₃ ile liç deneyleri sonuçlarına göre, optimum H₂SO₄ miktarı ve HNO₃ miktarı 400 kg/ton olarak alınmıştır.



Şekil 8. H₂SO₄ (%35 PKO, 220 dk liç süresi, ve 25°C pülp sıcaklığı) (a) ve HNO₃ (%35 PKO, 120 dk liç süresi, ve 25°C pülp sıcaklığı) (b) liçinde NTE çözünme verimlerinin asit dozajına göre değişim sonuçları

3.4. Pülp Sıcaklığının Etkisi

H₂SO₄ ve HNO₃ ile liç deneylerinde; NTE (Ce, Nd, La) çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim sonuçları Şekil 9'da görülmektedir. H₂SO₄ liç deneyi sonuçlarına göre, pülp sıcaklığı 70°C olarak belirlenmiştir. HNO₃ deneyi sonuçlarına göre 60°C ve 70°C sıcaklıklarda çözünme verimleri arasında önemli bir farkın bulunmadığı gözlemlendiğinden pülp sıcaklığı 60°C olarak alınmıştır. Her iki asitle yapılan deneylerde de NTE'ler için sıcaklığın çözünme verimlerinde çok da etkili olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 9. H₂SO₄ (%35 PKO, 220 dk liç süresi ve 400 kg/ton H₂SO₄) (a) ve HNO₃ (%35 PKO, 120 dk liç süresi ve 400 kg/ton HNO₃) (b) liçinde NTE çözünme verimlerinin pülp sıcaklığına göre değişim sonuçları

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Eskişehir bölgesi bastnazit içeren kompleks cevherinde bulunan nadir toprak

elementleri içeriklerinin kazanılmasında sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3) liçi kullanımı ve en uygun liç parametreleri araştırılarak numunelerin NTE içeriklerinin yüksek verimle çözeltilmeye alınması amaçlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek Ce çözünme verimi HNO_3 asit liçi yöntemiyle elde edilmiştir. Ce çözünme verimleri H_2SO_4 asit liçinde %51,04 iken HNO_3 asit liçinde %82,35 bulunmuştur. Nd çözünme verimleri ise H_2SO_4 asit liçinde %43,22 ve HNO_3 asit liçinde %77,43 olarak bulunmuştur. La çözünme verimleri ise H_2SO_4 asit liçinde %40,29 ve HNO_3 asit liçinde %70,21 bulunmuştur.

Liç deneylerinde, iki farklı asit kullanımı ve bu asitlerle denenen tüm parametreler sonucunda, en iyi sonuç HNO_3 kullanımında ve %35 PKO, 400 kg/ton HNO_3 miktarı, 120 dk liç süresi ve $60^\circ C$ pülp sıcaklığı koşullarında elde edilmiş olup, %82,35 Ce çözünme verimi, %77,43 Nd çözünme verimi ve %70,21 La çözünme verimi elde edilmiştir (Çizelge 1). Nitrik asit, sülfürik aside nazaran daha etkili olmuş, yaklaşık 400 kg/ton nitrik asit kullanıldığında 2 saat çözündürme süresi sonunda Ce'nin çözeltilmeye geçiş verimi %80'leri geçmiştir.

Çizelge 1. Çalışma sonucu belirlenen optimum koşullar ve bu koşullarda elde edilen NTE kazanma verimleri

PKO	%35
HNO_3 Miktarı	400 kg/ton
Liç Süresi	120 dk
Pülp Sıcaklığı	$60^\circ C$
Ce Kazanma Verimi	%82,35
Nd Kazanma Verimi	%77,43
La Kazanma Verimi	%70,21

Bu sonuçlardan, bastnazitin atmosfer koşullarında sülfürik ve nitrik asit çözeltileri ile yeterli düzeyde liç edilemeyeceği ve asit tüketimlerinin yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır. Liç verimlerinin düşük olmasında heksagonal yapılı bastnazit mineralinin asit çözeltilerinde çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan çözündürme işlemlerinde kullanılan nitrik asit gibi kuvvetli ve difüzyon sabitleri yüksek asitler, katyonlarla çökecek bileşikler

vermediklerinden sülfürik asitten daha etkin bir şekilde NTE'yi çözmekte, aynı verim için asit sarfiyatı sülfürik asitten daha düşük olmaktadır. Yapılan bu çalışma kapsamında Eskişehir-Kızılcaören cevherindeki NTE içeriklerinin HNO_3 gibi asitlerin, uygulanabilir sınırlardaki kullanımı sonucunda çözeltilmeye alınarak kazanılabilirliği ortaya konmuştur. Ancak, bu çalışma sonucu elde edilmiş olan Ce, Nd ve La çözünme verimlerinin geliştirilebilir koşullarının araştırılması adına, sülfatlayıcı kavurma ve su liçi gibi işlemlerin çözünme verimlerine olan etkilerinin irdelenmesi önerilmektedir. Bununla beraber, Eskişehir bölgesi kompleks cevherindeki bastnazit minerallerinden Ce, Nd ve La'nın kimyasal çözündürme (liç) işlemleri esnasında meydana gelen çözünme modelinin ortaya konulması amacıyla liç kinetiklerinin incelenmesi de planlanmaktadır.

5. KAYNAKLAR

1. Zhang, L., Wang, Z., Tong, S., Lei, P., Zou, W., 2004. Rare Earth Extraction from Bastnaesite Concentrate by Stepwise Carbochlorination-Chemical Vapor Transport-Oxidation, Metallurgical and Materials Transactions 35B, p.217-221.
2. ETİ MADEN, 2006. Nadir Toprak Elementleri (NTE) Ön Ekonomik Değerlendirmesi, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Rapor No: ETİ.ARGE.400.02-2004.04.030
3. Castor, S. B., Hedrick, J. B., 2006. Rare Earth Elements, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado, p. 769-792.
4. Naumov, A.V., 2008. The Review of the World Market of Rare-Earth Metals, Russian Journal of Non-Ferrous Metals 49 (1), p.14-22.
5. Suzimagala, D., 2011. Rare Earth Elements – A Brief Overview of These Elements, Including Their Uses, Worldwide Resources and Known Occurrences in Alaska, Alaska Division of Geological & Geophysical Surveys.
6. İpekoğlu, B., 1983. Eskişehir-Beylikahır Toryum Cevherinin Değerlendirilmesi, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
7. MTA, 1986. Kızılcaören Köyü (Sivrihisar ESKİŞEHİR) Civarındaki Kompleks Cevher

- Yatağına Ait (Fluorit+Barit+Nadir Toprak Elementleri) Maden Jeolojisi Sonuç Raporu, MTA Genel Müdürlüğü Maden Etüt ve Arama Daire Başkanlığı.
8. Kopuz, B., Bilge, A. N., 1997. Eskişehir Beylikahır Toryum Cevherinde Klorlama Yöntemiyle Toryum ve Nadir Toprak Elementlerinin Birbirinden Ayrılması, 1. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu Bildiriler Kitabı Cilt 1, s.87-98.
 9. Zhang, Q., Saito, F., 1998. Non-thermal Process for Extracting Rare Earths from Bastnaesite by means of Mechanochemical Treatment, *Hydrometallurgy* 47, p.231-241.
 10. Özbayoğlu, G., Atalay, M. Ü., 2000. Beneficiation of Bastnaesite by a Multi-Gravity Separator, *Journal of Alloys and Compounds* 303-304, p. 520-523.
 11. Zhang, Z., Guo, F., Meng, S., Jia, Q., Li, H., Li, D., 2010. Simultaneous Recovery of Cerium and Fluorine from Bastnaesite Leach Liquor by Mixtures of Cyanex 923 and HEH(EHP), *Industrial Engineering Chemistry Research* 49, p.6184-6188.
 12. Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., 2013. A Review of the Beneficiation of Rare Earth Element Bearing Minerals, *Minerals Engineering* 41, p. 97-114.
 13. Wang, L., Yu Y., Huang, X., Long, Z., Cui, D., 2013. Toward Greener Comprehensive Utilization of Bastnaesite: Simultaneous Recovery of Cerium, Fluorine, and Thorium from Bastnaesite Leach Liquor Using HEH(EHP), *Chemical Engineering Journal* 215-216, p. 162-167.
 14. Huang, Y., Zhang, T., Dou, Z., Liu, J., Tang, F., 2014. Study on Leaching Rare Earths from Bastnaesite Treated by Calcification Transition, *Journal of Rare Earths* 32, 11, p. 1043-1047.
 15. ODTÜ, 1993. Beylikahır Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesi ve Metalurjik Yönden Kazanılması, Nihai Rapor, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Maden ve Metalurji Mühendisliği Bölümü, Uygulamalı Araştırmalar Proje Kod No 91-03-05-01-06.
 16. Özbayoğlu, G., Atalay, Ü., Hiçyılmaz, C., 1995. Beylikahır Kompleks Cevherinin Zenginleştirilmesi, Türkiye 14. Madencilik Kongresi, s.431-436.
 17. Zararsız, S., Tanrıkuç A., 2003. Türkiye'nin Nadir Toprak Elementleri ve Toryum Kompleks Cevheri Üzerine Yapılan Çalışmalar ve İleriye Yönelik Öneriler, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, s. 50-51.
 18. Sert, Ş., 2005. Eskişehir-Beylikahır Cevher Konsantresinde Th ve Ce'un Diğer Nadir Toprak Elementlerinden Anyon Değiştirici Reçine ile Ayrılması, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler A.B.D., Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
 19. Tombal, T. D., 2015. Türkiye'deki Toryum Cevherlerinden Kimyasal Çözündürme Yöntemiyle Toryum Kazanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Programı, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
 20. Gültekin A. H., Örgün Y., 2000. Kızılcaören (Sivrihisar-Eskişehir) Yöresi Tersiyer Alkali Volkanitlerle İlişkili Nadir Toprak Elementli Fluorit-Barit Yatakları, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 1, Sayı 1, s. 85-94.