



**MUNZUR**  
ÜNİVERSİTESİ  
2008

ISSN: 2149-0910  
VOLUME: 7 ISSUE: 2  
YEAR:2021

# INTERNATIONAL JOURNAL OF **PURE AND APPLIED SCIENCES**

**RARE EARTH ELEMENTS  
NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ**

**“SPECIAL ISSUE”  
“ÖZEL SAYI”**

[www.munzur.edu.tr](http://www.munzur.edu.tr)



0428 213 17 94

[ijpas@munzur.edu.tr](mailto:ijpas@munzur.edu.tr)

MUNZUR UNIVERSITY  
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES  
INTERNATIONAL JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCES  
ISSN: 2149-0910

*IJPAS is a peer reviewed journal.*

*Published biannually.*

*<http://dergipark.gov.tr/ijpas>*

#### **Owner**

Prof. Dr. Ubeyde IPEK

*Rector*

#### **Editors**

Assoc. Prof. Dr. Murat KORUNUR, Munzur University, Tunceli, Turkey

*Institute of Graduate Studies*

*[mkorunur@munzur.edu.tr](mailto:mkorunur@munzur.edu.tr)*

Assoc. Prof. Dr. Melih YÜCESAN, Munzur University, Tunceli, Turkey

*[melihyucesan@munzur.edu.tr](mailto:melihyucesan@munzur.edu.tr)*

#### **Associate Editor**

Asst. Prof. Dr. Arif KALA, Munzur University, Tunceli, Turkey

*[arifkala@munzur.edu.tr](mailto:arifkala@munzur.edu.tr)*



This journal is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.

This journal is covered by **TR Index, Eurasian Scientific Journal Index, COSMOS IF, Index Copernicus, Sparc Indexing, Scientific Indexing Services, DOAJ** database systems.

### **Editorial Board**

Prof. Dr. Ubeyde IPEK  
Prof. Dr. Ali Fuat GUNERI  
Prof. Dr. Hasan AKGUL  
Prof. Dr. Mustafa DORUCU  
Prof. Dr. Seyit Ahmet OYMAK  
Prof. Dr. Numan YILDIRIM  
Prof. Dr. Nuran CIKCIKOGLU YILDIRIM  
Prof. Dr. Timar ADRIAN  
Prof. Dr. Valentim NUNES  
Prof. Dr. Zakia HAMMOUCH  
Assoc. Prof. Dr. Abdelhadi Abdel WAHAB  
Assoc. Prof. Dr. Ebru KUYUMCU SAVAN  
Assoc. Prof. Dr. Eren OZCEYLAN  
Assoc. Prof. Dr. Erkan CELIK  
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin SEVİK  
Assoc. Prof. Dr. Muharrem INCE  
Assoc. Prof. Dr. Nevin TURAN OZEK  
Asst. Prof. Dr. Erdem ISIK  
Asst. Prof. Dr. Zeki OMAC  
Dr. Nuruol Syuhadaa MOHD

### **Advisory Board**

Prof. Dr. Alev TASKIN GUMUS  
Prof. Dr. Hikmet GECKIL  
Prof. Dr. Timar ADRIAN  
Prof. Dr. Vedat UYAK  
Prof. Dr. Valentim NUNES  
Prof. Dr. Yakup DEMIR  
Prof. Dr. M. Zafer KOYLU  
Prof. Dr. Zakia HAMMOUCH  
Assoc. Prof. Dr. Abdelhadi Abdel WAHAB  
Assoc. Prof. Dr. Sevcan KURUM

Munzur University, Tunceli, Turkey  
Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey  
Akdeniz University, Antalya, Turkey  
Munzur University, Tunceli, Turkey  
Marmara University, Istanbul, Turkey  
Munzur University, Tunceli, Turkey  
Munzur University, Tunceli, Turkey  
University of Oradea, Oradea, Romania  
Instituto Politecnico de Tomar, Tomar, Portuguese  
University of Moulay Ismail Errachidia, Morocco  
University of Arabian Gulf, Kingdom of Bahrain  
Inonu University, Malatya, Turkey  
Gaziantep University, Gaziantep, Turkey  
Istanbul University, Istanbul, Turkey  
Mersin University, Mersin, Turkey  
Munzur University, Tunceli, Turkey  
Mus Alparslan University, Mus, Turkey  
Munzur University, Tunceli, Turkey  
Munzur University, Tunceli, Turkey  
Malaya University, Kuala Lumpur, Malaysia

Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey  
Inonu University, Malatya, Turkey  
University of Oradea, Oradea, Romania  
Pamukkale University, Denizli, Turkey  
Instituto Politecnico de Tomar, Tomar, Portuguese  
Firat University, Elazig, Turkey  
Dicle University, Diyarbakir, Turkey  
University of Moulay Ismail Errachidia, Morocco  
University of Arabian Gulf, Kingdom of Bahrain  
Firat University, Elazig, Turkey

## **Editorial Post**

Greetings from the International Journal of Pure and Applied Sciences,

International Journal of Pure and Applied Sciences is an international, peer-reviewed, multidisciplinary journal published twice a year, containing original research articles in Turkish and English, reviews, technical notes, and letters to the editor. It publishes fundamental and applied studies on all aspects of science and engineering.

An indispensable strategic raw material source of Advanced Technology is Rare Earth Elements. In this context, we have included Rare Earth Elements in this special issue of our journal, thinking that it will contribute to some potential fields known in our country. Furthermore, considering the strategic power of the Rare Earth Elements on international politics and the ever-changing foreign policy balances today, we are excited to present you this special issue that we have published to make a scientific contribution to our country's ability to meet its own raw material needs in the future without being dependent on foreign sources.

As the International Journal of Basic and Applied Sciences family, we wish to be with you with many qualified publications that contribute to science...

**Murat KORUNUR**  
**Editor**

## **Editör Yazısı**

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Bilimler Dergisi dergisinden merhaba,

International Journal of Pure and Applied Sciences dergisi Türkçe ve İngilizce orjinal araştırma makaleleri, derleme, teknik not ve editöre mektupları içeren, yılda iki defa yayımlanan uluslararası nitelik taşıyan hakemli, multidisipliner kapsama sahip bir dergidir. Fen ve mühendisliğin tüm yönleri ile ilgili temel ve uygulamalı çalışmaları yayımlamaktadır.

İleri Teknolojinin vazgeçilemez stratejik hammadde kaynağı Nadir Toprak Elementleridir. Bu bağlamda ülkemizde bilinen bazı potansiyel olacak sahalara katkı sağlayacağını düşüncesiyle dergimizin bu özel sayısında Nadir Toprak Elementlerine yer verdik. Ayrıca Nadir Toprak Elementlerinin uluslararası politikalar üzerinde var olan stratejik gücü ve günümüzde sürekli değişen dış politika dengeleri göz önüne alındığında, ülkemizin gelecekte dışa bağımlı olmadan kendi hammadde ihtiyacını karşılayabilmesine bilimsel katkıda bulunmak adına yayımladığımız bu özel sayımızı sizlerle buluşturmanın heyecanı içerisindeyiz.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Bilimler Dergisi ailesi olarak bilime katkı sunan nice nitelikli yayınlarla sizlerle birlikte olmak dileğiyle...

**Murat KORUNUR**  
**Editör**

## CONTENTS

### *Research Article*

The effect of Terbium (Tb) doped interface on the electrical characteristics of Al /p-Si Schottky Diodes

Terbiyum (Tb) Katkılı Arayüzeyin Al/p-Si Schottky Diyotların Elektrik Karakteristikleri Üzerine Etkisi

**Ömer Sevgili** ..... 219-228

### *Research Article*

Biochemical Effects of Gadolinium on a Freshwater Invertebrate Dreissena Polymorpha

Gadoliniumun Tatlı Su Omurgasız Dreissena polymorpha Üzerindeki Biyokimyasal Etkileri

**Osman Serdar, Numan Yıldırım, Şule Tatar, Nuran Cıkcıkoğlu Yıldırım**..... 229-236

### *Research Article*

Investigation Some Nuclear Ground State Properties of the 89Y, 138,139La and 175,176La Rare Earth Elements

89Y, 138,139La ve 175,176La Nadir Toprak Elementlerinin Bazı Nükleer Taban Durum Özelliklerinin Araştırılması

**Rıdvan Baldık**..... 237-245

### *Review Article*

Rare Earth Elements and Corrosion of Steels

Nadir Toprak Elementleri ve Çeliklerin Korozyonu

**Hülya Demirören** ..... 246-250

### *Research Article*

Determination of Minerals Containing Rare Earth Elements (REE) in Kızılcaören (Sivrihisar) Region Using Mineral Liberation Analysis (MLA) Method

Kızılcaören (Sivrihisar) Bölgesi Nadir Toprak Element (NTE) İçeren Minerallerin Mineral Serbestleşme Analiz (MLA) Yöntemi Kullanılarak Tayini

**Nihal Yeşilören-Görmüş, Gökçe Gürtekin, Ayşe Erdem, Akan Gülmez**..... 251-264

### *Review Article*

A Review On Various Analytical Techniques For Determining REEs

REE'lerin Belirlenmesine Yönelik Çeşitli Analitik Teknikler Üzerine Bir Derleme

**Cemile Özcan** ..... 265-275

### *Research Article*

The Investigation of Concentration Processes of Rare Earth Elements from Primary and Secondary Mineral Resources by Physical and Physico-chemical Methods

Birincil ve İkincil Mineral Kaynaklarından Nadir Toprak Elementlerinin Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemlerle Üretim Proseslerinin İncelenmesi

**Esra Baştürkü, Ceyda Şavran, İ. Servet Timur, A. Ekrem Yüce**..... 276-287

### *Review Article*

Recovery of Rare Earth Elements by Hydrometallurgical Methods

Hidrometalurjik Yöntemlerle Nadir Toprak Elementlerinin Kazanılması

**Mehmet Kayra Tanaydın** ..... 288-304

***Review Article***

Rare Earth Element Doped ZnO Thin Films and Applications

Nadir Toprak Elementleri Katkılı ZnO İnce Filmler ve Uygulamaları

**Yeliz İpek, Nagihan Karaarslan Ayhan..... 305-313**

***Research Article***

Calculation of Photonuclear Cross Section of Light Rare Earth Element <sup>144</sup>Sm

Hafif Nadir Toprak Elementi <sup>144</sup>Sm İzotopunun Foto-Nötron Tesir Kesiti Hesabı

**Deniz Canbula ..... 314-320**

***Review Article***

Physical Separation and Flotation of Rare Earth Minerals: Review

Nadir Toprak Minerallerinin Fiziksel Ayrılması ve Flotasyonu: Derleme

**Ayşe Erdem, Yurdaer Babuçcuoğlu, Haydar Güneş, Hüseyin Eren Obuz, Elif**


**Özdemir, Çiğdem Kara, Şölen Diktepe, Mekkiye Betül Akgül, Buse Özen İlik, Hasan**

**Akçay ..... 321-345**

## Terbiyum (Tb) Katkılı Arayüzeyin Al/p-Si Schottky Diyotların Elektrik Karakteristikleri Üzerine Etkisi

Ömer Sevgili

Bingol Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Bingol, Türkiye

omersevgili06@gmail.com 

Makale gönderme tarihi: 05.01.2021, Makale kabul tarihi: 21.03.2021

### Öz

Bu çalışmada Terbiyum katkılı Seryum Magnezyum Alüminat, metal ve yarıiletken kristal arasına bir tabaka olarak döner-kaplama yöntemi kullanılarak oluşturuldu. Arayüzeyle sahip Schottky Diyotun ve arayüzeysiz Schottky Diyotun elektiksel özellikleri ( $\pm 2V$ ) aralığında Akım-Gerilim ölçümleri kullanılarak birbirleriyle karşılaştırıldı. Bu diyotların idealite faktörü, doyma akımı, sıfır beslem engel yüksekliği ve seri direnç değerleri hem Termiyonik Emisyon metodu hem de Norde Fonksiyonu kullanılarak hesaplandı. Deneysel sonuçlar Terbiyum katkılı Seryum Magnezyum Alüminat arayüzeyine sahip diyotun arayüzeysiz diyot ile karşılaştırıldığında seri direnç, idealite faktörü ve arayüzey durumları bakımından iyileştirdiğini gösterdi. Ayrıca her iki diyot içinde doğru beslemdeki ( $V > 0$ ) akım iletim mekanizması incelendi ve bu bölgede iki diyotunda eğimleri birbirlerinden farklı üç lineer bölgeye sahip olduğu görüldü. Dahası arayüzey durumlarının enerji dağılımı da incelendi ve kullanılan arayüzey tabakasının varlığından dolayı arayüzeysiz Schottky Diyotun arayüzey durumlarına göre azalmasını sağladığı görüldü.

**Anahtar kelimeler:** Ara yüzey tabakasının etkisi, elektrik karakteristik, terbiyum, seryum magnezyum alüminat

## The effect of Terbium (Tb) doped interface on the electrical characteristics of Al /p-Si Schotkky Diodes

### Abstract

In this study, Terbium doped Cerium Magnesium Aluminate was fabricated using the spin-coating method as a layer between the semiconductor and metal. The electrical properties of the Schottky Diodes with and without interfacial layer were compared using Current-Voltage measurements in the range of ( $\pm 2V$ ). The ideality factor, saturation current, zero bias barrier height and series resistance values of these diodes were calculated using both the Thermionic Emission method and the Norde Function. The experimental results showed that diode with the Terbium-doped Cerium Magnesium Aluminate interface improved compared to the diode without the interface in terms of series resistance, ideality factor and interface states. In addition, the current transmission mechanism at forward bias ( $V > 0$ ) was examined in both diodes and it was seen that both diodes had three linear regions with different slope. Moreover, the energy distribution of the interface states was also examined and it was seen that Schottky Diode with the interface reduced compared to the diode without the interface in terms of the interface states due to the presence of the interface layer used.

**Keywords:** The effect of the interface layer, electric characteristic, terbium, cerium magnesium aluminate

### GİRİŞ

Nadir Toprak Elementleri (NTE) periyodik tabloda 15 kimyasal elementten özellikle lantanidlerden oluşan bir gruptur. Fakat lantanitlere benzer bir fizyokimyaya sahip olan Skandiyum (Sc) ve İtiryum (Y) da genellikle aynı mineral topluluklarında bulunur ve bunlar da NTE olarak isimlendirilirler. NTE'ler cep telefonu, televizyon, rüzgâr enerji santralleri ve elektrikli araba gibi çeşitli

uygulamalarda önemli bir mineral konumundadır (Lederer ve ark., 2017). Bunlar ayrıca lazerler, süperiletken mıknatıslar ve hibrit otomobillerin pilleri için kritik öneme sahiptir (Mancheri, 2015). Aslında isimlerinin aksine NTE'ler doğada çok nadir bulunmazlar. Örneğin; Seryum (Ce), Bakıra (Cu) benzer bir bolluğa sahiptir ve bolluk bakımından kurşundan (Pb) yaklaşık dört kat daha fazladır

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.854046

(Massari ve Ruberti, 2013). Benzer şekilde Lutesyum da (Lu) Altından (Au) yaklaşık 200 kat daha boldur (Naumov, 2008). Bu şekilde bol bulunmalarına rağmen asıl sorun bunların mutlak konsantrasyonları değil, göreceli konsantrasyonlarıdır. Aslında, bu elementler çok benzer özelliklere sahip olmalarından dolayı basit ekstraksiyon ve ayırma yöntemleri bulmak ve bunları ayırtmak çok zordur (Massari ve Ruberti, 2013). NTE hem stratejik değerlerinden hem de ileri teknoloji uygulamalarında kullanımı bakımından çok önemlidir (Binnemans ve Jones, 2015; Liu ve ark., 2019; Nakamura ve Sato, 2011). 2009 yılında Çin, tüm NTE'lerin %90 üzerinde üretimine sahipti ("URL-1," 2020). 2011 yılına gelindiğinde ise bu oran %90 civarına geriledi (Liang ve Wang, 2014).

Genel olarak NTE'ler atom ve kütle numaralarına göre Hafif Nadir Toprak Elementleri (HNTE), Orta Nadir Toprak Elementleri (ONTE) ve Ağır Nadir Toprak Elementleri (ANTE) olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Kato ve ark., 2011; Liang ve ark., 2014). Lantan (La) ve Seryum (Ce) gibi elementler HNTE grubunda, Evropiyum (Eu) ve Gadolinyum (Gd) gibi elementler ONTE grubunda, Terbiyum (Tb) ve Lutesyum (Lu) gibi elementler ise ANTE grubundadır. NTE'ler arasında Tb başlıca katı hal aydınlatması için fosforlarda ve manyetostriktif malzemelerin ana bileşeni gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Bonificio ve Clarke, 2016; Liu ve ark., 2020). Tb doğada bolluk açısından NTE'ler içerisinde en az bulunanlarından (Chen, 2011).

Metal yarıiletken arasında oluşturulan bir arayüzey tabakası Schottky Diyotlarda (SD) hem performans hem de elektriksel parametrelerin iyileştirilmesi için ideal bir yöntem olarak kullanılabilir. Organik (Kacus ve ark., 2020), ferroelektrik (Pei ve ark., 2020) gibi malzemeler Schottky Diyotlarda (SD) arayüzey tabakası olarak kullanılmıştır. Fakat NTE katkılı arayüzey tabakaları kullanımı literatürde sınırlıdır. Bu çalışmada, Terbiyum katkılı Seryum Magnezyum Alüminat (TSMA) arayüzey tabakasını metal ile yarıiletken arasına döner kaplama yöntemi ile oluşturularak elde edilen Al/(TSMA)/p-Si SD'nin elektriksel özellikleri hem Termiyonik Emisyon hem de Norde metodu kullanılarak incelenecektir. Ayrıca arayüzey tabakasının (TSMA) Al/p-Si SD'lerin elektriksel özellikleri ve performansı üzerindeki etkisi de incelenecektir.

## MATERYAL VE METOT

Terbiyum katkılı Seryum Magnezyum Alüminat (TSMA) arayüzey tabakasının Al/p-Si SD'lerin elektriksel özellikleri üzerine etkisini incelemek için aynı yarıiletken kristali kullanılarak Al/p-Si SD ve Al/(TSMA)/p-Si SD fabrikasyonları gerçekleştirildi. Öncelikle Boron katkılı p-Si kristali üzerindeki kirliliklerden kurtulmak için ultrasonik banyoda 5'er dakika boyunca aseton, izopropanol ve saf su ile sırasıyla yıkandı. Daha sonra üzerindeki oksit tabakalardan kurtulmak için yarıiletken HF çözeltisinde yıkandı ve tekrar saf su ile iyice durulandı. Durulandıktan hemen sonra kuru azot gazı ile kurutuldu ve hemen termal buharlaştırma sistemine alındı. Burada yaklaşık  $10^{-6}$  Torr basınçta üzerinden akım geçen molibden flama yardımıyla kristalin arka mat yüzeyine yüksek saflıkta (%99.999) Alüminyum (Al) buharlaştırıldı. Düşük dirençli ve yüksek kalitede iyi bir omik kontak elde etmek için arka tarafı kaplı p-Si nitrojen ortamında  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 30 saniye tavlandı. Sistemden alınan kristal, elmas kesici yardımıyla eşit parçalara bölündü.

1 ml kloroform ve toz haldeki 10 mg TSMA karışımı bir santrifüj yardımıyla iyice karıştırıldı ve eşit parçalara ayrılmış bir kristal parçasının üzerine döner-kaplama (spin-coating) yöntemiyle damlatılarak arayüzey tabakası kaplandı. Kristal parçalarından arayüzey kaplı olmayan ve arayüzey kaplı olan parça tekrar termal buharlaştırma sistemine alındı. Burada kristal parçalarının ön yüzeylerine  $10^{-6}$  Torr'da yüksek vakumlu termal buharlaştırma sisteminde bir metal gölge maske aracılığıyla üzerinden akım geçen molibden flama yardımıyla yüksek saflıkta (%99.999) Al buharlaştırıldı ve 1 mm çapında ve 150 nm kalınlığında dairesel doğrultucu kontaklar oluşturuldu. Fabrikasyonu tamamlanan Al/p-Si SD ve Al/(TSMA)/p-Si SD elektriksel ölçümleri Keithley 2400 akım kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Fabrikasyonu gerçekleştirilen arayüzey kaplı Al/(TSMA)/p-Si SD ve arayüzey tabakası olmayan Al/p-Si SD'lerin Akım-Gerilim (In(A)-V) grafiği Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'den de görüldüğü gibi, her iki diyotta  $\pm 2\text{V}$  için iyi bir Doğrultma Oranına ( $DO=I_{(+2V)}/I_{(-2V)}$ ) sahiptir. Ayrıca doğru beslemde her iki diyotta hem arayüzey durumları



Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.854046

( $N_{ss}$ ) hem de seri direnç ( $R_s$ ) etkisinden dolayı lineerlikten sapmaktadır. Bir diyot üzerine düşen gerilim ve akım arasındaki ilişki Termiyonik Emisyon (TE) teorisine göre aşağıdaki gibi verilir (Rhoderick ve Williams, 1988; Sze, 1981);

$$I = I_0 \left\{ e^{\frac{q(V-IR_s)}{nkT}} - 1 \right\} \quad (1.a)$$

burada  $I_0$  doyma akımıdır ve aşağıdaki gibi tanımlanır (Yerişkin ve ark., 2017).

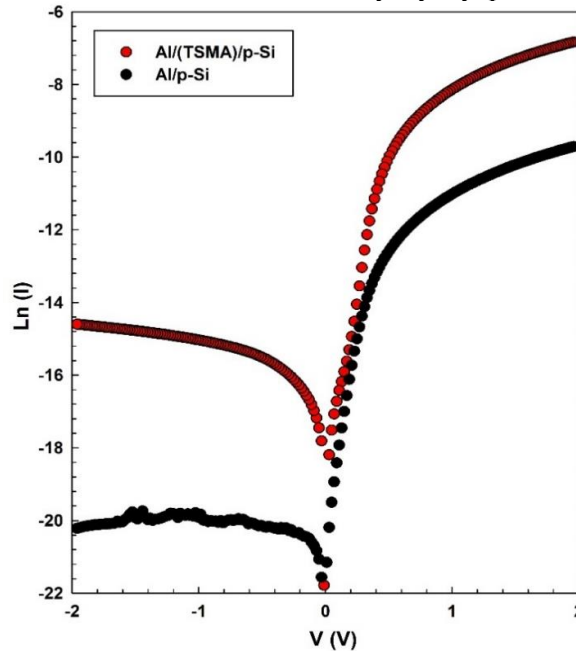
$$I_0 = A A^* T^2 \left\{ e^{\frac{-q\phi_{B0}}{kT}} \right\} \quad (1.b)$$

Burada  $A$ ,  $A^*$ ,  $T$ ,  $q$  ve  $k$  parametreleri literatürde belirtilmiştir (Reddy ve ark., 2014; Sze, 1981). İdealite faktörü ( $n$ ) ve sıfır beslem engel yüksekliği ( $\phi_{B0}$ ) aşağıdaki gibi tanımlanır (Card ve Rhoderick, 1971; Yerişkin, 2019);

$$n = \frac{q}{kT} \left\{ \frac{dV}{d(\ln(I))} \right\} \quad (1.c)$$

$$\phi_{B0} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{A A^* T^2}{I_0} \right) \quad (1.d)$$

İdealite faktörü ( $n$ ) ve doyma akımı ( $I_0$ ) doğru beslemdeki ( $V>0$ )  $\ln(I)$ - $V$  eğrisinin lineer kısmı kullanılarak hesaplanmaktadır. Buna göre; Al/(TSMA)/p-Si SD ve Al/p-Si SD için hesaplanan  $n$ ,  $I_0$  ve  $\phi_{B0}$  değerleri sırasıyla 1.815, 3.874 nA, 0.715 eV ve 2.545, 5.208 nA ve 0.727 eV olarak elde edilmiştir ve Tablo 1’de TE Teorisi kısmında verilmiştir. İdeal durumda, Schottky diyot yapıları için idealite faktörü birim değer olan 1’e eşittir. Fakat uygulamada bu durum gerçek durumdan çok farklı olur. Çünkü arayüzey tabakasının kalınlığı ( $\delta_i$ ), arayüzey durumları ( $N_{ss}$ ), metal/yarıiletken arayüzdeki engel homojensizliği, tüketim bölgesi kalınlığı ( $W_D$ ), verici atomların katkılama oranı ve arayüzey rekombinasyonundan dolayı idealite faktörü birim değerden daha büyük değer alabilir (Badali ve ark., 2020; Altındal ve ark., 2020; Bilkan ve ark., 2019). Ayrıca, Al/(TSMA)/p-Si SD’nin doyma akımı Al/p-Si SD doyma akımı ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Yarıiletken altağa çok sayıda doğal kusur olabilir. Bu kusurlar arayüzey tabakasının da etkisiyle akıma katılabilirler ve doyma akımı artar (Reddy ve ark., 2017). Doyma akımının artması diyotun Şönt Direncinin ( $R_{sh}$ ) azalmasına sebep olur ve dolayısıyla yapının doğrultma oranı azalır.



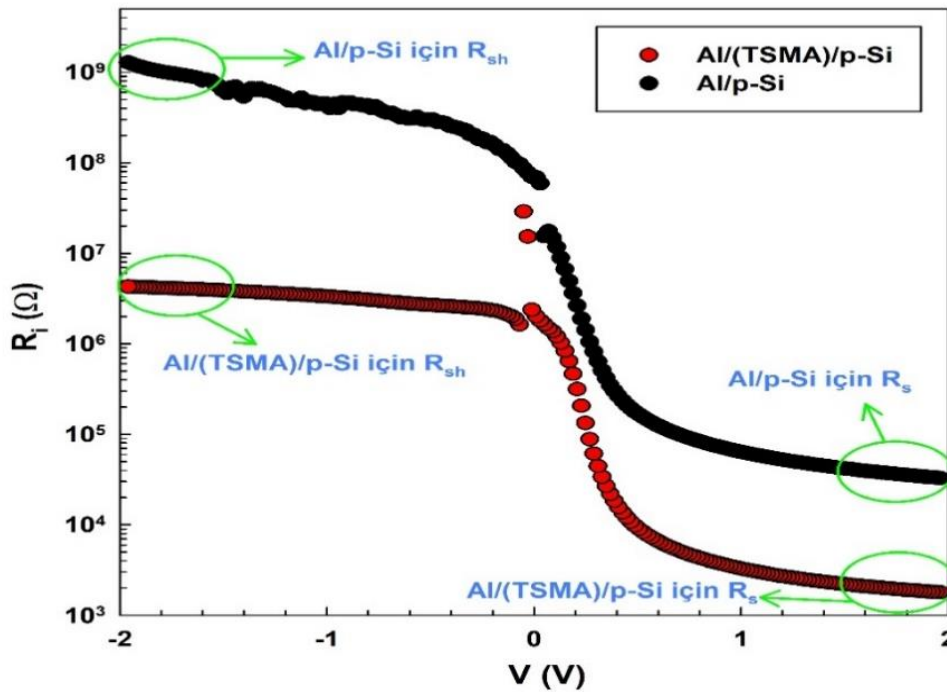
Şekil 1. Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD’lerin  $\ln(I)$ - $V$  grafiği

Tablo 1. Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si için farklı yöntemler kullanılarak elde edilen bazı elektriksel parametreler

Diyot	TE Teorisi			Ohm Kanunu		Norde Fonksiyonu	
	n	$I_0$ (nA)	$\phi_{B0}$ (eV)	$R_s$ (k $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\phi_{B0}$ (eV)	$R_s$ (k $\Omega$ )
Al/p-Si	2.545	5.208	0.727	32.13	$1.279 \times 10^9$	0.777	51.66
Al/(TSMA)/p-Si	1.815	3.874	0.715	1.797	$4.318 \times 10^6$	0.524	0.19

Seri direnç ( $R_s$ ) ve Şönt Direnci ( $R_{sh}$ ) bir SD'nin kalitesini belirler.  $R_s$  değeri ideal bir diyotta sıfıra yakın olması istenirken  $R_{sh}$  değerinin maksimum değer alması istenir. Burada  $R_s$  ve  $R_{sh}$  sırasıyla doğru beslem ( $V>0$ ) ve ters beslemde ( $V<0$ ) yeterli derecede yüksek gerilimdeki yapı direnç ( $R_i$ ) değerine karşılık gelir.  $R_s$  kristalin arka yüzeyinde oluşan omik kontak, kristal ile omik kontak arasında büyütme sırasında ya da öncesinde oluşabilecek toz, kir gibi etkenler, metal ile yarıiletken arasında doğal ya da katkılanmış bir arayüzey tabakasının olması ve yarıiletkenin yığın direncinden kaynaklı ortaya çıkar (Nicollian ve Brews, 1982).  $R_{sh}$  arayüzey boyunca kaçak akım yollarından ve eklem bölgesindeki bazı kusurlardan kaynaklanabilir (Nicollian ve Brews, 1982). Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD'ler için Ohm Kanunu (Sze, 1981) kullanılarak hesaplanan  $R_i$  değeri Şekil 2'de

verilmiştir. Şekil 2'den de görüldüğü gibi her iki diyotun  $R_i$  değeri yeterince yüksek gerilim ters beslemde ve yeterince yüksek gerilim doğru beslemde sabit bir değer almaktadır. Bundan dolayı Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD için  $R_s$  ve  $R_{sh}$  değerleri Ohm Kanunu kullanılarak hesaplanmıştır ve Çizelge 1'de verilmiştir. Bu değerlerden de görüldüğü gibi Al/(TSMA)/p-Si SD seri direnci Al/p-Si SD seri direnciyle karşılaştırıldığında kullanılan arayüzey tabakasının etkisinden dolayı yaklaşık 30 kat küçüktür. Her iki diyotun da seri dirençlerinin yüksek olmasının temel nedeni yarıiletken kristal ile omik kontak arasında büyütme sırasında ya da öncesinde oluşabilecek toz, kir gibi etkenler, metal ile yarıiletken arasında doğal (yerli SiO<sub>2</sub> tabakası) ya da katkılanmış bir arayüzey tabakasının (TSMA) olması sonucudur (Nicollian ve Brews, 1982).



Şekil 2. Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD'lerin  $R_i$ -V grafiği

Bir diyotun  $R_s$  değeri ve  $\phi_{B0}$  değeri TE haricinde başka yöntem ve metotlarla da

bulunmaktadır. Bunlardan birisi de Norde Fonksiyonudur (Bohlin, 1986; Norde, 1979). Norde

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.854046

Fonksiyonuna göre  $R_s$  ve  $\Phi_{B0}$  değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak bulunabilmektedir (Norde, 1979; Sevgili ve ark., 2020; Tecimer ve ark., 2018).

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{I}{AA^*T^2} \right\} \quad (2.a)$$

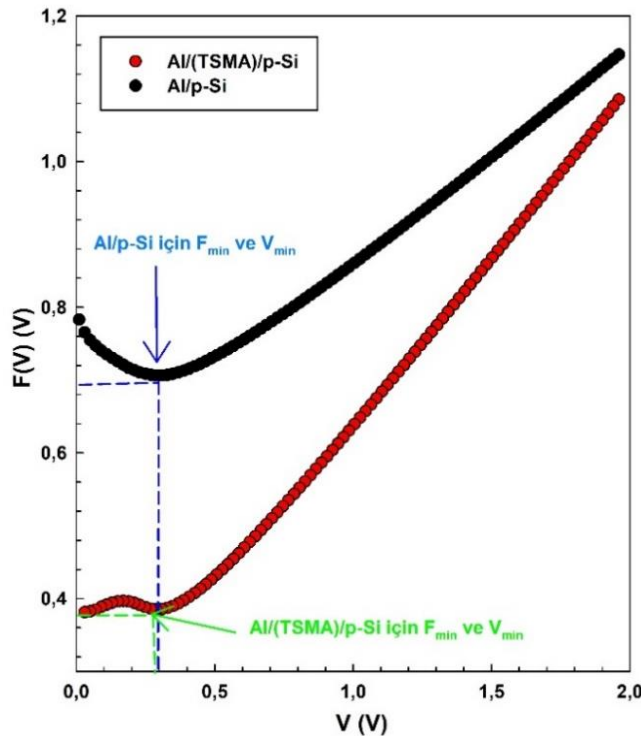
$$\Phi_B = F(V)_{min} + \frac{V_{min}}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (2.b)$$

$$R_s = \frac{kT(\gamma-n)}{qI_{min}} \quad (2.c)$$

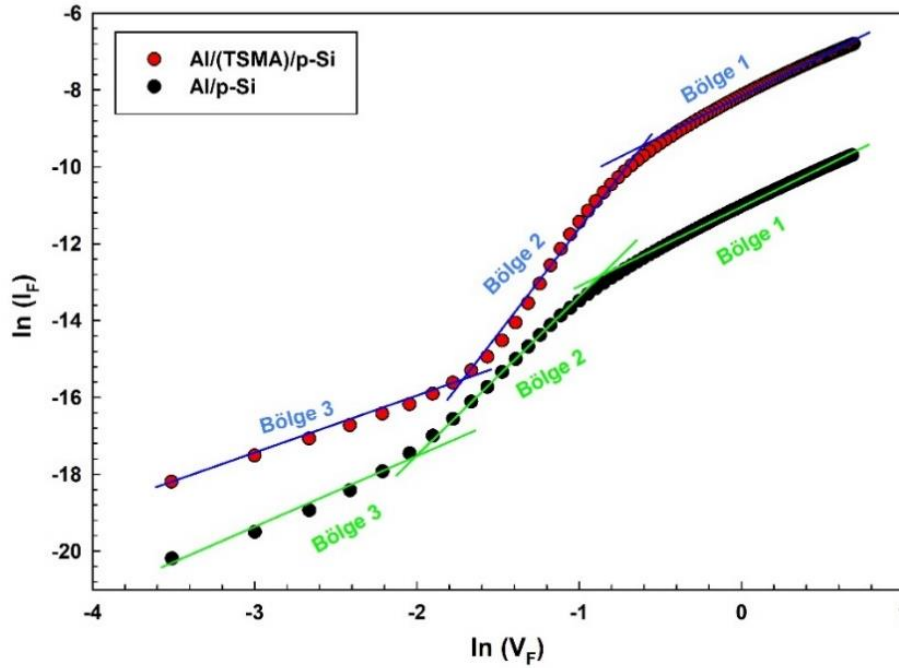
Burada  $\gamma$  TE teorisinde bulunan idealite faktöründen büyük en küçük tamsayı,  $V_{min}$   $F(V)$ - $V$  grafiğinde minimum noktaya karşılık gelen gerilim değeri,  $I_{min}$  ise  $V_{min}$ ' e karşılık gelen minimum akım değeridir. Şekil 3, hem Al/p-Si hem de Al/(TSMA)/p-Si SD için  $F(V)$ - $V$  grafiğini göstermektedir. Şekil 3'ten de görüldüğü gibi her iki diyot için de  $F(V)$  minimum noktaları orta doğru beslem bölgesine ( $0 < V < 0.5$ ) karşılık gelmektedir. Eşitlik (2.b) ve (2.c) kullanılarak hesaplanan  $\Phi_{B0}$  ve  $R_s$  değerleri Çizelge

1'de Norde Fonksiyonu sütununda verilmiştir. Hem Norde fonksiyonu hem de TE teorisinden elde edilen değerlerin birbirinden çok az farklı olduğu görülmektedir. Bunun temel nedeni iki yöntemde farklı gerilimlere karşılık gelen bölgeleri kullanmasından kaynaklanmaktadır (Norde, 1979; Sevgili ve ark., 2020).

Bir diyotun doğru beslemdeki akım iletim mekanizmasını (AİM) incelemek için doğru beslemdeki  $\ln(I_F)$ - $\ln(V_F)$  grafiği çizilmelidir. Bundan dolayı Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD'ler için çizilen  $\ln(I_F)$ - $\ln(V_F)$  grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi hem Al/p-Si hem de Al/(TSMA)/p-Si SD için üç lineer bölge oluşmaktadır ve bunlar sırasıyla Bölge 1, Bölge 2 ve Bölge 3 olarak isimlendirilmişlerdir. Böyle lineerliğe sahip bir grafikte uygulanan gerilim ve akım arasında  $I$ - $V_m$  ilişkisi vardır (Eroğlu ve ark., 2020). Burada  $m$  değeri  $\ln(I_F)$ - $\ln(V_F)$  grafiğinin eğimidir ve her bir diyotun her bir lineer bölgesi için ayrı ayrı hesaplanır.



Şekil 3. Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD'lerin  $F(V)$ - $V$  grafiği



Şekil 4. Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD' lerin  $\ln(I_F)$ - $\ln(V_F)$  grafiği

$m \sim 2$  olduğunda alan-şarjlı-sınırlı-akım (ASSA) davranışı sergilemektedir yani uygulanan akım arttıkça elektrottan filme enjekte olan elektronların artmasını göstermektedir. Enjekte edilen elektron sayısındaki artış, tuzakları doldurmaya ve uzay yüklerinin ortaya çıkmasına neden olur.  $m > 2$  olduğu zaman ise güçlü elektron enjeksiyonu nedeniyle, elektronlar tuzaklardan kaçar ve tuzak-şarjlı-sınırlı-akım (TSSA) alan-şarjlı-sınırlı-akımına katkıda bulunur (Bengi ve ark., 2010; Wagle ve Shirodkar, 2000; Tataroğlu ve ark., 2020a). Al/p-Si SD için Bölge 1, Bölge 2 ve Bölge 3 lineer kısımlarında hesaplanan  $m$  değerleri sırasıyla 2.28, 3.60 ve 1.21 olarak, Al/(TSMA)/p-Si SD için ise Bölge 1, Bölge 2 ve Bölge 3 lineer kısımlarından hesaplanan  $m$  değerleri sırasıyla 2.34, 6.38 ve 1.51 olarak bulunmuştur. Bu durumlar gösteriyor ki her iki diyotta Bölge 1'de ASSA baskın durumda iken, Bölge 2'de TSSA ve Bölge 3'te ise omik davranış baskın durumdadır.

Arayüzey durumları ( $N_{ss}$ ) bir diyotun elektrik ve dielektrik özelliklerini etkiler ve idealden sapmasına neden olur. Yani arayüzey tabakası ve yarıiletken arasında yerleşmiş  $N_{ss}$ 'lerin varlığı aygıtın akım-gerilim ve kapasitans-gerilim ölçümlerine etki eder.  $N_{ss}$  enerjiye bağlı değişim

grafiği aşağıdaki eşitlikler ve doğru beslem I-V verileri kullanılarak hesaplanabilir (Card ve Rhoderick, 1971; Tataroğlu ve ark., 2020b).

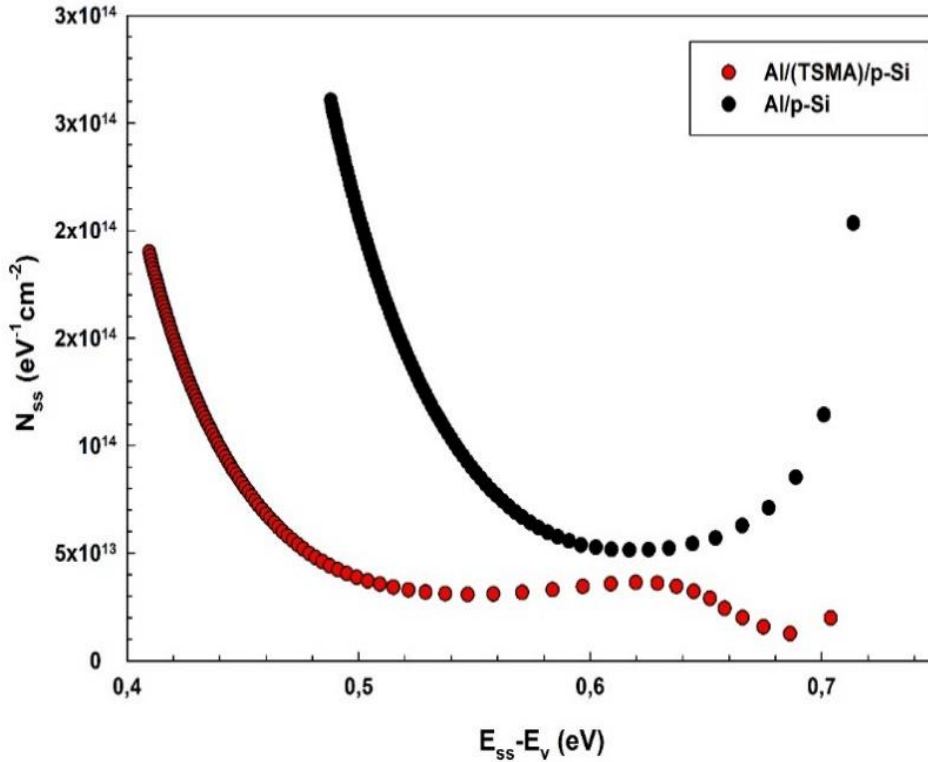
$$n(V) = \frac{q}{kT} \left\{ \frac{V - IR_s}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)} \right\} \quad (3.a)$$

$$\phi_e = \phi_{B0} + \left(1 - \frac{1}{n(V)}\right) (V - IR_s) \quad (3.b)$$

$$E_{ss} - E_V = q(\phi_e - V) \quad (3.c)$$

$$N_{ss}(V) = \frac{1}{q} \left\{ \frac{\epsilon_i}{\delta_i} (n(V) - 1) - \frac{\epsilon_s}{W_D} \right\} \quad (3.d)$$

Burada  $\phi_e$  efektif engel yüksekliği,  $E_{ss}$  arayüzey durum enerjisi,  $E_V$  valans bandı enerjisidir.  $W_D$  ( $= \sqrt{\{2\epsilon_s\epsilon_0(V_0 + kT/q)\}/qN_A}$ ) tüketim bölgesi kalınlığıdır ve her iki diyot için de 1 MHz' deki ters beslem  $C^2$ -V grafiğinin eğiminden bulunan voltaj eksenini kestiği nokta ( $V_0$ ) ve katkı atomlarının yoğunluğu ( $N_A$ ) kullanılarak hesaplanmaktadır. Hem Al/p-Si hem de Al/(TSMA)/p-Si SD hesaplanan  $W_D$  değeri sırasıyla  $2.14 \times 10^{-4}$ ,  $5.11 \times 10^{-5}$  cm olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD' lerin  $N_{ss}-(E_{ss}-E_v)$  grafiği

Ayrıca, her iki diyot için de arayüzey kalınlıkları 1 MHz'deki yalıtkan tabaka kapasitansından ( $C_i = \epsilon_i \epsilon_0 A / \delta_i$ ) hesaplanabilir. Buna göre Al/(TSMA)/p-Si SD için  $\delta_i$  değeri yaklaşık olarak 19.6 nm ve yerli yalıtkan tabakaya ( $\text{SiO}_2$ ) sahip olan Al/p-Si SD için  $\delta_i$  değeri yaklaşık olarak 3.5 nm bulunmuştur. Al/p-Si ve Al/(TSMA)/p-Si SD için elde edilen  $N_{ss}$  enerji dağılım grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, arayüzey tabakasının etkisinden dolayı sarkan bağlar pasifleşmiştir ve verilen enerji bölgesinde Al/(TSMA)/p-Si SD için  $N_{ss}$  değerleri daha düşüktür. Bu arayüzey tabakanın varlığı, taşıyıcıların metal-yarı iletken bağlantısından içeri girmesini engellemekle kalmaz, aynı zamanda yarı iletken yüzeydeki aktif sarkan bağları da etkisiz hale getirir. (Reddy, 2014). Bu sonuç, (TSMA) arayüzey tabakasının varlığının, Al/(TSMA)/p-Si SD' nin  $N_{ss}$  değerinin Al/p-Si'e göre azalmasına neden olduğunu ve performansını iyileştirdiğinin bir başka göstergesidir. Arayüzey durumlarının yüksek olmasının temel nedenleri arasında özellikle metal ile yarıiletken arasında oluşabilecek ince bir yerli

oksit tabaka, arayüzey tabakası oluştururken oluşabilecek kirlilikler, tüketim bölgesi kalınlığı ve arayüzey tabakasının yüksek dielektrik değere sahip olması gösterilebilir (Yakuphanoğlu, 2008; Taşçıoğlu ve ark., 2012).

Her iki diyot için de elde edilen deneysel değerlerden de anlaşılıyor ki Al/(TSMA)/p-Si SD için hesaplanan seri direnç ( $R_s$ ), idealite faktörü ( $n$ ) ve arayüzey durumları ( $N_{ss}$ ) değerleri Al/p-Si SD için hesaplanan değerlerle kıyaslandığında arayüzey tabakası (TSMA) bu parametreleri iyileştirmiştir.

## SONUÇ

Terbiyum katkılı Seryum Magnezyum Alüminat (TSMA) arayüzey tabakasının, arayüzeye sahip Al/(TSMA)/p-Si SD ve arayüzeye sahip olmayan Al/p-Si SD hazırlandı ve bunların elektriksel ölçümleri gerçekleştirildi. I-V verileri kullanılarak TE teorisinden  $n$ ,  $R_s$ ,  $I_0$  ve  $\Phi_{B0}$  değerleri, Norde foksitonundan ise  $R_s$  ve  $\Phi_B$  değerleri hesaplandı. Elde edilen değerlerin arasında çok küçük farklar olduğu ve bu farkların kullanılan metodun doğasına yani çalışma gerilim bölgelerinin



Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.854046

farklılıklarından kaynaklanmasından dolayı olduğu belirtildi. Al/(TSMA)/p-Si SD için elde edilen  $N_{ss}$  değeri Al/p-Si SD için elde edilen  $N_{ss}$  değerinden düşük olduğu görüldü. Deneysel olarak elde edilen veriler ışığında anlaşılıyor ki, Terbiyum katkılı Seryum Magnezyum Alüminat idealite faktörünün değerini ideal durum olan 1'e yaklaştırmış, seri direncin ve arayüzey durumlarının iyileştirmesine katkı sağlamıştır. Bu çalışmanın sonucunda açıkça görülüyor ki NTE'lerden birisi ile katkılanmış olan Terbiyum katkılı Seryum Magnezyum Alüminat (TSMA) arayüzey tabakası içeren aygıtın elektriksel performansında bazı iyileştirmeler gerçekleşmiştir.

### ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar, bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemi.

### ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar, bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Altındal, Ş., Farazin, J., Pirgholi-Givi, G., Maril, E., Azizian-Kalandaragh, Y., 2020. The effects of (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>-PVP) interfacial film on the dielectric and electrical features of Al/p-Si (MS) Schottky barrier diodes (SBDs). *Physica B: Condensed Matter*, 582:411958.
- Badali, Y., Azizian-Kalandaragh, Y., Uslu, İ., Altındal, Ş., 2020. Investigation of the effect of different Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-x: PVA (x= Sm, Sn, Mo) thin insulator interface-layer materials on diode parameters. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:8033-8042.
- Bengi, A., Aydemir, U., Altındal, Ş., Özen, Y., Özçelik, S., 2010. A comparative study on the electrical characteristics of Au/n-Si structures with anatase and rutile phase TiO<sub>2</sub> interfacial insulator layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 505:628-633.
- Bilkan, Ç., Azizian-Kalandaragh, Y., Sevgili, Ö., Altındal, Ş., 2019. Investigation of the efficiencies of the (SnO<sub>2</sub>-PVA) interlayer in Au/n-Si (MS) SDs on electrical characteristics at room temperature by

- comparison. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30:20479-20488.
- Binnemans, K., Jones, P. T., 2015. Rare Earths and the Balance Problem. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1:29-38.
- Bohlin, K. E., 1986. Generalized Norde plot including determination of the ideality factor. *Journal of Applied Physics*, 60:1223-1224.
- Bonificio, W. D., Clarke, D. R., 2016. Rare-Earth Separation Using Bacteria. *Environmental Science & Technology Letters*, 3:180-184.
- Card, H. C., Rhoderick, E. H., 1971. Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4:1589-1601.
- Chen, Z., 2011. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, 29:1-6.
- Eroğlu, A., Demirezen, S., Azizian-Kalandaragh, Y., Altındal, Ş., 2020. A comparative study on the electrical properties and conduction mechanisms of Au/n-Si Schottky diodes with/without an organic interlayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:14466-14477.
- Kacus, H., Yilmaz, M., Kocyigit, A., Incekara, U., Aydoğan, S., 2020. Optoelectronic properties of Co/pentacene/Si MIS heterojunction photodiode. *Physica B: Condensed Matter*, 597:412408.
- 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 Geoscience*, 4:535-539.
- Lederer, F. L., Curtis, S. B., Bachmann, S., Dunbar, W. S., MacGillivray, R. T. A., 2017. Identification of lanthanum-specific peptides for future recycling of rare earth elements from compact fluorescent lamps. *Biotechnology and Bioengineering*, 114:1016-1024.
- Liang, T., Li, K., Wang, L., 2014. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186:1499-1513.
- Liu, H., Zhang, Y., Luan, Y., Yu, H., Li, D., 2020. Research Progress in Preparation and Purification of Rare Earth Metals. *Metals*, 10:1-13.

- Liu, Y.-F., Zhang, S.-G., Liu, B., Shen, H.-L., 2019. An alkaline fusion mechanism for aluminate rare earth phosphor: cation–oxoanion synergies theory. *Rare Metals*, 38:299–305.
- Mancheri, N. A., 2015. World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. *Resources Policy*, 46:262–271.
- Massari, S., Ruberti, M., 2013. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38:36–43.
- Nakamura, E., Sato, K., 2011. Managing the scarcity of chemical elements. *Nature Materials*, 10:158–161.
- Naumov, A. V., 2008. Review of the world market of rare-earth metals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 49:14–22.
- Nicollian, E. H., Brews, J. R., 1982. Metal Oxide Semiconductor (MOS) Physics and Technology. New York.
- Norde, H., 1979. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of Applied Physics*, 50:5052–5053.
- Pei, W., Chen, J., You, D., Zhang, Q., Li, M., Lu, Y., Fu, Z., He, Y., 2020. Enhanced photovoltaic effect in Ca and Mn co-doped BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films. *Applied Surface Science*, 530:147194.
- Reddy, M.S.P., Sreenu, K., Reddy, V.R., Park, C., 2017. Modified electrical properties and transport mechanism of Ti/p-InP Schottky structure with a polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer interlayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28:4847-4855.
- Rajagopal Reddy, V., Manjunath, V., Janardhanam, V., Kil, Y. H., Choi, C. J., 2014. Electrical properties and current transport mechanisms of the Au/n-GaN Schottky structure with solution- processed high-k BaTiO<sub>3</sub> interlayer. *Journal of Electronic Materials*, 43: 3499–3507.
- Reddy, V. R., 2014. Electrical properties of Au/polyvinylidene fluoride/n-InP Schottky diode with polymer interlayer. *Thin Solid Films*, 556:300–306.
- Rhoderick, R. H., Williams, E. H., 1988. *Metal-Semiconductor Contacts* (2nd ed.). London: Oxford University Press.
- Sevgili, Ö., Yıldırım, M., Azizian-Kalandaragh, Y., Altındal, Ş., 2020. A comparison study regarding Al/p-Si and Al/(carbon nanofiber–PVP)/p-Si diodes: current/impedance–voltage (I/Z–V) characteristics. *Applied Physics A*, 126:634.
- Sze, S. M., 1981. *Physics of Semiconductor Devices* (2nd ed.). New York: Wiley.
- Taşçıoğlu, İ., Soylu, M., Altındal, Ş., Al-Ghamdi, A.A., Yakuphanoglu, F., 2012. Effects of interface states and series resistance on electrical properties of Al/nanostructure CdO/p-GaAs diode. *Journal of Alloys and Compounds*, 541:462-467.
- Tataroğlu, A., Büyükbaş Ulusan, A., Altındal, Ş., Azizian-Kalandaragh, Y., 2020a. A Compare Study on Electrical Properties of MS Diodes with and Without CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PVP Interlayer. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, doi.org/10.1007/s10904-020-01798-x
- Tataroğlu, A., Altındal, Ş., Azizian-Kalandaragh, Y., 2020b. Comparison of electrical properties of MS and MPS type diode in respect of (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP) interlayer. *Physica B: Condensed Matter*, 576:411733.
- Tecimer, H.U., Alper, M.A., Tecimer, H., Tan S.O., Altındal, Ş., 2018. Integration of Zn-doped organic polymer nanocomposites between metal semiconductor structure to reveal the electrical qualifications of the diodes, *Polymer Bulletin*, 75:4257–4271.
- URL-1.2020. [https://www.gao.gov/new.items/d10617r.pdf/](https://www.gao.gov/new.items/d10617r.pdf)  
Amerika Birleşik Devletleri Hükümeti Sorumluluk Ofisi, Savunma Tedarik Zincirinde Nadir Bulunan Toprak Malzemeler. 10 Aralık 2020.
- Wagle, S., Shirodkar, V., 2000. Space-charge-limited conduction in thin film Al/Sb<sub>2</sub>Pb<sub>1</sub>Se<sub>7</sub>/Al devices. *Brazilian Journal of Physics*, 30: 380–385.
- Yakuphanoglu, F., 2008. Analysis of interface states of metal–insulator–semiconductor photodiode with n-type silicon by conductance technique. *Sensors and Actuators A: Physical*, 147: 104-109.
- Yerişkin, S.A., 2019. The investigation of effects of (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PVP) organic-layer, surface states, and series resistance on the electrical characteristics and the sources of them. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30:17032–17039.

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.854046

**Yerişkin, S.A., Balbaşı, M., Orak, İ.,** 2017. The effects of (graphene doped-PVA) interlayer on the determinative electrical parameters of the Au/n-Si (MS) structures at room temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28:14040–14048.



## Gadoliniumun Tatlı Su Omurgasız *Dreissena polymorpha* Üzerindeki Biyokimyasal Etkileri

Osman Serdar<sup>1</sup>, Numan Yıldırım<sup>2\*</sup>, Şule Tatar<sup>3</sup>, Nuran Cıkıkoğlu Yıldırım<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Munzur Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi TR62000 Tunceli, Türkiye

<sup>2</sup>Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Organik Tarım Programı TR62000 Tunceli, Türkiye

<sup>3</sup>Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Laboratuvar Teknolojisi Programı, TR62000 Tunceli, Türkiye

osmserdar@gmail.com<sup>ID</sup>, \*numanyildirim44@gmail.com<sup>ID</sup>, sule2378@gmail.com<sup>ID</sup>, nurancyildirim@gmail.com<sup>ID</sup>

Makale gönderme tarihi: 02.02.2021, Makale kabul tarihi: 24.05.2021

### Öz

Bu çalışma, metabolik ve oksidatif stres biyobelirteçlerinin analizi yoluyla, su kirliliğinin iyi bir biyoindikatörü olarak kabul edilen tatlı su omurgasız *Dreissena polymorpha* üzerindeki Gadolinium (Gd) toksisitesini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Öncelikle çalışmamızda Gd'nin *D. polymorpha* üzerindeki LC50 değeri belirlenmiştir. *D. polymorpha*, kontrollü koşullar altında 24 ve 96 saatlik bir süre boyunca üç letal olmayan Gd konsantrasyonuna (1/20, 1/10 ve 1/5 LC50 değerine) maruz bırakılmıştır. TBARS ve CYP1A1 seviyeleri ELISA kiti kullanılarak belirlenmiştir. CYP1A1 ve TBARS düzeylerinin tüm gruplarda 24. ve 96. saatte kontrol grubuna göre arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar, Gd'nin tatlı su omurgasızları, *D. polymorpha* için bir risk olarak kabul edilebileceğini ve bu nedenle alıcı ortamlara deşarjının denetlenmesi gerektiğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** CYP1A1, *dreissena polymorpha*, gadolinium, TBARS

## Biochemical Effects of Gadolinium on a Freshwater Invertebrate *Dreissena Polymorpha*

### Abstract

This study aims to assess the toxicity of Gadolinium (Gd) on a freshwater invertebrate *Dreissena polymorpha*, considered a good bioindicator of aquatic pollution, through the analysis of metabolic and oxidative stress markers. Firstly, LC50 value of Gd for *D. polymorpha* was determined in our study. *D. polymorpha* were exposed to the three sublethal Gd concentrations (1/20, 1/10 and 1/5 of LC50 value) for a period of 24 and 96 hours under controlled conditions. TBARS and CYP1A1 levels were determined by using ELISA kit. The CYP1A1 and TBARS levels was found to be increased in the all groups at 24 and 96 h When compared to control group. These results show that Gd can be considered a risk for freshwater invertebrate, *D. polymorpha* and as such its discharge in the receiving environment should be supervised.

**Keywords:** CYP1A1, *dreissena polymorpha*, gadolinium, TBARS

### GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE'ler) doğal olarak çevreye dağılmıştır ve dünya çapında tarımda ve yüksek teknoloji malzemelerinde giderek daha fazla kullanılmaktadır, bu nedenle antropojenik kirlilik ve çevresel riskleri arttırmaktadır (Bergsten-Torralba ve ark., 2020).

NTE'ler, lantanit serisinin 15 elementini, Lantan ila Lutetium, Scandiumve Yttrium'u

içermektedir. NTE'ler, genellikle "+3" oksidasyon durumunda benzer kimyasal özelliklere sahiptir ve nadir olarak adlandırılırsalar da, bazıları doğada kadmiyum veya selenyumdan daha fazladır (Gwenzi ve ark., 2018; Xu ve ark., 2017; Gonzalez ve ark., 2015). Günümüzde, tarımsal ve teknolojik endüstrilerdeki NTE'lere, özellikle elektrikli arabalar, akıllı telefonlar, TV'ler ve güçlü mıknatıslar gibi yüksek teknoloji ürünlerine küresel

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.873218

bir bağımlılık vardır. Antropojenik NTE'lerin çevreye önemli giriş yollarından biri tarımda gübre uygulamasıdır (Balaram, 2019; Kulaksız ve Bau, 2013).

NTE'lerin suda yaşayan organizmalar üzerindeki toksisitesi tam olarak anlaşılmamıştır ve en çok çalışılan 17 element La, Ce, Gd ve Y'dir (Blinova ve ark., 2020; Pagano ve ark., 2015). Ca ile rekabet, Mg ikamesi veya fosfatlar veya karbonatlarla çökeltme dahil olmak üzere lantanitleri inhibe edici etki için farklı mekanizmalar daha önce gözlemlenmiştir. (Sneller ve ark., 2000). Bunun yanı sıra, bazı test ortamlarında toksisiteye neden olan serbest antanit konsantrasyonunun, pH artışı ile büyük ölçüde azaldığı da gözlemlenmiştir (Weltje ve diğerleri, 2004). Bu nedenle, metal engelleyici etkiler yalnızca doğrudan toksisitelere bağlı değildir, aynı zamanda ligandlarla kompleksleşme ve diğer metallerle rekabet, etkilerinin incelenmesine müdahale edebilir (El-Akl ve ark., 2015).

NTE'lerin, konsantrasyonlarına ve maruz kalan organizmalara bağlı olarak toksik etkiler veya büyümeyi uyarıcı etki üretebildiği bilinmektedir (Bergsten-Torralbaa, 2020). Lantanitlerin çevreye girişi, genellikle ng L<sup>-1</sup> aralığında bir konsantrasyona neden olur (Kulaksız ve Bau, 2013; Klaver ve ark., 2014; Hatje ve ark., 2016). Klinik analizlerde Gd bazlı kontrast ajanların (CABGd) kullanılması nedeniyle, birçok çalışma, sucül sistemlerde antropojenik aktivitelerin bir göstergesi olarak Gd'nin potansiyel kullanımını doğrulamaktadır (Elbaz-Poulichet ve ark., 2002; Knappe ve ark., 2005).

Oksidatif stres, reaktif oksijen türlerinin (ROS) aşırı birikmesi nedeniyle gelişir. Kabaca tüm biyotik ve abiyotik stresleri gerçekleştiren fizyolojik ve kimyasal olayları kontrol eder (Demidchik, 2015). Oksidatif strese yol açan redoks dengesizliğinde çeşitli NTE'lerin rolü, hem bitki hem de hayvan modellerinde yürütülen bir dizi bağımsız çalışmada gösterilmiştir ve pek çok NTE'nin oksidatif strese neden olduğu rapor edilmiştir (Tseng ve ark., 2012; Wang ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2013).

Tiobarbitürik asit reaktif maddeler (TBARS) olarak ölçülen lipid peroksidasyonu, çeşitli çalışmalarda farklı çevresel kirleticilere yanıt olarak oksidatif stresin bir belirteci olarak sıklıkla kullanılmıştır (Almroth ve ark., 2005; Choi and Oris

2000; Oakes and Van Der Kraak 2003; Roméo ve ark., 2000).

Hem laboratuvar hem de arazi koşullarında en kapsamlı şekilde araştırılan suda belirli ksenobiyotik türlerinin varlığına en erken biyolojik tepkilerinden biri olan bir biyobelirteç de hepatik karışık fonksiyonun geniş ailesine ait olan ve Faz I ksenobiyotik biyotransformasyonda rol oynayan oksidaz enzimlerinden biri olan sitokrom P450'dir. (Whyte ve ark., 2000; Široka ve Drastichova 2004). Sitokromlar P450 (CYP), ksenobiyotiklerin metabolizmasında ve degradasyonunda rol alan monooksijenazlardır (Guengerich, 2000). CYP450'ler arasında, CYP1A1, geniş bir ksenobiyotik gurubu tarafından yüksek oranda indüklendiği için büyük ilgi görmüştür (Dension ve ark., 2003). CYP1A1'in regülasyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir, ancak tam olarak anlaşılmamıştır. Stresli koşullar da dahil olmak üzere fizyolojik koşullardaki değişiklikler, CYP1A1 ekspresyonunu artırdığı bilinmektedir (Anwar-Mohamed ve ark, 2009).

*D. polymorpha* güçlü bir oksidatif savunmaya sahip olduğundan ve ksenobiyotiklere nispeten yüksek bir dirence sahip olduğundan, ekotoksikolojik deneyler yapmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Faria ve ark., 2009).

Bildiğimiz kadarıyla mevcut çalışma gadolinyumun (Gd)'ın *Dreissena polymorpha* üzerindeki toksik etkilerinin CYP1A1 ve TBARS seviyelerindeki değişikliklerin incelendiği çok az sayıda çalışmadan birisidir.

## MATERYAL VE METOD

*D. polymorpha* bireyleri Fırat Nehri'nden (38° 48' 25" K, 38° 43' 51" D) toplandı. Organizmalar laboratuvara hızlı bir şekilde plastik şişelerde getirildi. Deneylerde kullanılmadan önce 15 gün 18 °C'de tutulan bir odada 20 L havalandırılmalı bir akvaryumda doğal yaşam koşullarına benzer ortam dizayn etmek için 12 saatlik bir aydınlık: karanlık döngüsünde plankton ile beslendi. Çalışma için benzer gelişim aşamasındaki organizmalar seçilmiş ve deneysel çalışma süresince beslenmemiş ve 24 saatte bir kontrol edilmiş, ölü bireyler sayılmış ve deneysel akvaryumdan çıkarılmıştır. Hareketsizlik ölüm kriteri olarak kabul edilmiştir.

LC50'yi belirlemek için standart bir test değeri (APHA, 1998) kullanılmıştır. LC50 değeri

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.873218

332.20 mgL<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Ardından *D. polimorpha* bireyleri, 24 ve 96 saat boyunca üç subletal Gd konsantrasyonuna (LC50 değerinin 1/20, 1/10 ve 1/5 oranlarında) maruz bırakılmıştır. Gd (Gadolinium (III) klorür heksahidrat, GdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> içeren solüsyonlar sentetik olarak hazırlanmıştır. Dört deney grubu tasarlanmış olup: Kontrol grubuna hiç Gd uygulaması yapılmamış, A grubuna: 17 mgL<sup>-1</sup>, B: 33 mgL<sup>-1</sup>, C: 66 mgL<sup>-1</sup> Gd uygulaması yapılmıştır.

Analizler için numuneler önce tartılmış ve 1/5 ağırlık/hacim oranında PBS tamponu (fosfat ile tamponlanmış tuz çözeltisi) eklenerek ve buzlu homojenizatör kullanılarak homojenize edilmiştir. Homojenleştirilmiş numuneler, soğutulmalı santrifüjde 17.000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiş; Elde edilen süpernatantlar hemen -70 °C'de derin dondurucuya alınmış ve ölçümleri yapılana kadar orada tutulmuştur. Cayman Chemical şirketinden satın alınan ELISA kiti kullanılarak dokulardaki TBARS seviyeleri belirlenmiştir (katalog numarası TBARS: 10009055). CYP1A1, Cusabio şirketinden satın alınan ELISA kiti kullanılarak belirlenmiştir (katalog no: CSB-EL006395FI).

İstatistiksel analiz için SPSS PASW Statistics 18 versiyonu kullanılmıştır. Aynı

maruziyet süresinde (<sup>abc</sup>p<0.05) üç uygulama grubundaki (A, B, C) istatistiksel farklılıkları değerlendirmek için tek yönlü ANOVA ve Duncan'ın çoklu aralık testleri kullanılmıştır. Aynı uygulama grubunda maruz kalma süreleri arasındaki farklılıkları karşılaştırmak için iki uçlu bağımsız T testi kullanılmıştır (\*p <0.05).

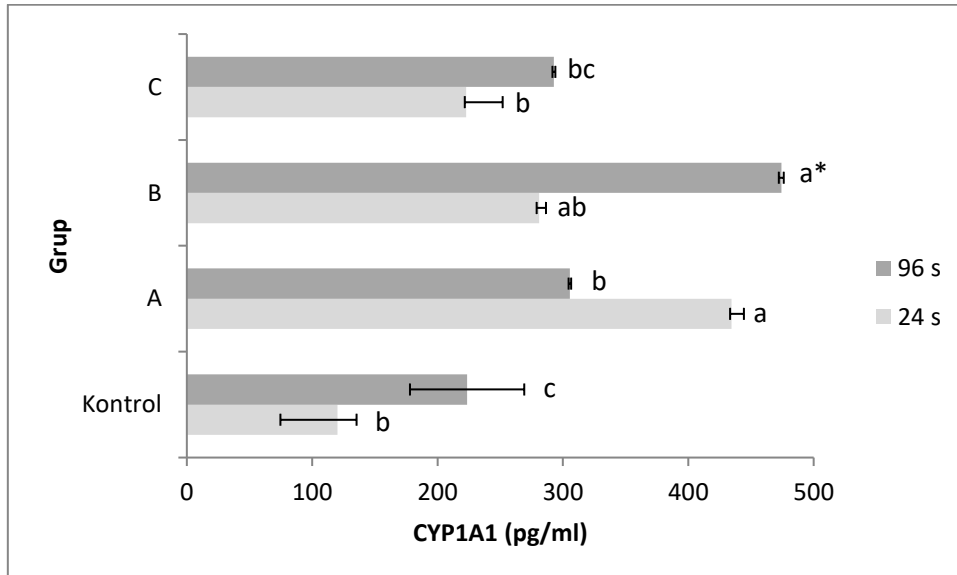
## BULGULAR

### CYP1A1 Düzeyleri

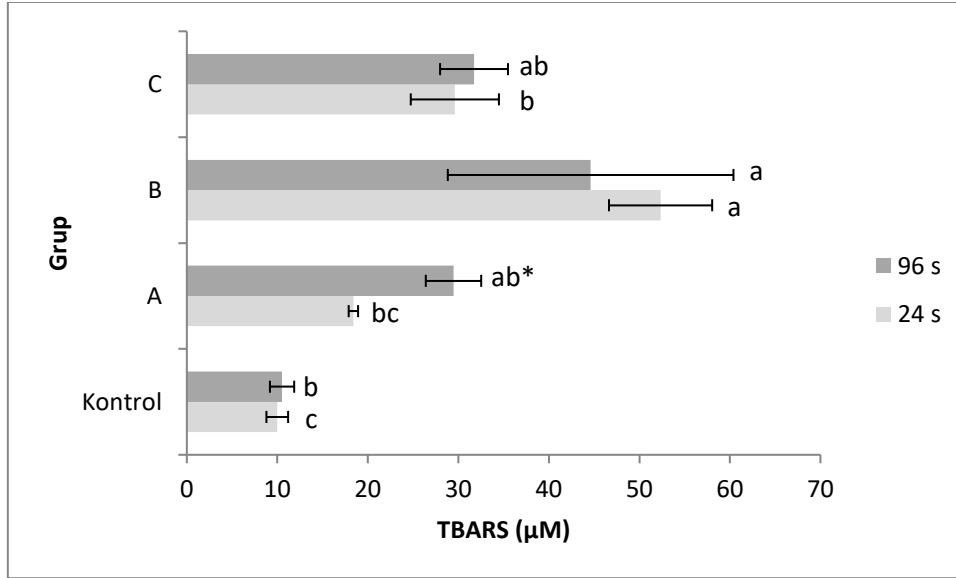
24 ve 96. Saat boyunca Gd maruziyetinin sonrasında CYP1A1 enzim aktivitesinin kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, tüm gruplarda arttığı bulundu (p<0.05). Maruz kalma süreleri karşılaştırıldığında, istatistiksel olarak anlamlı farklılık sadece B grubunda bulundu (p<0.05) (Şekil 1).

### TBARS Seviyeleri

Gd maruziyetinde kontrol grubu ile karşılaştırıldığında TBARS düzeylerinin 24. ve 96. saatte tüm gruplarda arttığı saptandı (p<0.05). Maruz kalma süreleri karşılaştırıldığında sadece B grubunda istatistiksel olarak anlamlı fark bulundu (p <0.05) (Şekil 2).



**Şekil 1.** Farklı dozlarda Gd uygulanan *D. polimorpha*'da CYP1A1 (pg / mL) enzim aktivitesindeki değişiklikler. Barlar üzerindeki farklı harfler, aynı uygulama periyodundaki gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkı belirtir, <sup>abc</sup>p<0.05 (Duncan'ın çoklu karşılaştırma testine göre). \*; aynı uygulama grubunda 24. ve 96. saatler arasındaki istatistiksel farkı gösterir (Bağımsız T-testi)



**Şekil 2.** Farklı dozlarda Gd uygulanan *D. polymorpha*'da TBARS ( $\mu\text{M}$ ) seviyelerindeki değişiklikler. Barlar üzerindeki farklı harfler, aynı uygulama periyodundaki gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkı belirtir,  $^{abc}p < 0.05$  (Duncan'ın çoklu karşılaştırma testine göre). \*; aynı uygulama grubunda 24. ve 96. saatler arasındaki istatistiksel farkı gösterir (Bağımsız T-testi) indükleyebilir (Feng ve diğerleri 2010; Xia ve diğerleri, 2011).

## TARTIŞMA

Yapılan çeşitli çalışmalardan elde edilen verilere göre çeşitli metal kaynaklı sitotoksitenin altında yatan mekanizma olarak oksidatif stres olduğunu göstermektedir (Yang ve ark., 2004; Milatovic ve ark., 2007).

Lantanid ailesinin bir üyesi olan gadolinyum (Gd), çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmıştır. Gd-şelatlı türevler, manyetik rezonans görüntüleme için bir kontrast ortam olarak klinik uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Adding ve ark. 2006). Gadolinyum, çok düşük konsantrasyonlarda birçok kalsiyum kanallarının önemli bir engelleyicisidir. Bunun sonucu olarak, düz, iskelet ve

kalp kaslarının kasılması gibi; sinir uyarılarının iletimi ve kan pıhtılaşması gibi pek çok fizyolojik süreçleri engelleyebilir. Aynı zamanda,  $\text{Ca}^{2+}$  ile aktive edilmiş  $\text{Mg}^{2+}$ -adenozin trifosfataz, bazı dehidrojenazlar ve kinazlar ve glutatyon S-transferazlar gibi belirli enzimlerin aktivitesini de inhibe eder. Aynı zamanda, kalsiyum algılama reseptörleri üzerinde bir agonist görevi görür (Quarles ve ark., 1994). Gadolinyum ayrıca bazı sitokinlerin ekspresyonunu artırabilir, mitokondriyal fonksiyonu inhibe edebilir ve oksidatif stresi

Nadir toprak elementleri ve sucul organizmalara toksik etkileri çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Romero-Freire vd. (2019), hafif, orta ve ağır nadir toprak elementlerini temsil eden üç lantanit (Ce, Gd, Lu) karışımının toksik etkilerini yedi farklı su türünde, yani simbiyotik bir bakteri (*Aliivibrio fischeri*) mikroalg (*Raphidocelis subcapitata*), yeşil mikroalg (*Chlorella vulgaris*), planktonik rotifer (*Brachionus calyciflorus*), ostrakod (*Heterocypris incongruens*), su piresi (*Daphnia magna*) ve zebra balığı (*Danio rerio*) çalışmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, testin başlangıcından itibaren tüm test ortamlarında lantanit içeriğinin zamanla azaldığını öngörmüştür. Lantanitlerin başlıca toksik etkilerinin *A. fischeri*, *R. subcapitata* ve *B. calyciflorus* üzerine olduğu bulunmuştur. Yapılan bir başka çalışmada, beş lantanidin (La, Ce, Pr, Nd ve Gd) toksisitesi, 21 gün boyunca üç suda yaşayan mikrokabuklular (*Thamnocephalus platyurus*, *Daphnia magna* ve *Heterocypris incongruens*) üzerinde çalışılmış ve sonuçlar lantanitlerin kabuklular için kronik olarak toksik olduğunu göstermiştir. (Blinova ve ark., 2018). Bu çalışmada ise Gd'nin bir tatlısu omurgasız olan *Dreissena polymorpha* üzerindeki toksik etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.873218

TBARS, oksidatif stresi değerlendirmek için indirekt bir yöntemdir, reaktif oksidan radikaller ile hücrenin lipid membranı arasındaki etkileşimi temsil eder. NTE'lere in vivo veya in vitro maruziyetin lipid peroksidasyonu, ROS oluşumu, proinflatuar araçların üretimi ve glutatyon peroksidaz (GPx), katalaz (CAT) ve süperoksit dismutaz (SOD) gibi antioksidan enzimlerin aktivasyonu ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Pagano ve ark., 2015). Pereira ve ark., (2012) tarafından yapılan bir çalışmada Nefrektomi sonrası Gd uygulanan sıçanlarda TBARS seviyelerinin arttığı bulunmuştur bu durum Gd'nin oksidatif strete bir artışı neden olduğunu düşündürmüştür. Cho ve diğerleri, (2014) ise; Gd maruziyetine bağlı olarak insan lenfositlerinde ROS seviyelerinin arttığını bulmuşlardır. Pereira vd. (2012) sıçan kortikal nöronlarında Gd maruziyetine bağlı olarak ferritin ve transferrin aşırı doyumluğunun lipid peroksidasyonu arttırdığını göstermişlerdir. Ayrıca ROS oluşumunun da Gd uygulamasına bağlı olarak arttığı bulunmuştur (Xia ve ark. 2011). Abdelnour ve ark., (2019) nadir toprak elementlerinin (seryum ve lantan) hayvan sağlığı ve üretimi üzerindeki etkilerini araştırmış ve NTE'lerin MDA'yı düşürerek oksidatif durumu iyileştirdiğini öne sürmüşlerdir. Durmuş vd., (2015) diyetdeki lantan oksit seviyelerinin (0, 100, 200, 300 veya 400 mgkg<sup>-1</sup>) yumurtlayan tavukların yumurta lipid peroksidasyonu üzerindeki etkilerini belirlemişler. Malondialdehit (MDA) serum konsantrasyonunun azaldığını bulmuşlardır.

Hanana (ve diğerleri, 2017), tatlı su omurgasızları olan zebra midyesi *Dreissena polymorpha*'da LaCl<sub>3</sub>'e kronik altı maruziyetin etkisini araştırmıştır. Biyoyararlanımını değerlendirmek için midye dokularında La konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Biyoyararlanıma ek olarak; oksidatif ve genetik hasar biyobelirteçleri, çoklu biyobelirteç yaklaşımı ile değerlendirilmiştir. 1250 µg L<sup>-1</sup> LaCl<sub>3</sub>'e 28 gün maruz kaldıktan sonra LPO'da önemli bir artış bulunmuştur. Yapılan başka bir çalışmada, GdCl<sub>3</sub> uygulaması da çoklu biyobelirteç yaklaşımı ile 28 gün boyunca zebra midyeleri üzerinde çalışılmıştır. Bulgulara göre, GdCl<sub>3</sub> maruziyeti sonrası SOD ve sitokrom c-oksidadin (CO<sub>1</sub>) arttığını göstermektedir. Aynı zamanda, CAT ve GST gen ekspresyonun, lipid peroksidasyonu ve genotoksisite üzerinde hiçbir spesifik etki olmaksızın azaldığı görülmüştür (Hanna ve ark., 2020).

Pinto ve ark., (2019) oksidatif stres belirteçlerinin analizi yoluyla La'nın midye *Mytilus galloprovincialis* üzerindeki toksisitesini değerlendirmişlerdir. Organizmalar, 28 günlük bir süre boyunca (0, 0.1, 1, 10 mgL<sup>-1</sup>) farklı La konsantrasyonlarına maruz bırakılmıştır.

La maruziyeti sonrası midyelerde, özellikle orta konsantrasyonlarda antioksidan savunmalar SOD ve GPx'in yanı sıra biyotransformasyon enzimlerinin GST'lerinin aktivasyonu ile biyokimyasal bir cevap olduğu görülmüştür. GSH/GSSG'deki azalma Oksidatif stres oluştuğunun bir göstergesi olsa da oksidatif hasarın düşen lipid peroksidasyon seviyeleri ile önlediği görülmüştür. Henriques ve ark., (2019) Gd'ye maruz kalmanın midye metabolizmasındaki azalma, oksidatif stresin indüksiyonu ve nörotoksisite dahil olmak üzere *M. galloprovincialis*'in biyokimyasal performansını özellikle orta konsantrasyonlarda güçlü bir şekilde etkilediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada ise; TBARS düzeyleri Gd maruziyeti sonrası kontrol grubuna göre 24. ve 96. saatte tüm gruplarda artmış olduğu bulunmuştur (p < 0.05).

Dube ve ark., (2019) genç gökkuşağı (*Oncorhynchus mykiss*) alabalığındaki NTE'lerin öldürücü ve ölümcül olmayan toksisitesini incelemişlerdir. Balıklar, 15 °C'de 96 saat boyunca aşağıdaki 7 farklı NTE'nin (Seryum, erbiyum, gadolinyum, lantan, neodimyum, samaryum ve itriyum) artan konsantrasyonlarına (0.064, 0.32, 1.6, 8 ve 40 mgL<sup>-1</sup>) maruz bırakılmıştır. Gökkuşağı alabalığı ile gözlenen tepkilerden farklı olarak CYP1A1 gen ekspresyonunun arttığını bulmuşlardır. Sitokrom P450, işlevinin Fe'nin oksidasyon durumuna (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) bağlı olduğu hemoproteinlerdir; daha toksik ve elektronegatif NTE'lerin bu redoks süreçlerine müdahale edebileceği ileri sürülmüştür. Gen ekspresyonundaki artışın, sitokrom P450 enzim aktivitesi kaybına karşı koymak için bir telafi mekanizması olabileceği düşünülmektedir. Bizim çalışmamızda da çalışmada, Gd maruziyetinde kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, 24 ve 96. saatte tüm gruplarda CYP1A1 enzim aktivitesinin arttığı bulunmuştur.

## SONUÇ

Elde edilen sonuçlara göre, 24 ve 96 saat boyunca Gd uygulanan tüm gruplarda bir biyotransformasyon enzimi olan CYP1A1 ile oksidatif stresin bir biyobelirteçi olan TBARS



Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.873218

seviyelerinde önemli artışlar saptanmıştır. Bu bulgular Gd'nin *D. polymorpha*'da oksidatif stres ve toksisiteye indüklediğini göstermiştir. Ayrıca, Gd'nin tatlı su omurgasızları, *D. polymorpha* için bir risk olarak kabul edilebileceğini ve bu nedenle çevreye deşarjının denetlenmesi gerektiğini de göstermektedir.

### ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar bu çalışmada herhangi bir şekilde çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

### ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazarlar yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulduğunu beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Abdelnour, S.A., Abd El-Hack, M.E., Khafaga, A.F., Noreldin, A.E., Arif, M., Chaudhry, M.T., Losacco, C., Abdeen, A. ve Abdel-Daim, M.M. (2019). Impacts of rare earth elements on animal health and production: Highlights of cerium and lanthanum. *Science of the Total Environment*, 672, 1021-1032.
- Adding, L.C., Gerard, L.B. ve Lars, E.G. (2006). Basic experimental studies and clinical aspects of gadolinium salts and chelates. *Cardiovascular Drug Reviews*, 19, 41– 56.
- Almroth, B.C., Sturve, J., Berglund, A. ve Förlin, L. (2005). Oxidative damage in eelpout (*Zoarces viviparus*), measured as protein carbonyls and TBARS, as biomarkers. *Aquatic Toxicology*, 73, 171–180.
- Anwar-Mohamed, A., Elbekai, R.H. ve El-Kadi, A.O.S. (2009). Regulation of CYP1A1 by heavy metals and consequences for drug metabolism. *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology*, 5(5), 501-521
- Balaram, V. (2019). Rare Earth Elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285-1303.
- Bergsten-Torralba, L.R., Magalhães, D.P., Giese, E.C., Nascimento, C.R.S., Pinhoe, J.V.A. ve Buss, D.F. (2020). Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 201, 110795.
- Blinova, I., Lukjanova, A., Muna, M., Vija, H. ve Kahru, A. (2018). Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans. *Science of the Total Environment*, 642, 1100–1107.
- Blinova, I., Muna, M., Heinlaan, M., Lukjanova, A., Kahru, A. (2020). Potential Hazard of Lanthanides and Lanthanide-Based Nanoparticles to Aquatic Ecosystems: Data Gaps, Challenges and Future Research Needs Derived from Bibliometric Analysis. *Nanomaterials*. 2020; 10(2):328
- Choi, J. ve Oris, J.T. (2000). Evidence of oxidative stress in bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*) liver microsomes simultaneously exposed to solar ultraviolet radiation and anthracene. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 1795–1799.
- Cho, S., Lee, Y., Lee, S., Choi, Y.J. ve Chung, H.W. (2014). Enhanced cytotoxic and genotoxic effects of gadolinium following ELF-EMF irradiation in human lymphocytes. *Drug and Chemical Toxicology*, 37, 440-447.
- Dube, M., Auclair, J., Hanana, H., Turcotte, P., Gagnon, C. ve Gagné, F. (2019). Gene expression changes and toxicity of selected rare earth elements in rainbow trout juveniles. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 223, 88-95.
- Durmuş, O. ve Bölükbaşı, Ş. (2015). Biological activities of lanthanum oxide in laying hens. *Journal of Applied Poultry Research*, 24, 481-488.
- El-Akl, P., Smith, S. ve Wilkinson, K.J. (2015). Linking the chemical speciation of cerium to its bioavailability in water for a freshwater alga. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34 (8), 1711–1719.
- Demidchik, V. (2015). Mechanisms of oxidative stress in plants: From classical chemistry to cell biology. *Environmental and Experimental Botany*, 109: 212-228.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L. ve Othoniel, C. (2002). Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Research*, 36, 1102-1105.
- Faria, M., Carrasco, L., Diez, S., Riva, M.C., Bayona, J.M. ve Barata, C. (2009). Multi-biomarker responses in the freshwater mussel *Dreissena polymorpha* exposed to Polychlorobiphenyls and metals. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 149, 281-288.
- Feng, X., Xia, Q. ve Yuan, L. (2010). Impaired mitochondrial function and oxidative stress in rat cortical neurons: implications for gadolinium-induced neurotoxicity. *Neurotoxicology*, 31, 391–98.
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N. ve Sanganyado, E. (2018). Sources, behavior, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, 636, 299–313.
- Gonzalez, V., Vignati, D.A.L., Pons, M.N., Montarges-Pelletier, E., Bojic, C. ve Giamberini, L. (2015). Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure

- environmental risk for aquatic organism. *Environmental Pollution*, 199, 139–147.
- Guengerich, F.P. (2000). Metabolism of chemical carcinogens. *Carcinogenesis*, 21, 345–51.
- Hanana, H., Turcotte, P., Pilote, M., Auclair, J., Gagnon, C. (2017). Biomarker assessment of lanthanum on a freshwater invertebrate, *Dreissena polymorpha*. *SOJ Biochemistry*, 3(1), 1-9.
- Hatje, V., Bruland, K.W. ve Flegal, A.R. (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.
- Henriques, B., Coppola, F. ve Monteiro, R. (2019). Toxicological assessment of anthropogenic Gadolinium in seawater: Biochemical effects in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Science of the Total Environment*, 664, 626-634.
- Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E. ve Négrel, P. (2014). Anthropogenic rare earth element in rivers: gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse delta (the Netherlands). *Applied Geochemistry*, 47, 186–197.
- Knappe, A., Moller, P., Dulski, P. ve Pekdeger, A. (2005). Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Geochemistry*, 65, 167-189.
- Kulaksiz, S. ve Bau, M. (2013). Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium,lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43–50.
- Milatovic, D., Yin, Z., Gupta, R.C., Sidoryk, M., Albrecht, J., Aschner, J.L. ve Aschner, M. (2007). Manganese induces oxidative impairment in cultured rat astrocytes. *Toxicological Sciences*, 98, 198–205.
- Oakes, K.D. ve Van Der Kraak, G.J. (2003). Utility of the TBARS assay in detecting oxidative stress in white sucker (*Catostomus commersoni*) populations exposed to pulp mill effluent. *Aquatic Toxicology*, 63, 447–463.
- Pagano, G., Guida, M., Tommasi, F. ve Oral, R. (2015). Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 115, 40-48.
- Pereira, L.V., Shimizu, M.H., Rodrigues, L.P., Leite, C.C., Andrade, L. ve Seguro, A.C. (2012). N-acetylcysteine protects rats with chronic renal failure from gadolinium-chelate nephrotoxicity. *Plos One*, 7(7), e39528.
- Pinto, J., Costa, M., Leite, C., Borges, C., Coppola, F., Henriques, B., Monteiro, R., Russo, T., Cosmo, A., Soares, MVN., Polese, G., Pereira, E., Freitas, R. (2019). Ecotoxicological effects of lanthanum in *Mytilus galloprovincialis*: Biochemical and histopathological impacts, *Aquatic Toxicology*, 211, 181-192.
- Roméo, M., Bennani, N., Gnassia-Barelli, M., Lafaurie, M. ve Girard, J.P. (2000). Cadmium and copper display different responses towards oxidative stress in kidney of the sea bass *Dicentrarchus labrax*. *Aquatic Toxicology*, 48, 185–194.
- Sneller, F.E.C., Kalf, D.F., Weltje, L. ve van Wezel, A.P. (2000). Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Rare Earth Elements (REEs), Report 601501011. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands.
- Quarles, L.D, Hartle, J.E. ve Middleton, J.P. (1994). Aluminum-induced DNA synthesis in osteoblasts: mediation by a G-protein coupled cation sensing mechanism. *Journal of Cellular Biochemistry*, 56, 106–17.
- Romero-Freire, A., Joonas, E., Muna, M., Cossu-Leguille, C., Vignati, D. ve Giamberini, L. (2019). Assessment of the toxic effects of mixtures of three lanthanides (ce, gd, lu) to aquatic biota. *Science of the Total Environment*, 661, 276–284.
- Siroka, Z. ve Drastichova, J. (2004). Biochemical markers of aquatic environment contamination cytochrome P450 in fish. A review. *Acta Veterinaria Brno*, 73, 123–132.
- Tseng, M.T., Lu, X., Duan, X., Hardas, S.S., Sultana, R., Wu, P., Unrine, J.M., Graham, U., Butterfield, D.A., Grulke, E.A. ve Yokel, R.A. (2012). Alteration of hepatic structure and oxidative stress induced by intravenous nanoceria. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 260, 173–182.
- Wang, L., Wang, W., Zhou, Q. ve Huang, X. (2014). Combined effects of lanthanum (III) chloride and acid rain on photosynthetic parameters in rice. *Chemosphere*, 112, 355–361.
- Weltje, L., Verhoof, L.R.C.W., Verweij, W. ve Hamers, T. (2004). Lutetium speciation and toxicity in microbial bioassay: testing the free-ion model for lanthanides. *Environmental Science & Technology*, 38, 6597–6604.
- Whyte, J. J., Jung, R. E., Schmitt, C. J. ve Tillitt, D.E. (2000). Ethoxyresorufin-O-deethylase (EROD) activity in fish as a biomarker of chemical exposure. *Critical Reviews in Toxicology*, 30(4), 347–570.
- Xia Q, Feng X, Huang H., Du, L., Yang, X. ve Wang, K. (2011). Gadolinium-induced oxidative stress triggers endoplasmic reticulum stress in rat cortical neurons. *Journal of Neurochemistry*, 117, 38–47.

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.873218


- Yang, S.J., Lee, J.E., Lee, K.H., Huh, J.W., Choi, S.Y. ve Cho, S.W. (2004). Opposed regulation of aluminum-induced apoptosis by glial cell line-derived neurotrophic factor and brain-derived neurotrophic factor in rat brains. *Molecular Brain Research*, 127, 146–149.
- Zhao, H., Hong, J., Yu, X., Zhao, X., Sheng, L., Ze, Y., Sang, X., Gui, S., Sun, Q., Wang, L. ve Hong, F. (2013). Oxidative stress in the kidney injury of mice following exposure to lanthanides trichloride. *Chemosphere*, 93, 875–884.



## Investigation Some Nuclear Ground State Properties of the $89\text{Y}$ , $138,139\text{La}$ and $175,176\text{La}$ Rare Earth Elements

Rıdvan Baldık

Zonguldak Bulent Ecevit University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Zonguldak, Turkey,

rbaldik@gmail.com 

Received date: 15.02.2021, Accepted date: 22.04.2021

### Abstract

One of the important arguments that will carry today's world to the high technology of the future is the rare earth elements. However, energy will be the most important field in future technology and also, the most important issue in the field will be fusion energy. Of course, in all areas of technology, the rare earth elements will make an important contribution to the development of fusion technology. Also, the nuclear structure of the rare earth elements in nuclear physics has always been the focus of interest and is still a subject that is frequently studied today. Therefore, in this study, nuclear ground-state properties such as the binding energies per particle, the root mean square (rms) charge neutron and proton density radii, the deformation parameters, and the quadrupole moments of the rare earth nuclei as the  $89\text{Y}$ ,  $138,139\text{La}$  and  $175,176\text{Lu}$  are calculated by using the Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov method. The calculations are performed with the HFB9, SIII, SKI3, SKM \*, SKO, SKP, SKX, SLY4, SLY5, SLY6, SLY7, UNE0 and UNE1 Skyrme force parameters. Also, the obtained results are discussed and compared with the available experimental data.

**Keywords:** Skyrme force, nuclear binding energy, deformation parameter, quadrupole moments

## $89\text{Y}$ , $138,139\text{La}$ ve $175,176\text{La}$ Nadir Toprak Elementlerinin Bazı Nükleer Taban Durum Özelliklerinin Araştırılması

### Öz

Günümüz dünyasını gelecekteki yüksek teknolojiye taşıyacak önemli argümanlardan biri nadir toprak elementleridir. Geleceğin teknolojisinde ise en önemli alan enerji olacaktır ve aynı zamanda, bu alanda en önemli konu füzyon enerjisi olacaktır. Elbette, teknolojinin her alanında olduğu gibi, füzyon teknolojisinin gelişimine nadir toprak elementleri de önemli bir katkı sağlayacaktır. Ayrıca, nükleer fizikte nadir toprak elementlerinin nükleer yapısı her zaman ilgi odağı olmuş ve halen günümüzde sıklıkla araştırılan bir konudur. Bu sebeple, bu çalışmada nadir toprak elementleri  $89\text{Y}$ ,  $138,139\text{La}$  ve  $175,176\text{Lu}$  çekirdeklerinin parçacık başına bağlanma enerjileri, kare ortalama karekök yük, nötron ve proton yoğunluk yarıçapları, deformasyon parametreleri ve kuadropol momentleri gibi nükleer taban durum özellikleri Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Skyrme kuvvet parametreleri olarak HFB9, SIII, SKI3, SKM\*, SKO, SKP, SKX, SLY4, SLY5, SLY6, SLY7, UNE0 and UNE1 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel verilerle kıyaslanmış ve tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Skyrme kuvveti, nükleer bağlanma enerjisi, deformasyon parametresi, kuadropol moment

### INTRODUCTION

The rare earth elements (REEs) are used extensively in the field of technology and will be an important component in the high technology world of the future (Şahiner, Akgök, Arslan, & Ergin, 2017). These elements have wide usage the areas such as clean energy, lasers, microwave filters, camera lenses, nuclear batteries, neutron capture, computer memories, PET (positron emission tomography) scanning detectors (Şahiner et al., 2017). Also, these

elements are important as they make metals stronger, generators more efficient, mobile phones smaller and laptops lighter. The REEs reserves in the world are approximately 36.52% in the People's Republic of China, 19.27% in Russia, 13.19% in the USA, 5.48% in Australia, and 3.14% in India (Şahiner et al., 2017). The rich reserves in terms of REEs in Turkey are Kızılcaören-Eskisehir and Malatya-Kuluncak regions

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.875700

and the other available REEs reserves have been identified but not operated yet (Şahiner et al., 2017).

The fusion reaction most likely to be used for fusion energy is the deuterium (D) - tritium (T) reaction. Plasma must be formed for this reaction to occur, and this is only possible at very high temperatures (over 100 million degrees). One of the most important problems for the controlled thermonuclear fusion is how the structural materials in the severe environmental conditions due to the high temperature and intense radiation of the fusion medium will perform. These severe conditions cause changes in the surface morphology of the fusion structural materials as bubbling, embrittlement, brittleness, thermal and mechanical properties etc. (Luo et al., 2016). Therefore, the REEs are used to make stronger and more resistant alloys in the fusion structure materials. For example, W (tungsten) and its alloys are considered potential plasma coating materials (Shu, Wakai, & Yamanishi, 2007). In Wurster et al. studies in 2013, they managed to partially change the performance of W through microalloying and doping of dispersed hard particles to produce tungsten-based materials (Wurster et al., 2013). Besides, as a contribution to this study in the literature, it is possible to come across studies in which REEs such as Y, La and Lu are used to increase the performance of tungsten-based material (Liu, Ma, & Huang, 2007; Luo et al., 2016).

Knowing the ground-state properties of the REEs nuclei such as Y, La and Lu, which are used to increase the performance of tungsten-based fusion structural material, is important for the performance of the structural material. Therefore, the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  REEs nuclei are considered in this study. The natural abundances of these isotopes are 100% for the  $^{89}\text{Y}$ , 0.089% for the  $^{138}\text{La}$ , 99.911% for the  $^{139}\text{La}$  and 97.401% for the  $^{175}\text{Lu}$  and 2.599% for the  $^{176}\text{Lu}$ . Also,  $^{138}\text{La}$  ( $T_{1/2} = 103$  Gy) and  $^{176}\text{Lu}$  ( $T_{1/2} = 37.01$  Gy) nuclei are long half-life radioactive elements, while the others are stable nuclei (Kondev, Wang, Huang, Naimi, & Audi, 2021). Nuclear properties of these nuclei such as the binding energies per particle, the root mean square (rms) charge, neutron and proton density radii, the quadrupole deformation parameters and the quadrupole moments are calculated by using the axially deformed by Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov (SHFB) method

(Bogolyubov, 1958; Skyrme, 1958). The calculations are performed by the axially deformed solution of the SHFB equations using the harmonic oscillator basis in the *hfbtho* (v3.00) code (Perez, Schunck, Lasserri, Zhang, & Sarich, 2017). In addition, the HFB9, SIII, SKI3, SKM \*, SKO, SKP, SKX, SLY4, SLY5, SLY6, SLY7, UNE0 and UNE1 parameter sets have been used as Skyrme force parameters. The obtained findings are compared with the available experimental data in the literature.

## MATERIAL AND METHODS

### Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov Method

The nucleus is a many-body problem, and Hartree-Fock (HF) method is one of the basic methods of solving the many-body problem. Also, there are additional correlations between closed shells and unpaired particle in the nucleus. In the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) model, the behavior of these correlations are examined in the generalized single particle description defined as quasi-particle (Ring & Schuk, 1980). The Hartree-Fock-Bogolyubov (HFB) theory proposed by Bogolyubov in 1958 (Bogolyubov, 1958) is the combined and generalized version of these two methods. In this theory, which is based on the superfluid model of the nucleus (independent quasi-particle model). When the HFB method, which reduces the multi-particle problem to a set of differential equations, is applied to the zero-range Skyrme force, this method is called the Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov (SHFB) method. Using the HFB method together with the effective Skyrme force makes it a powerful tool to study the ground-state properties of the nucleus (Bennaceur & Dobaczewski, 2005). The variation method, which aims to find the ground-state energy by minimizing the derivation of the SHFB equations, is used. In the SHFB method, the local energy density function is given as follows;

$$E[\rho, \tilde{\rho}] = \int d^3\vec{r} H(\vec{r}). \quad (1)$$

Here, the ground-state wave function is obtained by minimizing the total energy. The Hamiltonian energy density as the sum of the particle-hole and particle-particle interactions are given as follows (Dobaczewski, Flocard, & Treiner, 1984);

$$H(\vec{r}) = H_{ph}(\vec{r}) + \tilde{H}_{pp}(\vec{r}). \quad (2)$$

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.875700

where  $H_{ph}(\vec{r})$  is the particle-hole Hamiltonian and explicit formula;

$$H_{ph}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{1}{2}t_0 \left\{ \left(1 + \frac{x_0}{2}\right) \rho^2 - \left(x_0 + \frac{1}{2}\right) \sum_q \rho_q^2 \right\} + \frac{1}{4}t_1 \left\{ \left(1 + \frac{x_1}{2}\right) \left[ \rho \tau - \frac{3}{4}(\vec{\nabla} \rho)^2 \right] - \left(x_1 + \frac{1}{2}\right) \sum_q \left[ \rho_q \tau_q + \frac{3}{4}(\vec{\nabla} \rho_q)^2 \right] \right\} + \frac{1}{4}t_2 \left\{ \left(1 + \frac{x_2}{2}\right) \left[ \rho \tau - \frac{3}{4}(\vec{\nabla} \rho)^2 \right] - \left(x_2 + \frac{1}{2}\right) \sum_q \left[ \rho_q \tau_q + \frac{3}{4}(\vec{\nabla} \rho_q)^2 \right] \right\} - \frac{1}{8}(x_1 t_1 + x_2 t_2) \sum_{ij} [J_{ij}^2] + \frac{1}{8}(t_1 - t_2) \sum_{ij} [J_{ij}^2] + \frac{1}{12}t_3 \rho^\alpha \left\{ \left(1 + \frac{x_1}{2}\right) \rho^2 - \left(x_3 + \frac{1}{2}\right) \sum_q \rho_q^2 \right\} + \frac{1}{2}t_4 \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} \left\{ J_{ij} \nabla_k \rho + \sum_q J_{q,ij} \nabla_k \rho_q \right\} \quad (3)$$

Here  $\rho, \tau$  and  $J$  are represented with  $\rho = \rho_n + \rho_p$ ,  $\tau = \tau_n + \tau_p$  and  $\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p$ . Also,  $\tilde{H}_{pp}(\vec{r})$  is the particle-particle Hamiltonian as follows;

$$\tilde{H}_{pp}(\vec{r}) = \sum_q \left\{ \frac{1}{4}t_0(1 - x_0) \tilde{\rho}_q^2 - \frac{1}{4}t_1(1 - x_1) \left[ \tilde{\rho}_q \tilde{\tau}_q + \frac{1}{4}(\vec{\nabla} \tilde{\rho})^2 \right] + \frac{1}{4}t_2(1 - x_2) \sum_{ij} \tilde{J}_{q,ij}^2 + \frac{1}{2}t_4 \sum_{ij} [\tilde{J}_{q,ii} \tilde{J}_{q,jj} - \tilde{J}_{q,ij} \tilde{J}_{q,ji}] + \frac{1}{24}t_3(1 - x_3) \rho^\alpha \tilde{\rho}^2 \right\} \quad (4)$$

These Hamiltonians are created by using the effective masses, the potential and the spin-orbital potential energies depending on the kinetic densities. The explicit form of the effective mass expression, also called the parameter of inertia, is given as follows:

$$M = \frac{\hbar^2}{2m_q^*} = \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{1}{4}t_1 \left\{ \left(1 + \frac{x_1}{2}\right) \rho - \left(x_1 + \frac{1}{2}\right) \rho_q \right\} + \frac{1}{4}t_2 \left\{ \left(1 + \frac{x_2}{2}\right) \rho - \left(x_2 + \frac{1}{2}\right) \rho_q \right\} \quad (5)$$

The pairing effective mass is expressed with

$$\tilde{M} = \frac{1}{4}t_1(1 - x_1) \tilde{\rho}_q, \quad (6)$$

Also, the particle-hole field, namesake as the HF area, is as follows:

$$U = t_0 \left\{ \left(1 + \frac{x_0}{2}\right) \rho - \left(x_0 + \frac{1}{2}\right) \sum_q \rho_q \right\} + \frac{1}{4}t_1 \left\{ \left(1 + \frac{x_1}{2}\right) \left[ \tau - \frac{3}{2}(\nabla^2 \rho) \right] - \left(x_1 + \frac{1}{2}\right) \sum_q \left[ \tau_q + \frac{3}{2}(\nabla^2 \rho_q) \right] \right\} + \frac{1}{4}t_2 \left\{ \left(1 + \frac{x_2}{2}\right) \left[ \tau - \frac{3}{2}(\nabla^2 \rho) \right] - \left(x_2 + \frac{1}{2}\right) \sum_q \left[ \tau_q + \frac{3}{2}(\nabla^2 \rho_q) \right] \right\} - \frac{1}{12}t_3 \left\{ \left(1 + \frac{x_3}{2}\right) (2 + \alpha) \rho^{\alpha+1} - \left(x_3 + \frac{1}{2}\right) \left[ \alpha \rho^{\alpha-1} \sum_{q'} \rho_{q'}^2 + 2 \rho \rho_{q'} \right] + \frac{1}{2}(1 - x_3) \alpha \rho^{\alpha-1} \sum_{q'} \tilde{\rho}_{q'}^2 \right\} - \frac{1}{2}t_4 \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} \nabla_k [J_{ij} + J_{q,ij}]. \quad (7)$$

The particle-particle field is given as;

$$\tilde{U} = \frac{1}{2}t_0(1 - x_0) \tilde{\rho}_q + \frac{1}{4}t_1(1 - x_1) \left[ \tau_q - \frac{1}{2}(\nabla^2 \tilde{\rho}_q) \right] + \frac{1}{12}t_3(1 - x_3) \rho^\alpha \tilde{\rho}_q, \quad (8)$$

The fields representing particle and pairing spin-orbit interaction are given as follows, respectively;

$$W = -\frac{1}{4}(x_1 t_1 + x_2 t_2) J + \frac{1}{8}(t_1 - t_2) J_q + t_4 \nabla(\rho + \rho_q), \quad (9)$$

$$\tilde{W} = \left[ -\frac{1}{2}t_2(I + x_2) J + t_4 \right] \tilde{J}_q. \quad (10)$$

To obtain the Schrödinger equation for the SHFB method, these fields are written in matrix form as follows:

$$M = \begin{pmatrix} M & M \\ \tilde{M} & \tilde{M} \end{pmatrix}, \quad U = \begin{pmatrix} U - E_f & \tilde{U} \\ \tilde{U} & -U + E_f \end{pmatrix} \quad (11)$$

and

$$U_{so} = \begin{pmatrix} W & \tilde{W} \\ \tilde{W} & W \end{pmatrix}. \quad (12)$$

The Schrödinger equation is expressed in the coordinate space using these matrices (Bennaceur & Dobaczewski, 2005):

$$\left[ -\frac{d}{dr} M \frac{d}{dr} + U + M \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + U_{so} \right] \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_1 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_1 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

The solution of the SHFB differential equation is done by using the HF iteration. With this iteration, when the optimum wave function is obtained, the nuclear ground-state properties are calculated. The rms charge and nucleon densities are calculated by using this wave function and the rms charge, neutron and proton density radii are obtained by using the densities. Lastly, the quadrupole moments and the deformation parameter are calculated using the following expressions, respectively (Stoitsov, Dobaczewski, Nazarewicz, & Ring, 2005);

$$\hat{Q} = 2Z^2 - r^2 \quad (14)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{\pi \langle \hat{Q} \rangle}{5 \langle r^2 \rangle}}. \quad (15)$$

### The HFBTHOv3.00 Code

The HFBTHO code performs the HFB equation on the harmonic oscillator basis. The first version HFBTHOv1.66 code was only solved for even-even nuclei using Skyrme effective force in the particle-hole channel and also, the axial quadrupole deformations (Stoitsov et al., 2005). In the second version was the HFBTHOv2.00d code, which included to solves of odd-even and odd-odd nuclei and the calculation of axial multipole moments of a nucleus (Stoitsov et al., 2013). The most important modifications of the last version HFBTHOv3.00 code solves the HFB equation for both the particle-hole and particle-particle channel and also uses Gogny force as another effective force option (Perez et al., 2017). Also, the code contains a small fission toolkit for the charge, mass and deformations of the fission fragments.

### RESULTS AND DISCUSSION

In this study, the binding energies per particle, the rms charge, neutron and proton density radii, the deformation parameters and the quadrupole moments are calculated by using the Hartree-Fock-Bogolyubov method with Skyrme forces for some fusion structural materials as the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  ve  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei. The calculated binding energy per particle using different Skyrme force parameter and their comparison with experimental data (Vasil'evich et al., 2021) are presented in Table 1. According to the results, the obtained binding energies per particle

using the HFB9 parameter set for the  $^{89}\text{Y}$  and  $^{138,139}\text{La}$  nuclei, and the SKX parameter for the  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei are in agreement with the experimental data.

The obtained rms charge density radii using the SHFB method for different Skyrme force parameters are rather close to each other and, the theoretical rms charge radii are also obtained to be in good agreement with the experimental data (Table 2). These results show that the predictions of the rms charge density radii with the SHFB method for the REEs in this study are substantially effective. Also, for the theoretical rms charge density radii closest to the experimental data (Vasil'evich et al., 2021), the Skyrme interactions are the SKX for the  $^{89}\text{Y}$  and  $^{139}\text{La}$  nuclei, the SKO for the  $^{138}\text{La}$  nucleus and the SIII for the  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei.

The results of rms neutron and proton density radii for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei are presented in Table 3. The obtained results using the SHFB method are not compared with the experimental data, because of unavailable experimental data in the literature. The values of the rms neutron density radii for the SIII and SKO parameter sets of the  $^{89}\text{Y}$  nucleus, for the SKI3 parameter set of the  $^{138,139}\text{La}$ , and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei are bigger than those for the other Skyrme force parameters in this study. On the other hand, the theoretical rms proton density radii of the SIII parameter set of the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei in this study are bigger than those of the other Skyrme force parameters.

The obtained deformation parameters and the quadrupole moments, and the available experimental data (Vasil'evich et al., 2021) for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei are presented in Table 4 and 5. Between the REEs nuclei considered in this study, only, the experimental data of these quantities for the  $^{89}\text{Y}$  nucleus are not available in the literature. The shape of the nucleus, according to calculated deformation parameters using the thirteen Skyrme force parameters, may be prolate for the SIII, SKO, SKP and UNE1 or oblate for the other Skyrme parameter sets. Also, while the values of deformation parameters of the  $^{89}\text{Y}$  nucleus for the prolate shape are changed in between 0.010-0.057, it ranges from -0.016 to -0.086 for the oblate. Besides, according to the obtained deformation parameters, the  $^{89}\text{Y}$  nucleus has a small deformation. On the other hand, for the  $^{138}\text{La}$  nucleus, the calculated deformation parameter using the SKI3 parameter set is the closest to the

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.875700

experimental data. Also, the obtained deformation parameters using the SIII, SKM\*, SKX and SLY6 sets for the  $^{139}\text{La}$  nucleus have the same value (0.006), and the value is the closest to the experimental data. The theoretical results for the  $^{138-139}\text{La}$  isotopes have small deformations like the  $^{89}\text{Y}$  nucleus. Among the results of the deformation parameter for the  $^{175-176}\text{Lu}$  isotopes, the closest Skyrme interactions to the experimental data are the UNE0 and SKX, respectively. Also, according to the deformation parameters for these isotopes, it is seen that these nuclei deviate significantly from the spherical shape.

The experimental data of the quadrupole moment for the  $^{89}\text{Y}$  nucleus is not available in the

literature. While the obtained quadrupole moments using the SIII, SKO, SKP and UNE1 Skyrme interactions for the nucleus have positive values, those for the other Skyrme interactions in this study have negative values (Table 5). For the  $^{138,139}\text{La}$  isotopes, the calculated quadrupole moments using the SLY6 and SLY4 Skyrme interactions, respectively, are in agreement with the experimental data. In the case of the  $^{175,176}\text{Lu}$  isotopes, the theoretical quadrupole moments for UNE0 and SKP Skyrme interactions, respectively, are compatible with the experimental data.

**Table 1.** The calculated binding energy per particle (in MeV) using the Skyrme force parameters for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei. The experimental data are taken from ref. (Vasil'evich et al., 2021).

Parameter Set	$^{89}\text{Y}$	$^{138}\text{La}$	$^{139}\text{La}$	$^{175}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$
<b>HFB9</b>	<b>8.705</b>	<b>8.361</b>	<b>8.372</b>	7.93	7.917
<b>SIII</b>	8.649	8.304	8.317	7.869	7.859
<b>SKI3</b>	8.593	8.284	8.299	7.834	7.845
<b>SKM*</b>	8.674	8.322	8.335	7.886	7.874
<b>SKO</b>	8.571	8.267	8.270	7.887	7.884
<b>SKP</b>	8.667	8.315	8.333	7.960	7.954
<b>SKX</b>	8.931	8.546	8.551	<b>8.137</b>	<b>8.143</b>
<b>SLY4</b>	8.682	8.320	8.331	7.876	7.862
<b>SLY5</b>	8.644	8.272	8.313	7.870	7.856
<b>SLY6</b>	8.596	8.274	8.287	7.844	7.829
<b>SLY7</b>	8.576	8.264	8.273	7.845	7.830
<b>UNE0</b>	8.672	8.345	8.349	7.980	7.968
<b>UNE1</b>	8.689	8.323	8.349	7.951	7.934
<b>Experiment</b>	8.714	8.375	8.378	8.069	8.059

**Table 2.** The calculated rms charge density radii (in fm) using the Skyrme force parameters for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei. The experimental data are taken from ref. (Vasil'evich et al., 2021).

Parameter Set	$^{89}\text{Y}$	$^{138}\text{La}$	$^{139}\text{La}$	$^{175}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$
<b>HFB9</b>	4.279	4.871	4.875	5.265	5.271
<b>SIII</b>	4.316	4.936	4.940	<b>5.324</b>	<b>5.331</b>



<b>SKI3</b>	4.252	4.859	4.863	5.247	5.262
<b>SKM*</b>	4.280	4.868	4.868	5.255	5.263
<b>SKO</b>	4.238	<b>4.847</b>	4.850	5.255	5.267
<b>SKP</b>	4.300	4.878	4.884	5.271	5.283
<b>SKX</b>	<b>4.248</b>	4.849	<b>4.855</b>	5.244	5.266
<b>SLY4</b>	4.289	4.878	4.883	5.277	5.279
<b>SLY5</b>	4.285	4.869	4.872	5.266	5.271
<b>SLY6</b>	4.285	4.877	4.885	5.276	5.282
<b>SLY7</b>	4.290	4.884	4.889	5.278	5.290
<b>UNE0</b>	4.268	4.854	4.858	5.255	5.260
<b>UNE1</b>	4.262	4.865	4.873	5.263	5.271
<b>Experiment</b>	4.243	4.847	4.855	5.37	5.374

**Table 3.** The calculated rms neutron and proton density radii (in fm) using the Skyrme force parameters for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei.

Parameter Set	The rms neutron density radii					The rms proton density radii				
	$^{89}\text{Y}$	$^{138}\text{La}$	$^{139}\text{La}$	$^{175}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$	$^{89}\text{Y}$	$^{138}\text{La}$	$^{139}\text{La}$	$^{175}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$
<b>HFB9</b>	4.279	4.922	4.933	5.332	5.344	4.202	4.805	4.809	5.205	5.211
<b>SIII</b>	4.302	4.957	4.967	5.361	5.373	4.239	4.871	4.875	5.264	5.272
<b>SKI3</b>	4.291	4.961	4.974	5.375	5.396	4.174	4.793	4.798	5.187	5.201
<b>SKM*</b>	4.280	4.928	4.935	5.335	5.349	4.203	4.803	4.802	5.195	5.203
<b>SKO</b>	4.302	4.957	4.970	5.367	5.388	4.160	4.781	4.784	5.195	5.207
<b>SKP</b>	4.295	4.925	4.937	5.330	5.347	4.224	4.812	4.819	5.210	5.223
<b>SKX</b>	4.257	4.903	4.916	5.307	5.333	4.170	4.783	4.789	5.184	5.206
<b>SLY4</b>	4.286	4.929	4.940	5.350	5.359	4.212	4.812	4.817	5.217	5.219
<b>SLY5</b>	4.285	4.927	4.934	5.342	5.352	4.208	4.803	4.807	5.206	5.211
<b>SLY6</b>	4.283	4.928	4.941	5.347	5.358	4.208	4.812	4.819	5.216	5.222
<b>SLY7</b>	4.291	4.935	4.946	5.349	5.365	4.213	4.818	4.823	5.218	5.230
<b>UNE0</b>	4.301	4.938	4.952	5.345	5.361	4.190	4.787	4.793	5.194	5.200
<b>UNE1</b>	4.281	4.937	4.950	5.343	5.358	4.184	4.799	4.807	5.203	5.211

**Table 4.** The calculated quadrupole deformation parameters ( $\beta$ ) using the Skyrme force parameters for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei. The experimental data are taken from ref. (Vasil'evich et al., 2021).

Parameter Set	$^{89}\text{Y}$	$^{138}\text{La}$	$^{139}\text{La}$	$^{175}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$
<b>HFB9</b>	-0.062	0.031	0.002	0.003	0.009

<b>SIII</b>	0.021	0.009	<b>0.006</b>	0.004	0.005
<b>SKI3</b>	-0.074	<b>0.034</b>	0.004	0.005	0.098
<b>SKM*</b>	-0.080	0.068	<b>0.006</b>	0.002	0.002
<b>SKO</b>	0.010	0.055	0.003	0.004	0.083
<b>SKP</b>	0.057	0.006	0.005	0.013	0.081
<b>SKX</b>	-0.016	0.005	<b>0.006</b>	0.003	<b>0.131</b>
<b>SLY4</b>	-0.082	0.014	0.005	0.003	0.003
<b>SLY5</b>	-0.086	0.004	0.004	0.001	0.004
<b>SLY6</b>	-0.078	0.011	<b>0.006</b>	0.002	0.006
<b>SLY7</b>	-0.082	0.019	0.005	0.002	0.007
<b>UNE0</b>	-0.031	0.028	0.005	<b>0.073</b>	0.066
<b>UNE1</b>	0.016	0.017	0.004	0.009	0.019
<b>Experiment</b>	-	0.043 0.044	0.024	0.292 0.303	0.286 0.289 0.295

**Table 5.** The calculated quadrupole moments ( $Q$ ) (in b) using the Skyrme force parameters for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei. The experimental data are taken from ref. (Vasil'evich et al., 2021).

Parameter Set	$^{89}\text{Y}$	$^{138}\text{La}$	$^{139}\text{La}$	$^{175}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$
<b>HFB9</b>	-1.264	1.299	0.098	0.163	0.586
<b>SIII</b>	0.439	0.399	0.239	0.28	0.295
<b>SKI3</b>	-1.488	1.433	0.157	0.311	6.143
<b>SKM*</b>	-1.614	2.818	0.234	0.098	0.134
<b>SKO</b>	0.207	2.292	0.137	0.223	5.183
<b>SKP</b>	1.17	0.252	0.227	0.804	<b>5.069</b>
<b>SKX</b>	-0.322	0.215	0.247	0.186	8.104
<b>SLY4</b>	-1.661	0.598	<b>0.198</b>	0.169	0.211
<b>SLY5</b>	-1.742	0.152	0.169	0.075	0.267
<b>SLY6</b>	-1.583	<b>0.441</b>	0.255	0.151	0.355
<b>SLY7</b>	-1.666	0.796	0.225	0.107	0.45
<b>UNE0</b>	-0.624	1.168	0.226	<b>4.518</b>	4.086
<b>UNE1</b>	0.331	0.687	0.172	0.582	1.179
<b>Experiment</b>	-	0.430 0.450	0.200	3.490 3.620	4.920 4.970 5.070

## SUMMARY AND CONCLUSION

In this study, some ground nuclear properties such as the binding energies per particle, the rms charge, neutron and proton density radii, the deformation parameters, the quadrupole moments of the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  REEs nuclei, which are important for the fusion structural material

performance are calculated using the SHFB method and compared with the available experimental data.

For the binding energies per particle, the HFB9 Skyrme interaction for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  nuclei and the SKX Skyrme interaction for the  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei are the optimal parameter sets. Also, the best of the Skyrme parameters for the theoretical rms charge

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.875700

density radii are the SKX for the  $^{89}\text{Y}$  and  $^{139}\text{La}$  nuclei, the SKO for the  $^{138}\text{La}$  nucleus, and the SIII for the  $^{175,176}\text{Lu}$  isotopes. In addition, the axially deformed SHFB method using the harmonic oscillator basis is a very effective on the rms charge density radii the considered REEs in this study. On the other hand, the experimental data for the rms neutron and proton density radii for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei are not available in the literature, thus no comparison could be made between the theoretical results and experimental data. Therefore, since the rms neutron and proton density radii of these REEs are not previously calculated, these results will contribute to the literature.

According to the deformation parameter results, it was concluded that there is a small deformation for the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  nuclei, and a large deformation for  $^{175,176}\text{Lu}$  isotopes. On the other hand, the obtained quadrupole moment results using the SHFB method are closer to the experimental data than the results of the deformation parameter. Also, as it is known, the extremely large quadrupole moments with a few barns are quite difficult to theoretically predict. Therefore, the prediction of the  $^{175,176}\text{Lu}$  nuclei with the extremely large quadrupole moments via the SHFB method is quite successful.

According to the results of this study, one of the Skyrme interactions is not only sufficient to explain all ground-state properties of the nucleus. The reason is that each Skyrme parameter set is adjusted to the different theoretical or experimental properties of the nuclei, so one of the parameter sets is not successful alone. Also, the results of this study can be used for better understanding the nuclear structure of the REE nuclei such as the  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{138,139}\text{La}$  and  $^{175,176}\text{Lu}$ .

### CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article

### RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

### REFERENCES

Audi, G., Kondev, F. G., Wang, M., Pfeiffer, B., Blachot, J., Sun, X., & MacCormick, M. (2012). NUBASE2012 Evaluation of Nuclear Properties. *Chinese Physics C*, 36(12), 1157–1286. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2014.06.127>

- Bennaceur, K., & Dobaczewski, J. (2005). Coordinate-space solution of the Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov equations within spherical symmetry. the program HFBRAD (v1.00). *Computer Physics Communications*, 168(2), 96–122. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2005.02.002>
- Bogolyubov, N. N. (1958). On a Variational Principle in the Many Body Problem. *Sov. Phys. Dokl.*, 3, 292–294.
- Dobaczewski, J., Flocard, H., & Treiner, J. (1984). Hartree-Fock-Bogolyubov description of nuclei near the neutron-drip line. *Nuclear Physics, Section A*, 422(1), 103–139. [https://doi.org/10.1016/0375-9474\(84\)90433-0](https://doi.org/10.1016/0375-9474(84)90433-0)
- Liu, W. S., Ma, Y. Z., & Huang, B. Y. (2007). Investigation of fracture failure and strengthening-toughening of tungsten-based alloys. *Powder Metallurgy Industry*, 17(4), 26–31.
- Luo, L., Shi, J., Lin, J., Zan, X., Zhu, X., Xu, Q., & Wu, Y. (2016). Microstructure and performance of rare earth element-strengthened plasma-facing tungsten material. *Scientific Reports*, 6(March), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep32701>
- Perez, R. N., Schunck, N., Lasserri, R. D., Zhang, C., & Sarich, J. (2017). Axially deformed solution of the Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov equations using the transformed harmonic oscillator basis (III) HFBRAD (v3.00): A new version of the program. *Computer Physics Communications*, 220(March 2018), 363–375. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2017.06.022>
- Ring, P., & Schuck, P. (1980). *The Nuclear Many Body Problem*.
- Şahiner, M., Akgök, Y. Z., Arslan, M., & Ergin, M. H. (2017). *Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri*. Ankara, Turkey.
- Shu, W. ., Wakai, E., & Yamanishi, T. (2007). Blister bursting and deuterium bursting release from tungsten exposed to high fluences of high flux and low energy deuterium plasma. *Nuclear Fusion*, 47(3), 201–209. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/47/3/006>
- Skyrme, T. H. R. (1958). The effective nuclear potential. *Nuclear Physics*, 9(4), 615–634. [https://doi.org/10.1016/0029-5582\(58\)90345-6](https://doi.org/10.1016/0029-5582(58)90345-6)
- Stoitsov, M. V., Dobaczewski, J., Nazarewicz, W., & Ring, P. (2005). Axially deformed solution of the Skyrme-Hartree-Fock-Bogolyubov equations using the transformed harmonic oscillator basis. the program HFBRAD (v1.66p). *Computer Physics*



*Research article/Araştırma makalesi*  
DOI: 10.29132/ijpas.875700

Communications, 167(1), 43–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2005.01.001>

Stoitsov, M. V., Schunck, N., Kortelainen, M., Michel, N., Nam, H., Olsen, E., ... Wild, S. (2013). Axially deformed solution of the Skyrme-Hartree-Fock-Bogoliubov equations using the transformed harmonic oscillator basis (II) hfbtho v2.00d: A new version of the program. *Computer Physics Communications*, 184(6), 1592–1604.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.01.013>

Vasil'evich, V. V., Evgen'evich, S. M., Sergeevich, R. D., Vladimirovich, C. V., Nickolaevich, P. N., Yur'evich, K. S., & Valery, V. V. (2021). Centre for Photonuclear Experiments Data.

Wurster, S., Baluc, N., Battabyal, M., Crosby, T., Du, J., García-Rosales, C., ... Pippan, R. (2013). Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1-3 SUPPL.1), S181–S189.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.074>

## Nadir Toprak Elementleri ve Çeliklerin Korozyonu

Hülya Demirören

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği  
Bölümü, Çanakkale, Türkiye  
hulyademiroren@gmail.com<sup>ID</sup>

Makale gönderme tarihi: 20.02.2021, Makale kabul tarihi: 24.05.2021

### Öz

Bilindiği üzere metalik malzemeler için korozyon hayati hasar türlerinden biridir. Yapılan araştırmalarda korozyonun ülkelere olan maliyetinin gayri safi milli hasılanın (GSMH) %3,5-4' ü kadar olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple üstesinden gelmek için çok çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Bunlar başlangıçta tasarım yani malzeme-ortam uyumunu temin etmek, inhibitör kullanmak, kaplamalar yapmak ve kullanılacak malzemeyi direnci yüksek elementlerle takviye etmektir. İşte bu aşamada test edilen elementler arasında nadir toprak elementleri de önemli yere sahiptir. Nadir toprak elementleri, bildiğimiz şekliyle modern yaşam için çok önemlidir. Nadir toprak elementlerinin kimyası, bu elementlerin korozyon üzerindeki rolünün anlaşılması ve etkili nadir toprak elementi içeren inhibitörlerin hazırlanması için temeldir. Bu çalışmada nadir toprak elementlerinin (NTE) kimyasal özellikleri anlatılarak korozyon özelliklerine ışık tutulmuştur. Daha sonra çelik malzemelerin korozyon özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Çalışmalardan nadir toprak elementlerinin korozyon direnci üzerinde iyileştirici etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu iyileştirici etkinin mekanizmaları yapılan çalışmalarla anlatılmıştır. Bu çalışmanın amacı NTE' nin giderek artan önemine dikkat çekmektir.

**Anahtar Kelimeler:** Toprak nadir, korozyon, çelik

## Rare Earth Elements and Corrosion of Steels

### Abstract

As is known, corrosion is one of the vital damage types for metallic materials. In the researches, it has been determined that the cost of corrosion to countries is 3.5-4% of the gross national product. (GNP). For this reason, a wide variety of methods are used to overcome it. These are initially design, to ensure material-environment compatibility, to use inhibitors, to make coatings and to alloy the material to be used with elements with high resistance. Among the elements tested at this stage, the rare earth element also has an important place. As we understand it, rare earth elements are important to modern existence. The chemistry of the rare earth elements is fundamental to understanding their role in corrosion and to preparing effective rare earth element containing inhibitors. In this study, chemical properties of rare earth (REE) elements were explained and their corrosion properties were enlightened. Then, how it affects the corrosion properties of steel materials has been examined. It has been determined from studies that rare earth elements have a improving effect on corrosion resistance. The mechanisms of this helpful effect have been described in studies. The aim of this study is to draw attention to the increasing importance of REE.

**Keywords:** Earth rare, corrosion, steel

### GİRİŞ

Başlangıçta "topraklar" evrensel elementler olarak kabul edilmiştir. Toprakların element değil, bileşikler olduğu gerçeği ilk olarak Macar kimyager Antal Ruprecht tarafından ifade edilmiş, ancak toprak erimelerini elektrolize eden ve onlardan metal elde eden Sir Humphrey Davy tarafından kesin olarak kanıtlanmıştır. On dokuzuncu yüzyılın ilk on yılında, Davy kalsiyum, stronsiyum ve baryum gibi çok

sayıda metali, alkali topraklardan ayırmış ve o andan itibaren metaller topraktan ayrılarak elde edilmiştir.

Nadir toprak elementlerinin (NTE) keşfi 1787'de başlamış ve 1940'larda sonuçlanmak üzere yaklaşık 160 yıl sürmüştür. Doğal olarak meydana gelen tüm nadir toprak elementlerinin tümü -biri hariç- 18. yüzyılın başında keşfedilmiştir ve kalan bir nadir toprak elementinin keşfi, nükleer reaksiyonların keşfine kadar beklemek zorunda kalmıştır (Gupta,

Derleme makalesi/Review Article  
DOI: 10.29132/ijpas.883626

2005). Keşfedilen ilk element, Finlandiyalı kimyager ve mineralog Johan Gadolin tarafından bulunan Yttrium'dur (Gadolin 1794, 1796; Weeks 1968; Gupta ve Krishnamurthy 2005). Promethium, 1947'de bulunmuştur (Marinsky ve diğerleri, 1947). Nadir toprak elementleri; 21 scandium (Sc), 39 yttrium (Y), 57 lanthanum (La), 58 cerium (Ce), 59 praseodymium (Pr), 60 neodymium (Nd), 61 promethium (Pm), 62 samarium (Sm), 63 europium (Eu), 64 gadolinium (Gd), 65 terbiyum (Tb), 66 disprosyum (Dy), 67 holmium (Ho), 68 erbiyum (Er), 69 thulium (Tm), 70 ytterbiyum (Yb) ve 71 lutetium (Lu) (Lucas, 2015) olarak sayılabilir.

Son birkaç yılda, giderek daha fazla insan nadir toprak elementlerinin oldukça özel bir metal grubu olduğunun farkına varmıştır. Bu makale, korozyon hasarını önleme metotlarını geliştirmek için bu element grubundan faydalanma konusuna dikkat çekmek amacıyla yazılmıştır.

## NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KİMYASAL DAVRANIŞLARI

Nadir toprak elementlerinin ortak özellikleri.

- Nadir topraklar gümüş, gümüşü beyaz veya gri metallerdir.
- Metallerin parlaklığı yüksektir, ancak havada kolayca kararır.
- Metaller yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir.
- Nadir topraklar arasında çözünürlük ve kompleks oluşum açısından çok küçük farklılıklar vardır.
- Nadir toprak metalleri, minerallerde doğal olarak bir arada bulunur.
- Nadir topraklar, metal olmayanlarla, genellikle +3 oksidasyon durumunda bulunur.

Nadir toprak metalleri yüksek oranda elektropozitifdir. Mineralojik olarak, NTE'ler bu nedenle oksitler, halojenürler, karbonatlar, fosfatlar ve silikatlar, boratlar veya arsenatlar oluştururlar, ancak sülfür oluşturamazlar (Woncken, 2015). Oda sıcaklığında, tüm nadir toprak metalleri havadan aynı şekilde etkilenmez. Hafif NTE'ler, özellikle europiyum, ama aynı zamanda lantan ve neodimyum çok çabuk kararma eğilimindedir. Hava nemli olduğunda ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon daha da hızlı ilerler. Bağıl nem %1'den %75'e çıkarıldığında oksidasyon on kat artar (Gupta ve

Krishnamurthy 2005). Nadir toprak oksitlerinin hepsi aynı yapıya sahip değildir ve bu nedenle su buharı parçacığı ile temas halinde olan taze metal yüzeyler üzerindeki bazı oksit kaplamalar taze yüzeyleri açığa çıkarırken diğerleri daha fazla oksitlenmeyi önleyen kalıcı sıkı bir tabaka oluştururlar. Nadir toprak oksitleri, tüm periyodik sistemdeki en negatifler arasında bile olsa, çok büyük bir negatif serbest oluşum enerjisine sahiptir. NTE, seyreltik mineral asitlerde kolayca çözünür. Konsantre sülfürik asit, nadir element metaller üzerinde biraz daha küçük bir etkiye sahiptir. Nadir toprakların su ile reaksiyonları metale bağlı olarak değişir. LNTE (hafif nadir toprak elementleri), oda sıcaklığında suyla yavaş ve yüksek sıcaklıklarda daha güçlü reaksiyona girer. HNTE (ağır nadir toprak elementleri) su ile çok yavaş reaksiyona girer.

Sulu sistemlerde, tipik olarak üç değerlikli nadir toprak elementleri güçlü iyonik karakter gösterir. Ce (IV), sulu çözeltide olduğu kadar katılarda da stabil olan tek tetrapozitif nadir toprak türüdür. Üç değerlikli nadir topraklar, çok sayıda anyon içeren tuzlar oluşturur. Bu tür tuzların çözünürlüğünde geniş bir değişkenlik vardır. OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> veya C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> gibi termal olarak kararsız iyonları içeren nadir topraklar, ilk ısıtıldıklarında temel türeve ve son olarak okside dönüşürler (Gupta ve Krishnamurthy 2005). Nadir toprakların klorürleri, bromürleri, nitratları, bromatları ve perklorat tuzlarının tümü suda çözünür. Buharlaştırmanın bir sonucu olarak kristalleşirken hepsi hidratlanmış kristalin tuzlar oluşturur (Gupta ve Krishnamurthy 2005).

Nadir toprak elementleri, Grup 3 metalleri, skandiyum ve itriyum ile lantanumdan lutetiuma kadar lantanoid (IUPAC) / lantanit (yaygın kullanım) elementlerinden oluşur (Tablo 1.1). 17 elementin tümü, birçok ortak özellik, özellikle +3 oksidasyon durumunun baskınlığı ile birleştirilmiştir. 15 elementin (La-Lu) tamamı periyodik tabloda bir yer kaplar, ancak elektronik konfigürasyona dayalı olarak Sc, Y, La ve Ce-Lu arasında bir ayrım vardır (Tablo 1.1). Bu, üç değerlikli iyonların elektronik konfigürasyonlarında en açık şekilde görülmektedir. Skandiyum, itriyum ve lantan için, Ln<sup>+3</sup> iyonu önceki inert gazın konfigürasyonuna

**Tablo 1. Nadir Toprak Elementleri**

Atom numarası/isim/sembol	Elektronik görünüm		
	Atom	(IR A) <sup>a</sup>	Oksidasyon Durumu
21 Skandiyum (Sc)	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	0.87	III (0,I, II)
39 İtiryum (Y)	4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	1.01	III (0, II)
57 Lantanyum (La)	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1.16	III (0, II)
58 Seryum (Ce)	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1.14	III, IV (II)
59 Presodmiyum (Pr)	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	1.13	III, IV (0, II)
60 Neodmiyum (Nd)	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	1.11	III (0, II)
61 Prometyum (Pm)	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	1.09	III
62 Samaryum (Sm)	4f <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	1.08	II, III (0)
63 Europyum (Eu)	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	1.07	II, III
64 Gadalyum (Gd)	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1.05	III (0, II)
65 Terbiyum (Tb)	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	1.04	III, IV (0II)
66 Disprosiyum (Dy)	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	1.03	III (0,II)
67 Holmiyum (Ho)	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	1.02	III (0, II)
68 Erbiyum (Er)	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	1.00	III (0, II)
69 Tulyum (Tm)	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	0.99	III (II)
70 İtterbiyum (Yb)	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	0.98	II, III
71 Lutetiyum (Lu)	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0.98	III (0, II)

sahipken, Ce-Lu için 4f kabuğunun Ce<sup>3+</sup> (4f 1) 'den Lu<sup>3+</sup> (4f 14). Lu'nun Grup 3'te olması gerektiği ve La'dan Yb'nin lantanoidleri oluşturması gerektiği kimyasal benzerliklere dayanan bir argüman ileri sürülmüştür. Sc<sup>+3</sup>, Y<sup>3+</sup> ve Lu<sup>3+</sup> kimyası arasında kesinlikle yakın benzerlikler vardır, belki de Y<sup>+3</sup> ve La<sup>+3</sup> arasındakinden daha fazladır. Bu benzerlik Y<sup>+3</sup> ve Lu<sup>+3</sup> 'nin benzer iyon yarıçaplarının benzerliğine dayanmaktadır (ve daha fazlası Ho<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> için) ve ağır nadir toprakların cevherinde Y<sup>+3</sup>'ün baskın bir şekilde varlığını ifade eder. (Tablo 1.1) (Forsty, 2015).

Nadir toprak metalleri yüksek oranda elektropozitifdir ve bu nedenle hava ile kolayca oksitlenirler. Genel olarak  $Ln^{+3} + 3e^- \rightarrow Ln^0, E^0 = ca. -2.3V$ , Mg<sup>2+</sup> 'nin Mg'ye indirgenmesi ile karşılaştırılabilir ve Al<sup>3+</sup> 'nin indirgenmesinden önemli ölçüde daha negatiftir. Bu nedenle, nadir toprak oksitlerinin/tuzlarının metale eritilmesi termodinamik olarak çok istenmez (Forsty, 2015).

## KOROZYON DAVRANIŞLARI

Son yıllarda, nadir toprak (NT) elementleri, aktif olmaları nedeniyle yabancı yapı ve kimyasal aktivite, mikro alaşımlı çeliklere de eklenmiştir. İnkluzyonların modifikasyonunun, çelik sıvının saflaştırılmasının ve NT ile mikro alaşımın etkilerinden dolayı, mikro alaşımlı çelikler ümit verici yapısal malzemeler olmuştur (Zhang, 2021). Nadir toprak (NT) ilavesinin mikro alaşımlı çeliklerin korozyon davranışına ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içindeki etkileri elektrokimyasal testler ve malzeme karakterizasyon analizleri ile ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Sonuçta, NT elementlerinin eklenmesinden sonra korozyon oranının azaldığı tespit edilmiştir. NT elementlerinin oluşturduğu oksit filmlerin stabil olmasının katodik hidrojen reaksiyonunu bloke ederek korumayı artırdığı belirtilmiştir. Bir difüzyon bariyeri görevi gören kompakt ve koruyucu korozyon ürün katmanları,

Derleme makalesi/Review Article  
 DOI: 10.29132/ijpas.883626

korozyon elektrokimyasal sürecini geciktirmiş ve korozyon direncinin iyileştirilmesine katkıda bulunmuştur. Ayrıca NT elemanlarının eklenmesinden sonra çukur çekirdeklenmesi engellenememişse, çukur derinliği ve çukur yoğunluğu etkisi azaltılmış ve bu nedenle, oyuk yayılma hızı düşürülmüştür (Zhang, 2021).

Son zamanlarda deniz ortamlarında kullanılan düşük alaşımlı çeliklerin korozyon davranışlarını geliştirmek için Nb ve NT elementleri mikroalaşımlama elementi olarak kullanılmıştır (Zhanga, 2019).

Martenzitik paslanmaz çeliklere 560°C' de 16 saat NT ilaveli nitrukürleme yapılmıştır. Korozyon direncinin artırdığı gözlenmiştir. Gelişen korozyon direncinin öncelikle yüzey tabakasında oluşan  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N fazı ile alakalı olduğu ifade edilmiştir. Yüzey merkezli kübik yapıda olan ve beyaz tabaka denen bu yapı korozyon direncini geliştirdiği bilinmektedir. Bu NT içeren filmler, filmler yeterince kompakt olması şartıyla, oksijenin difüzyonunu geciktirmek için bir bariyer görevi görebileceği ve böylece modifiye edilmiş tabakanın korozyonu azalttığı düşünülmüştür. Potansiyel akım yoğunluğu grafiklerinde tespit edilen geniş pasif bölge bunun göstergesi (Zhanga, 2019).

% 3,5 NaCl çözeltisinde sülfür inklüzyonları ile indüklenen Ce eklenmiş HSLA çeliklerinin çukurcuk korozyon davranışı incelenmiştir. Ce' un korozyon direncini şu yollarla iyileştirdiği ifade edilmiştir: Ce ile işlenmiş çeliklerdeki inklüzyonların boyut ve sayı yoğunluğundaki azalma, elektrokimyasal oyulma korozyonunun mikro bölgesinin boyutlarını ve toplamını azalttığı; tek band MnS inklüzyonlarından Ce işlemi ile modifiye edilen Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S kompleks inklüzyonlar daha düşük elektronegatifliğe sahiptir ve bunun da çeliklerde E<sub>corr</sub> ve E<sub>pit</sub> artışına neden olduğu; Daha büyük CeAlO<sub>3</sub> inklüzyonlarının yüzeyinde çökelmiş olan küresel Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S inklüzyonları, CeAlO<sub>3</sub>'ün dahil edilmesi etrafında yerel korozyona neden olarak, daha büyük açılma ağzı ve sığ derinliğe sahip oyuk deliğinden daha büyük CeAlO<sub>3</sub> inklüzyonlarının ayrılmasına yol açarak, çukurcuğun genişlemesi sırasında oyuk çukurundaki inklüzyon korozyon pilinin zararlı etkilerini azalttığı ve korozyon ürünü Ce(OH)<sub>3</sub>'ün bir korozyon önleyici olarak, çukur deliği etrafındaki matrisin katodu üzerinde çökerek, çeliğin mikro-bölge elektrokimyasal korozyonunu azalttığı kanaatine varılmıştır (Zheng, 2021).

Süper duplex paslanmaz çeliklerin çukurcuk korozyonuna karşı direncini geliştirmek için NT elementleri ilave edilmiştir. Yapılan potansiyodinamik polarizasyon deneyleri sonucu çukurcuk potansiyelinin arttığı dolayısıyla çukurcuk korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. NT metallerinin eklendiği alaşımlarda korozyon direncinin artması şu sebeplere dayandırılmıştır: ilk olarak, NT metal ilavesinin bir sonucu olarak çukurlaşmaya karşı dirençteki iyileşme, alaşımdaki inklüzyonlarla ilişkili olduğu görülmüştür. Özellikle, alaşımların çukurlaşma potansiyelinin, birim alanda inklüzyon alanındaki azalma ile arttığı tespit edilmiştir. İkinci olarak, inklüzyon tipinin çukur korozyon direnci üzerindeki etkisi incelenmiştir (Kim, 2010).

## SONUÇLAR

NT ilavesinin çeliklerin korozyon davranışına etkileri araştırılmıştır. Aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

NT elementlerinin eklenmesi korozyon hızını azaltmıştır. Çünkü yüksek elektropozitifliğe sahiptirler.

NT eklenmesi çukur yayılımını azaltmıştır. Ayrıca çukur derinliği ve çukur yoğunluğunu da azaltmıştır.

NT içeren yüzey tabakalarının, oksijenin difüzyonunu geciktirerek bariyer olarak davrandığı ve böylece korozyonu azalttığı görülmüştür.

NT elementlerinin oluşturduğu oksit filmlerin stabil olduğu ve stabil olmasının katodik hidrojen reaksiyonunu bloke ederek korumayı artırdığı anlaşılmıştır.

Bu sonuçlara dayanarak NT elementlerinin korozyon açısından çeliklerin korozyon davranışını iyileştirdiği ve ileri araştırmalarla inhibitör olarak kullanılması amacıyla çalışmaların geliştirilmesi gerektiği kanaatine varılmıştır.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarın bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Derleme makalesi/Review Article  
DOI: 10.29132/ijpas.883626

## KAYNAKLAR

- Forsty,M., Hinton,B. (2015). Rare-Earth Based Corrosion Inhibitors, UK, 2015, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier.
- Gupta,C.K ve Krishnamurty, N. (2005). Extractive Metallurgy of Rare Elements, Boca Raton London New York Washington, D.C., CRC PRESS
- Kim, S-T., Jeon, S-H., Lee, I-S. and Park,Y-S. (2010). Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1, Corrosion Science 52, 1897–1904
- Lucas,J., Lucas, P., Mercier, T., Rollant, A. ve Davenport,W. (2015) Rare Earths, USA, Elsevier.
- Woncken, J.H.L. (2015). The Rare Earth Elements, Netherlands, SpringersBrief.
- Zhang, S., Liu, J., Tang, M., Zhang, X. ve Wu , K. (2021). Role of rare earth elements on the improvement of corrosion resistance of micro-alloyed steels in 3.5 wt.% NaCl solution, journal of materials research and technology; 11, 519-534
- Zhanga, X. Weia, W., Chenga, L., Liua, J., Wua, K., Liu, M. (2019). Effects of niobium and rare earth elements on microstructure and initial marine corrosion behavior of low-alloy steels, Applied Surface Science 475, 83–93
- Zheng, W., Yan, X., Xiong , S., Wang, G. ve Li, G., (2021)Pitting corrosion behavior of cerium treated HSLA steel induced by sulfide inclusions in 3.5 wt% NaCl solution, Journal of Rare Earths 11, 519-534



## Kızılcaören (Sivrihisar) Bölgesi Nadir Toprak Element (NTE) İçeren Minerallerin Mineral Serbestleşme Analiz (MLA) Yöntemi Kullanılarak Tayini

Nihal Yeşilören-Görmüş<sup>1\*</sup>, Gökçe Gürtekin<sup>1</sup>, Ayşe Erdem<sup>2</sup>, Akan Gülmez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Mineraloji Petrografi Araştırmaları Koordinatörlüğü, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Ankara, Türkiye.

<sup>3</sup>MTA Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

\*nihal.gormus@mta.gov.tr<sup>ID</sup>, gokce.gurtekin@mta.gov.tr<sup>ID</sup>, ayse.erdem@mta.gov.tr<sup>ID</sup>, akan.gulmez@mta.gov.tr<sup>ID</sup>  
Makale gönderme tarihi: 31.03.2021, Makale kabul tarihi: 17.06.2021

### Öz

Nadir Toprak Element (NTE) yataklarının çoğu, karmaşık jeolojik süreçler nedeniyle farklı tektonik ortamlarda oluşmuştur. Bu durum, benzer kimyasal bileşime sahip çeşitli NTE minerallerinin oluşmasına neden olmaktadır. Petrografi, X-ışını kırınımı (XRD) ve tüm kayaç jeokimyası gibi geleneksel tanımlama ve analiz yöntemlerini uygulayarak NTE minerallerini sınıflandırmak son derece zordur. Bu nedenle, mineralojik karakterizasyon çalışmaları sırasında NTE minerallerinin kimyasal bileşimlerini belirlemeye yönelik gelişmiş analiz sistemleri kullanılmalıdır. Bu çalışmada, Kızılcaören Ba-F-NTE yatağından alınan NTE mineralleri, mineral serbestleşme analizi (MLA) sistemi kullanılarak tanımlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, bölgede bulunan NTE mineralleri, kimyasal bileşimleri (Ca, NTE, F, P) dikkate alınarak sınıflandırılmış olup, çoktan aza doğru Th içeren parazit-(Ce), NTE karbonat, sinçisit-(Ce) ve monazitten oluşmaktadır.

**Anahtar Sözcükler:** Kantitatif mineraloji, Kızılcaören (Sivrihisar), mineral serbestleşme analizi (MLA), nadir toprak element (NTE), toryum (Th), parisit

## Determination of Minerals Containing Rare Earth Elements (REE) in Kızılcaören (Sivrihisar) Region Using Mineral Liberation Analysis (MLA) Method

### Abstract

Most of Rare Earth Element (REE) deposits have been formed in different tectonic environments because of complex geological processes. This situation leads to the formation of various REE minerals with similar chemical compositions. It is extremely hard to classify REE minerals by performing conventional description and analysis methods such as petrography, X-ray diffraction (XRD) and whole rock geochemistry. Therefore, advanced analysis systems that are capable to determine chemical compositions of REE minerals must be used during the mineralogical characterization studies. In this study, the REE minerals from the Kızılcaören Ba-F-REE deposit have been identified by using mineral liberation analysis (MLA) system. As a result of these studies, the REE minerals in the region have been classified considering their chemical compositions (Ca, REE, F, P), and are composed of Th-bearing parasite-(Ce), REE carbonate, synchysite-(Ce) and monazite from high to low abundances, respectively.

**Keywords:** Quantitative mineralogy, Kızılcaören (Sivrihisar), mineral liberation analysis (MLA), rare earth element (REE), thorium (Th), parisite

### GİRİŞ

Nadir Toprak Elementleri (NTE) kimyasal tabloda çizelgede geçiş metallerinin bir alt serisini lantanit grubu olarak 15 adet element ile temsil oluşturmaktadır. Bu grup elementleri, Atom numarası edilmektedir. Lantanitler ve NTE, periyodik 57 olan lantanum (La) ile atom numarası 71 olan

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212

lutelyum (Lu) arasındaki elementler oluşturmada olup, atom numarası 21 olan skandiyum (Sc) ve atom numarası 39 olan itriyum (Y) da benzer kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle NTE grubuna dahil edilmektedir (Yıldız, 2016; Castor ve Hedrick, 2006). Böylece NTE'ler toplamda 17 adet elementten meydana gelmektedir.

NTE'ler, düşük atom ağırlıklarına sahip olup, La ve Eu arası elementlerden oluşan hafif nadir toprak elementler (HNTE); Gd-Lu arası elementlerden oluşan ağır nadir toprak elementler (ANTE) şeklinde iki gruba ayrılmaktadır (Samson ve Wood, 2004). Bu elementler; halitler, karbonatlar, oksitler, fosfatlar ve silikatlar gibi çeşitli mineral grupları içerisindeki minerallerin bünyesine girebilir ve kayaç oluşturan minerallerin ana iyonları ile yer değiştirebilirler (Möller, 1986). Nadir toprak element içeren yaklaşık 200'e yakın mineral bulunmakta, ancak bunların sadece çok az bir kısmı ticari önem taşımaktadır. NTE cevherleşmeleri, çoğunlukla kompleks bir mineralojiye sahiptir. Bu kompleks bileşim, NTE içeren minerallerin, petrografik, XRD ve tüm kayaç kimyası gibi klasik analiz metotları ile saptanmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, minerallerin saptanmasında, kimyasal bileşimlerinin dikkate alındığı analiz metotlarının uygulanması gerekmektedir.

Bu çalışmada, Kızılcaören (Sivrihisar-Eskişehir) kompleks barit-florit-NTE cevherleşmesinde, taramalı elektron mikroskop (SEM) tabanlı otomatik analiz sistemi olan MLA kullanılarak, NTE içeren minerallerin tayini yapılmıştır.

## BÖLGENİN GENEL JEOLJİK YAPISI

Çalışma alanı, yapısal jeolojisi ve stratigrafisi, cevherleşme ve ilişkili kayaçlar ve mineral potansiyeline yönelik olarak detaylı jeolojik ve mineralojik araştırmalara konu olmuştur (Romieux, 1942; Kupfahl, 1954; Kaaden, 1966; Kulaksız, 1972; Erentöz, 1975; Bingöl, 1976; Uçmak, 1969; Kaplan, 1977; Yakabağı, 1977; Arda, 1976; Nakoman, 1979; Çağatay, 1981; Delaloye ve Özgenç, 1983; Kırkoğlu, 1983; Özgenç, 1983; Stumpfl ve Kırkoğlu, 1985; Özgenç, 1993; Gültekin ve Örgün, 2000; Gültekin vd., 2003; Şen vd., 2012; Nikiforov vd., 2014; Öztürk vd., 2019).

Kızılcaören barit-florit-NTE kompleks cevherleşmesi, İzmir-Ankara-Erzincan Kenet Kuşağı'nın kuzeyinde ve Paleotetis Okyanusu'nun çoğunlukla kabuk kaynaklı kayaçları (Sayit ve Gönçüoğlu, 2009) ve yığılma birimlerini içeren Sakarya Kuşağı'nda Karakaya Kompleksi içinde yer almaktadır (Çimen vd., 2020).

Çalışma bölgesi içerisinde; Paleozoyik yaşlı metamorfik kayaçlar, Triyas yaşlı serpantinleşmiş ultrabazik kayaçlar, fillitler, fillitik şistler ve kısmen metamorfize olmuş sedimenter kayaçlar (metagrovak, metaarkoz, şeyl, çamurtaşı, kumtaşı), Jura yaşlı konglomera, kumtaşı ve Senozoik riftleşme ile ilişkili alkali volkanik kayaçlar bulunmaktadır. Bölgede bulunan barit-florit-NTE cevherleşmesi, Permiyen yaşlı kireçtaşı olistolitleri içeren Triyas yaşlı klastik kayaçlar ile Oligo-Miyosen yaşlı diyabazik dayk ve lavlardan oluşan kompleks seri içerisindedir. Cevher sahası, birçok fay sistemi ile kesilmiştir. Sözü edilen fay ve diğer kırık sistemleri, nadir toprak elementlerin yanı sıra barit-florit cevher damarlarına ev sahipliği yapmıştır (Şekil 1) (Gültekin ve Örgün, 2000; Gültekin vd. 2003).

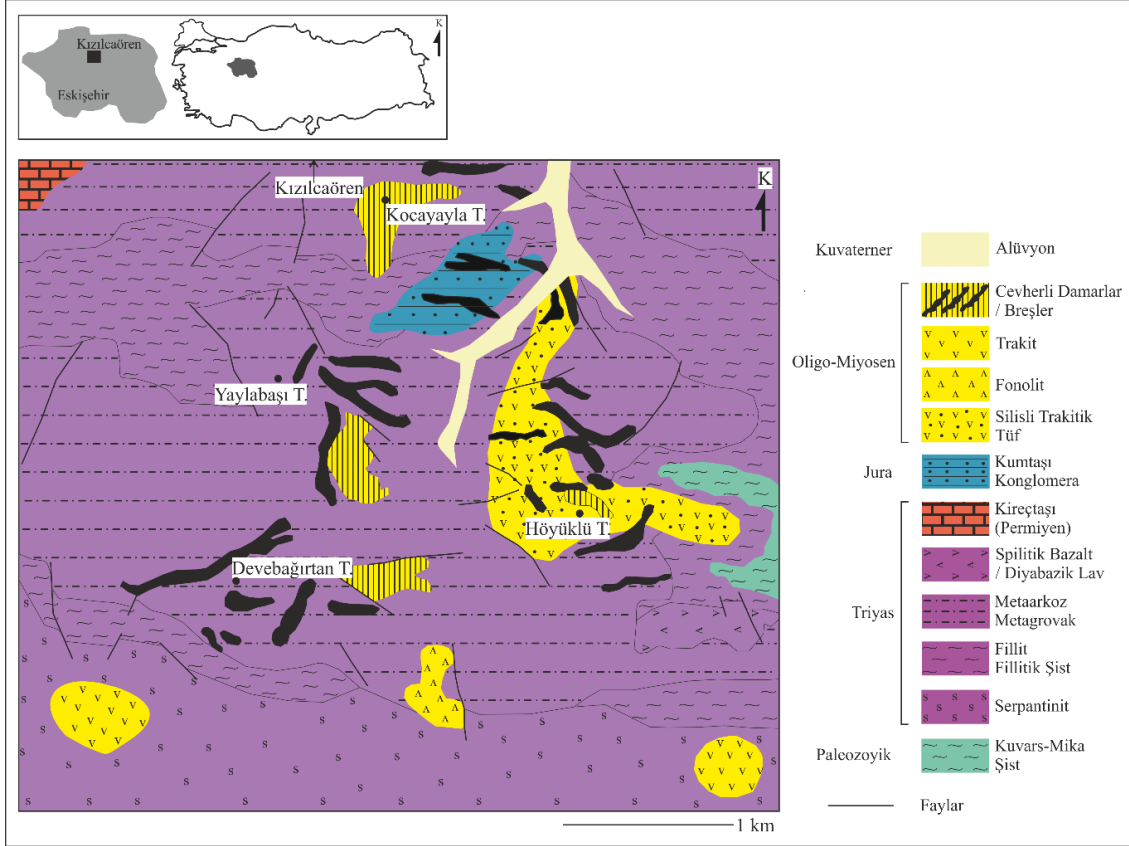
## Kızılcaören NTE Cevherleşmesi

Türkiye'de bilinen en önemli nadir toprak cevherleşmesini oluşturan yatağa ilişkin 1960'lı yıllardan bu yana sürdürülen çalışmalar, biri hidrotermal diğeri karbonatitik olmak üzere iki farklı jenetik görüş ortaya çıkarmıştır.

Özgenç (1993), Geç Oligosen yaşlı magmatik faaliyetler sonucunda küçük dayklar şeklinde karbonatitlerin oluştuğunu ileri sürmüş ve breşleşme öncesi ve sonrası şeklinde iki farklı karbonatit fazı ayırt etmiştir. Araştırmacıya göre; breşleşme öncesi karbonatitler, başlıca florit ve barit mineralizasyonu ile karakteristiktir. NTE mineral fazlarına az miktarda rastlanılmakta olup, diğer mineralleri kalsit, dolomit, diyopsit, biyotit, manyetit, apatit, rutil, plajiyoklaz, filogopit, fluoserit, brokit, braunit, pirit, götit, kuvars ve Mn-oksitler oluşturmaktadır. Breşleşme sonrası karbonatitler ise, breşleşme öncesi karbonatitlerle benzer mineralojik bileşime sahip olup, NTE ve iz elementler açısından zenginleşmiş durumdadır. Görülen en yaygın NTE minerali torbastnazittir (Th içeren bastnazit).



Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212



Şekil 1. Çalışma bölgesinin jeoloji haritası (Gültekin vd. 2003'ten değiştirilerek alınmıştır)

Nikiforov vd. (2014), büyük bir fay zonunda yer alan cevherin, subvolkanik kompleksin bir bileşeni olduğunu ifade etmiş, kompleksi fonolit-trakit stokları, karbonatit/karbonat-silikat daykaları ve florit-barit-bastnazit cevherleşmesi olarak gruplandırmıştır. Florit-barit-bastnazit cevherleşmesi, büyük damarlar ve tektonik breş çimentosu şeklindedir. Bu toplam hacmin %60-65'i florit ve baritten oluşurken, %10'lara varan oranlarda da bastnazite rastlanılmaktadır. Araştırmacılar tarafından; karbonatit ve karbonat-silikatlar olarak adlandırılan kayaçlar, filogopit-kalsit karbonatitler ve filogopit-kalsit-albit karbonatitler şeklinde iki gruba ayrılmıştır. Filogopit-kalsit karbonat kayaçları içerisinde, kalsit, filogopit, barit ve eser oranlarda apatit, Fe-Mn hidroksitler, piroklor ve HNTE florokarbonatlar saptanmıştır. Filogopit-kalsit-albit karbonatitlerde ise; albit, kalsit, filogopit, Fe oksit ve eser oranlarda barit, apatit, zirkon, piroklor ve tanımlanamamış NTE-iz element mineralleri saptanmıştır. HNTE florokarbonatlar; filogopit-kalsit karbonatitler ve fonolitler içerisinde tespit edilmiş olup, yaklaşık %10 Th ve yaklaşık

%5.6 Sr içermektedir. Minerallerin kimyasal bileşimlerinin yeniden hesaplanması sonucu NTE içeren karbonat grubu minerallerin bastnazit ve parisit bileşimleri arasında olduğu tespit edilmiştir. Filogopit-kalsit karbonatit içerisindeki HNTE florokarbonatlarını parisit oluşturmakta olup, bu grupta Sr yaklaşık %1.6-1.8 değerleri arasında iken toriyuma rastlanılmamıştır.

Gültekin ve Örgün (2000) ve Gültekin vd. (2003), sığ derinliklere kadar sokulmuş nötr-asidik magmalarla bağlantılı volkanizma ile ilişkili hidrotermal cevherleşmenin, yatağın oluşumunda etkin olduğunu ileri sürmüştür. Araştırmacılar, Kızılcıören barit-florit-nadir toprak cevherleşmesini; Permien yaşlı kireçtaşı olistolitleri içeren klastik kayaçlar ile diyabazik dayk ve lavlardan oluşan kompleks seri içerisindeki iri taneli damar dolguları, klastik kayaç parçalı tektonik breş cevheri ve mercek şekilli cevher kütleleri olmak üzere 3 farklı tipe sınıflandırmışlardır. Damar dolguları özellikle Kocadevebağırtan, Kocayayla, Yaylabaşı ve Küçükhöyükli bölgelerindeki en yaygın cevher tipini

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212

oluşturmakta olup, tipik minerallerini, başlıca florit, barit, bastnazit, Mn-Oksit, fluoserit, psilomelan, piroluzit, kalsit, kuvars, pirit, monazit, brokit, hematit, götit, filogopit, ankerit, rutil, galenit, sfalerit ve kalkopirit oluşturmaktadır. Çalışma sahasında, cevherin nispeten yüksek Th içeriğine karşın, yapılan mineralojik çalışmalarda herhangi bir Th içeren mineral saptanamamış, toryumun NTE minerallerinin kristal yapısında bulunduğu ifade edilmiştir (Özgenç, 1983; Kırıkoglu, 1983).

## MATERYAL VE METOT

### Numune Alma

Bu çalışmada, ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından 2014 yılında yapılmış olan, Devebağirtan sektörüne ait NTEM-2014/120 ve NTEM-2014/297 numaralı sondajlara ait karot örnekleri kullanılmıştır.

### Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları; XRD, kimyasal, elek analizi ve MLA analizlerini kapsamaktadır. Kimyasal analizler MTA Genel Müdürlüğü MAT Dairesi Başkanlığı Analiz Laboratuvarları Koordinatörlüğü, elek analizleri Teknoloji Koordinatörlüğü, mineralojik petrografik çalışmalar ve MLA analizleri ise Mineraloji-Petrografi Araştırmaları Koordinatörlüğü Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.

Alınan bütün örnekler, ilk olarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. XRD, kimyasal ve MLA analizlerinde kullanılacak örnekler, çeyrekleme metodu ve döner numune bölücüler (rotary sample divider) kullanılarak çeyreklenmiş ve yapılacak analizlere uygun miktarlarda temsili numuneler hazırlanmıştır.

Mikroskopik çalışmalar, Leica DM 2500P marka/model polarize mikroskop ile yapılmıştır.

XRD analizlerinde, örnekler ilk olarak agat havanda uygun tane boyutuna (30  $\mu$ ) gelene kadar öğütülmüştür. Öğütülen örneklerin tüm kayaç XRD çekimleri 4-70° derece arasında, 0.03 adım aralığında ve 15°/dk koşullarında gerçekleştirilmiş olup, XRD piklerinin değerlendirilmesinde Panalytical High Score Plus yazılımı ve Pan-ICSD kütüphanesi kullanılmıştır.

Örneklerin kimyasal bileşimlerini belirlemek amacıyla, Thermo ARL marka/model XRF (X-ışını floresans) cihazı kullanılarak ana element analizleri yapılmıştır. Analizler öncesinde her örnek, %85'i 75

$\mu$ 'nun altında olacak şekilde öğütülmüş ve yaklaşık 4.5 g temsili numuneler hazırlanmıştır. Numuneler, pellet (3.0 g örnek + 0.9 g selüloz karışımı) haline getirilerek analiz edilmiştir.

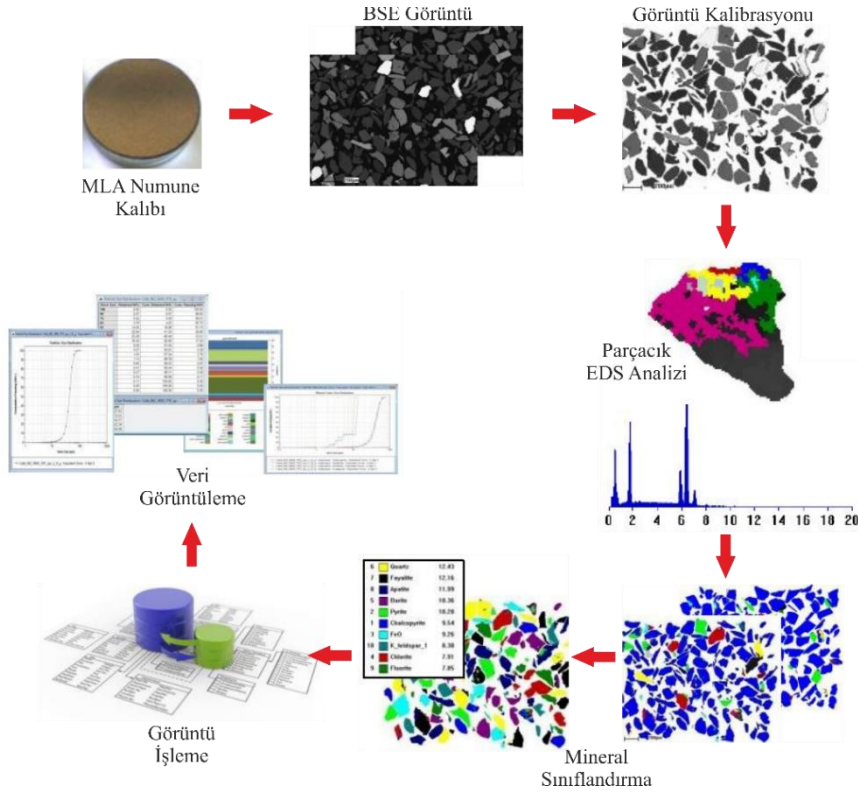
Örnekleri MLA analizlerine uygun hale getirmek için elek analizleri yapılmış olup, örnekler -300+150  $\mu$ , -150+75  $\mu$ , -75+38  $\mu$ , -38+20  $\mu$  ve -20+10  $\mu$  aralıklarında fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Elek analizi ile ayrılmış bütün fraksiyonlar, Quantachrome marka döner mikro çeyrekleyici (rotary micro riffler) kullanılarak çeyreklenmiş ve MLA analizleri için gerekli olan 2 gram temsili örnekler hazırlanmıştır. MLA numuneleri hazırlanırken, 40  $\mu$ 'dan küçük tanelerin birbirleri ile yapışarak topaklanma eğilimi göstermemeleri için -75+38  $\mu$  altındaki örneklere, örnek ile yaklaşık eşit miktarlarda olacak şekilde saf grafit tozu eklenmiştir. Çeyreklenen ve grafit eklenen örnekler, soğuk kalıplama yöntemiyle kalıba alınarak, yüzeyleri Buehler PowerPro 4000 marka/model aşındırma parlatma makinesinde, toplam 7 aşamada aşındırılıp parlatılmıştır. Yüzeyleri parlatılmış örnekler, Leica EM ACE200 marka/model karbon kaplama makinesi kullanılarak kaplanmış ve MLA analizlerine hazır hale getirilmiştir.

Örneklerin modal mineralojik bileşimlerini, hesaplanmış elementel içeriklerini (*Calculated Assay*), elementel dağılımlarını (*Elemental Distribution*), minerallerin serbestlik ve kenetlilik durumları (*Mineral Locking*) ile parçacıklara ait fiziksel parametreleri belirlemek amacıyla MLA analizleri gerçekleştirilmiştir. MLA analizleri, Bruker X-Flash çift EDS (dual EDS) sisteme sahip FEI MLA 650 ve FEI Quanta 400 MLA cihazları kullanılarak yapılmıştır. Veri oluşturma, işleme ve görüntüleme işlemlerinde; MLA Suite 3,1 program paketi ve FEI Standart Reference, FEI Mineral Reference 20 kV ve FEI Reference STD 25 kV mineral kütüphaneleri kullanılmıştır.

MLA analizlerinde, mineral taneleri ve parçacıkları, BSE görüntüleri ve EDS spektrumları kullanılarak birbirlerinden ayırt edilmektedir. Bu çalışmadaki MLA analizleri, MLA program paketi içerisinde yer alan ölçüm (*Measurement*), mineral referans (*Mineral Reference*), görüntü işleme (*Image Processing*) ve veri oluşturma / görüntüleme (*Data View*) alt modülleri kullanılarak 4 aşamada gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212



Şekil 2. MLA analizlerinde uygulanan iş-aκış sırası (Gürtekin, 2020'den alınmıştır)

## ANALİZ VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

### Mineraloji-Petrografi

Yapılan mineralojik petrografik analizler sonucu örnekler, breşik kayalar, barit-florit zenginleşmesi ve daha az miktarda da metakumtaşları olarak sınıflandırılmıştır. Breşik kayalar kırıntılı dokulu olup, tamamen Fe ve/veya Mn oksitlere dönüşmüş, bu sebeple ilksel doku ve bileşimini kaybetmiş kayaç parçalarından; barit-florit zenginleşmeleri başlıca, barit, florit, kil grubu mineraller, biyotit ve muskovit mineralleri ile alterasyon ürünü Fe ve/veya Mn oksitlerden; metakumtaşları ise kırıntılı dokulu olup, plajiyoklaz grubu mineraller, ortoklaz, biyotit, muskovit ve altere kayaç parçalarından oluşmaktadır.

### X-ışını Kırınımı (XRD)

Kalitatif XRD analizi sonucu belirlenen ana mineraller, florit + barit + götit + mika grubu mineraller ± kuvars ± alkali feldispat ± kalsit ± dolomit ± kil grubu minerallerdir. Çalışma bölgesindeki kompleks mineralojik bileşim ve yapı, NTE içeren minerallerin XRD difraktogramlarının çözümlenmesini zorlaştırmıştır. XRD analizi yapılan

bazı örneklerde NTE mineralleri için kesin bir tanımlama yapılamamıştır.

### Kimyasal Analizler

Alınan örneklerin, derinliğe bağlı ana element değerleri Tablo 1'de verilmiştir. 120B, 120D, 120E ve 297A kodlu örneklerdeki, Nadir Toprak Oksit (NTO:  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Nd_2O_3$ ) değerlerinin nispeten yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Bu nedenle, NTO değerlerinin yüksek olduğu 120B, 120D, 120E ve 297A kodlu örneklerde MLA analizleri yapılmıştır.

### Mineral Serbestleşme Analizi (MLA)

MLA sisteminin temel mantığı, BSE (geri saçılımlı elektronlar) görüntülerini ve EDS (enerji dağılımlı spektrometre) spektrumlarını kullanarak, örnek içerisindeki parçacıkların ve mineral tanelerinin sınırlarını belirleyerek birbirlerinden ayırt edilmelerine dayanmaktadır.

MLA analizleri modal mineralojik bileşim, hesaplanmış elementel içerik, elementel dağılım ve mineral serbestleşme alt başlıkları altında değerlendirilmiştir.

**Tablo 1.** Örneklere ait ana oksit değerleri

	NTEM-2014 / 120*							NTEM-2014 / 297*	
	120A 7.2-11.1 m	120B 11.1-15 m	120C 15-18.7 m	120D 18.7-20.5 m	120E 22.7-24.5 m	120F 32-34.3 m	120G 34.3-35.7 m	297A 21.9-25.7 m	297B 37.6-41.3 m
CaF <sub>2</sub>	11.8	22.3	13.4	22.3	30.9	10.7	17	24.5	15.1
Na <sub>2</sub> O	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.2
MgO	7.5	3.4	4.0	2.3	4.0	7.1	6.1	0.9	2.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8	2.8	7.1	3	0.9	0.6	0.9	6.4	12.3
SiO <sub>2</sub>	34.1	11.6	25.8	11.7	17.8	58.5	31.4	19	37.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.7	0.3
SO <sub>3</sub>	2.2	10.1	7.1	13.4	6.5	1.3	5.4	7.4	1.2
BaO	5	21.1	15.2	25.9	12.9	2.4	10.8	15	2.6
K <sub>2</sub> O	6.1	2.3	5.7	2.5	1.6	2.6	2.2	4.6	9.5
TiO <sub>2</sub>	1.3	1.1	0.7	0.4	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0	< 0.01
MnO	1.5	1.5	1	1.1	2	1	2	1.4	0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.6	9.8	8.9	6.5	8.6	6.7	10.8	8.3	8.4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	< 0.01	0	< 0.01	0	0	0	< 0.01	< 0.01
NiO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	< 0.01	< 0.01
CuO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0
ZnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.2
Rb <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0.2	0.4	0.2	0.5	0.6	0.2	0.4	0.2	0.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0	0.1	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	< 0.01	0	0	0	0
MoO <sub>3</sub>	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0
CdO	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cs <sub>2</sub> O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	< 0.01
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	1.4	0.8	1.2	1.3	0.2	0.5	1.4	0.3
CeO <sub>2</sub>	0.6	2.3	1.2	2	1.7	0.3	0.9	1.8	0.4
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	< 0.01	0.2	0.1	0.2	0.1	< 0.01	0.1	0.1	< 0.01
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.5	0.3	0.4	0.3	0.1	0.3	0.3	0.1
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01	0.1	0	0	0.1	< 0.01	0.1	0	< 0.01
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01	0	0	< 0.01	0	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01	0	0	0	0	< 0.01	0.1	0	< 0.01
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	< 0.01	0	0	< 0.01	0	< 0.01	0	0	< 0.01
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	< 0.01	< 0.01	0
PbO	0.2	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1	0.1	0.1
ThO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0	0
Ateşte Kayıp	9.6	7.6	7	5.6	9.2	6.9	9.3	6.9	7.1

\*Sondaj numaraları ve alınan örneklerin aralıkları

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212

### Modal mineraloji

MLA, % alan (*area*) ve % ağırlık (*weight*) olmak üzere iki farklı yöntemle modal analiz verisi üretmektedir. % alan yönteminde, her mineralin tarama yapılan alan içerisindeki kapladığı hacim dikkate alınmakta; % ağırlık yönteminde ise, mineralin % alan değeri ile yoğunluğu çarpılmakta ve yüzde ağırlığa dönüştürülerek tekrar hesaplanmaktadır.

Örneklere ait ortalama modal mineralojik bileşimler Şekil 3'de verilmiştir. 120B ve 120D kodlu örneklerde barit, florit, Fe-oksit, Th içeren parisit, k-feldispat, kuvars ve biyotit minerallerinin baskın mineraller olduğu görülmektedir. Diğer mineralleri ise; eser miktarlarda apatit, Ba-Mn oksit, Nb içeren rutil, muskovit, kalsit, aktinolit, illit, Sr içeren barit, albit, Mn içeren ilmenit, Al silikat, klorit, ilmenorutil, spinel-kromit, sinçisit, zoizit, Na/Fe-U-piroklor, klinoklor, siderit, montmorillonit, dolomit, Fe-Mg hidroksit/oksit, talk, kaolinit, Pb-Mn oksit, piroksen, pirit, Mn-Fe oksit, ilmenit, turmalin, nefelin, granat, monazit, perovskit, smitsonit, stronsiyanit, enarjit, Na/Al fosfat, kalkopirit, Th oksit, vanadyum, filogopit, Al-Sr fosfat, titanit, jips, zirkon, plajiyoklaz, jarosit, spinel-hersinit, galenit ve viterit mineralleri oluşturmaktadır.

120E kodlu örnekte barit, florit, kuvars, Fe-oksit, biyotit, Ba-Mn oksit, Th içeren parisit, NTE karbonat ve Mn-Fe oksit minerallerinin baskın mineraller olduğu görülmektedir. Diğer mineralleri ise; eser miktarlarda piroksen, k-feldispat, viterit, spinel-kromit, Nb içeren rutil, Al silikat, Pb-Mn oksit, aktinolit, kalsit, apatit, muskovit, klorit, albit, pirit, zoizit, illit, stronsiyanit, Al fosfat, ankerit, Al-oksit, Fe-Mg hidroksit/oksit, sinçisit, Fe-U-piroklor, kaolinit, ilmenit, monazit, plajiyoklaz, Th oksit ve zirkon mineralleri oluşturmaktadır.

297A kodlu örnekte barit, florit, k-feldispat, Fe oksit, NTE karbonat ve Th içeren parisit minerallerinin baskın mineraller olduğu görülmektedir. Diğer mineralleri ise; Ba-Mn oksit, biyotit, zoizit, Pb-Mn oksit, apatit, Mn-Fe oksit, Nb içeren rutil, aktinolit, albit, hornblend, kalsit, kuvars, filogopit, klinoklor, Al-Sr fosfat, plajiyoklaz, titanit, ilmenit, şamozit, pirit, illit, Na-U-piroklor, Al fosfat, Al oksit, kaolinit, sinçisit, zirkon, piroksen, montmorillonit, monazit, ankerit, muskovit, plumbopiroklor, kuprit ve tungsten mineralleri oluşturmaktadır.

### Hesaplanmış elementel içerik ve elementel dağılım

Farklı analiz cihazlarında farklı analiz metotları kullanılarak, numunelerin kimyasal içeriklerini belirlemek mümkündür. MLA, modal mineralojik bileşimi ve minerallerin teorik elementel içeriklerini kullanarak, numunenin elementel içeriğini hesaplamaktadır.

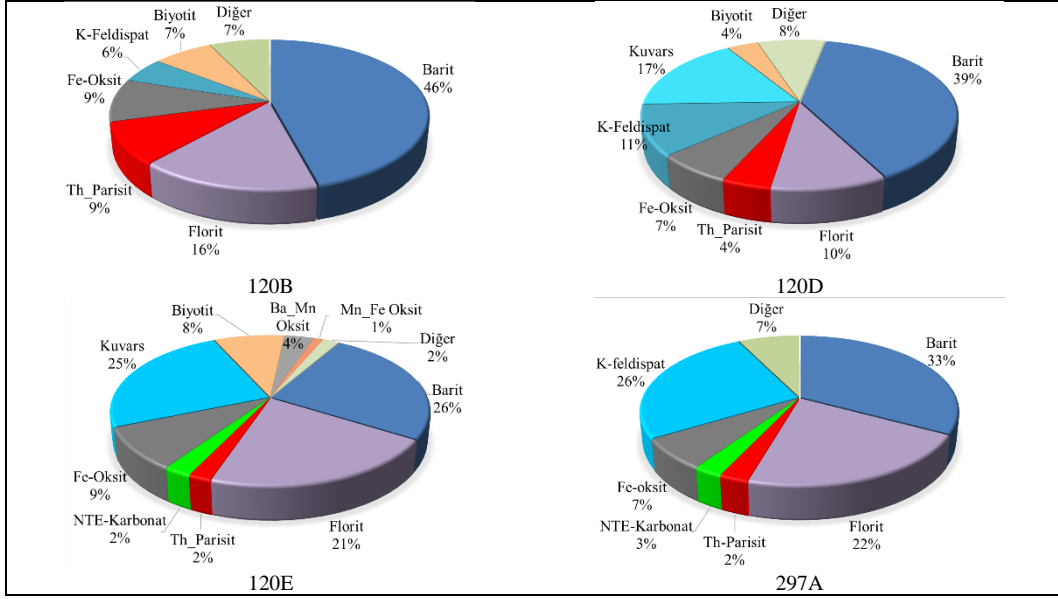
Bu çalışmaya ait hesaplanmış elementel içerik grafiğine bakıldığında, tane boyu küçüldükçe numunelerdeki Ce, La ve Th değerlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4A). Ce içerikleri; 120B kodlu örnekte % 1.6-4.1 aralığında, 120D kodlu örnekte % 0.7-2.4 aralığında, 120E kodlu örnekte % 0.8-1.9 aralığında ve 297A kodlu örnekte % 0.7-3.4 aralığında değişmektedir. La içerikleri; 120B kodlu örnekte % 1.2-3.1 aralığında, 120D kodlu örnekte % 0.5-1.7 aralığında, 120E kodlu örnekte % 0.5-1.2 aralığında ve 297A kodlu örnekte % 0.4-2.1 aralığında değişmektedir. Th içerikleri ise; 120B kodlu örnekte % 0.4-1.1 aralığında, 120D kodlu örnekte % 0.2-0.6 aralığında, 120E kodlu örnekte % 0.1-0.2 aralığında ve 297A kodlu örnekte % 0.1-0.4 aralığında değişmektedir.

Elementel dağılım, hesaplanmış elementel içerik değerlerinin hangi mineral/lerden kaynaklı olduğunun yüzde olarak göstergesidir. Hesaplanmasında, modal mineraloji ve teorik mineral bileşimleri kullanılmaktadır.

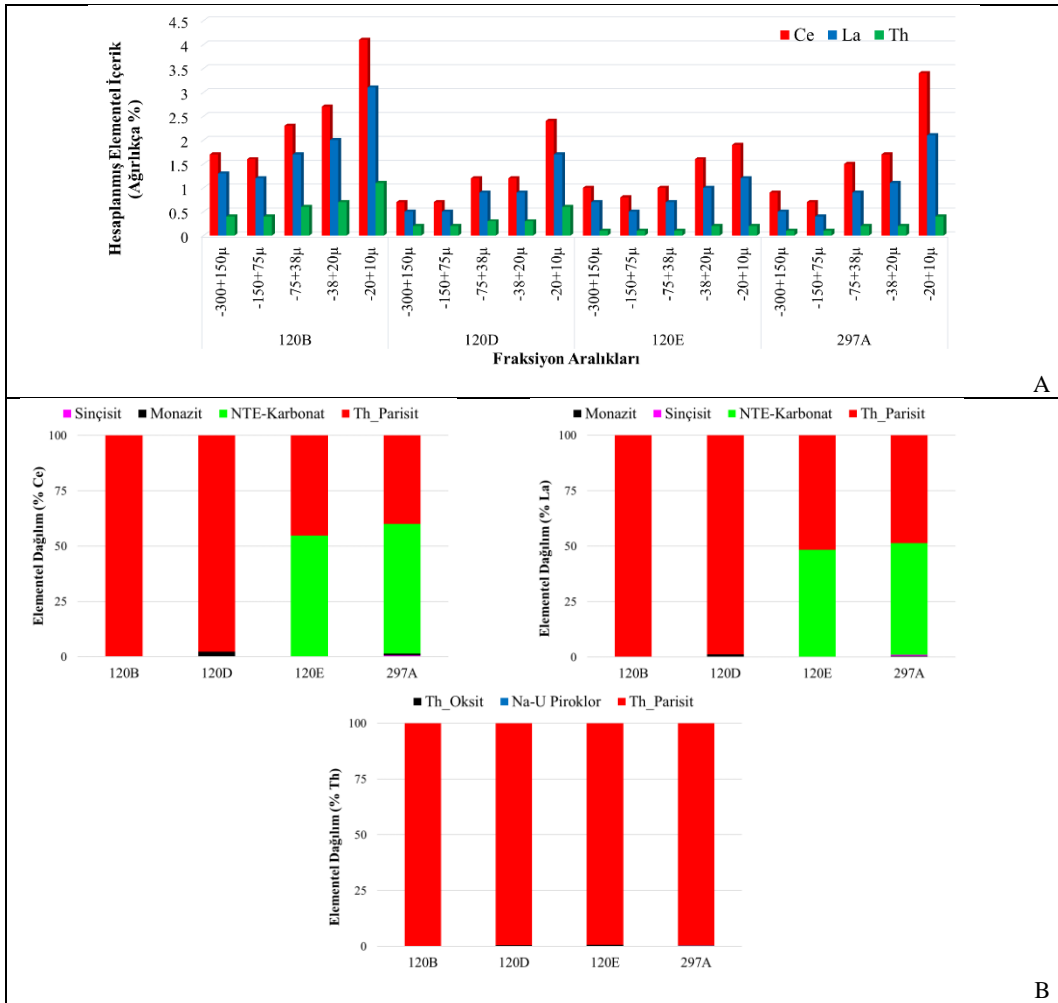
Ce ve La için oluşturulmuş elementel dağılım grafiklerine bakıldığında; Ce ve La elementlerinin, 120B kodlu örnekte başlıca Th içeren parisit, eser miktarda sinçisit ve monazit; 120D kodlu örnekte başlıca Th içeren parisit, eser miktarda monazit; 120 E ve 297A kodlu örneklerde başlıca Th içeren parisit ve NTE karbonat, eser miktarlarda da monazit ve sinçisit mineral kaynaklı olduğu görülmektedir (Şekil 4B). Th için oluşturulmuş elementel dağılım grafiğine bakıldığında; toryumun, 120B kodlu örnekte başlıca parisit, eser miktarda Na-U-piroklor; 120D kodlu örnekte başlıca parisit, eser miktarda Th oksit ve Na-U-piroklor; 120 E kodlu örnekte başlıca parisit, eser miktarda Th oksit; 297A kodlu örnekte başlıca parisit, eser miktarda Na-U-piroklor mineral kaynaklı olduğu görülmektedir (Şekil 4B).



Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212



Şekil 3. MLA analizi sonucu saptanan modal mineralojik bileşimler (% ağırlıkça)



Şekil 4. Ce, La ve Th için oluşturulmuş (A) Hesaplanmış elemental içerik ve (B) Elemental dağılım diyagramları



Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.907212

### Çalışma bölgesine ait NTE ve iz element içeren mineraller

MLA analizleri sonucunda, çalışma bölgesi içerisinde saptanan ana NTE minerali Th içeren parisit olup, az oranlarda diğer NTE ve iz element içeren mineraller tespit edilmiştir (Tablo 2).

*Parisit* ( $Ca(Ce,La)_2(Th)(CO_3)F_2$ ), Ca içeren HNTE'ce zengin bir NTE florokarbonat mineralidir. Çalışma bölgesinde görülen *Th içeren Parisit* mineralleri, düzensiz şekilli olup, yer yer agrega yer yer de iğnemi şekilli kristaller halindedir. Mineral, 120B ve 120D kodlu örneklerde büyük oranda florit ve barit; 120E kodlu örnekte büyük oranda florit, daha az oranda da barit ve NTE karbonat; 297A kodlu örnekte ise büyük oranda barit, florit, NTE karbonat, az oranda da Fe-oksit ve diğer mineraller ile birliktelik oluşturmaktadır (Şekil 5A, 6A). Çalışma bölgesindeki parisit mineralleri ağırlıkça yaklaşık % 27 Ce, % 21 La, % 8 Ca ve % 7 Th içermektedir. Ayrıca yaklaşık % 11 Nd, % 3 Sr içeren parisit mineralleri de tespit edilmiştir (Şekil 5A).

Parisitin serbestleşme derecesi, mineral birliktelik diyagramı ile uyumluluk göstermekte olup, bütün örneklerde beklenildiği şekilde tane boyu küçüldükçe artmaktadır (Şekil 6B). Serbestleşme derecesi iri boyutlarda yaklaşık % 3-41 arasında değişirken, en küçük boyutlarda % 41-77 arasında değişmektedir.

*NTE karbonat* mineralleri ( $(Ce,La)(CO_3)F$ ), parisit ve sinçisitten farklı olarak masif, taneli şekilli kristaller halindedir. Mineral ağırlıkça yaklaşık % 30-35 Ce, % 17-19 La, % 4-15 Nd ve % 0-5 Ca içermekte olup, bazılarının ağırlıkça yaklaşık % 2 Y, % 3 Sr, % 2 Th ve % 4 Pr içerdiği de saptanmıştır (Şekil 5B). Parisitle kıyaslandığında Ce değerlerinin yükseldiği, Ca ve Th değerlerinin ise düştüğü tespit edilmiştir. NTE karbonat mineralleri, Nikiforov vd. (2014) tarafından HNTE florokarbonatlar olarak adlandırılmıştır. Araştırmacılar tarafından; NTE ile Th, Ca ve Sr [2NTE → Th + (Ca, Sr)] arasındaki yer değiştirme dikkate alınarak, sözü edilen minerallerin parisit-bastnazit arası bir kimyasal bileşime sahip olduğu ifade edilmiştir.

NTE karbonatlar ikili ve çoklu kenetliliği çoğunlukla, değişen oranlarda barit, Fe/Ba-Mn oksit, Th içeren parisit ve floritle yapmaktadır.

*Sinçisit* ( $(Ce,La)Ca(CO_3)_2F$ ), parasite benzer bir kristal formuna ve kimyasal bileşime sahiptir. Çalışma bölgesinde saptanmış olan sinçisit, parasite göre miktarca oldukça azdır. La ve Ca içerikleri dikkate alınarak parisitlerden ayırt edilmiştir. Çalışma bölgesindeki sinçisit mineralleri ağırlıkça yaklaşık % 21 Ce, % 15 Ca içermektedir (Şekil 5C). Mineral ikili ve çoklu kenetliliği çoğunlukla, değişen oranlarda barit, florit, Th içeren parisit, NTE karbonat ve Fe / Ba-Mn oksitlerle yapmaktadır.

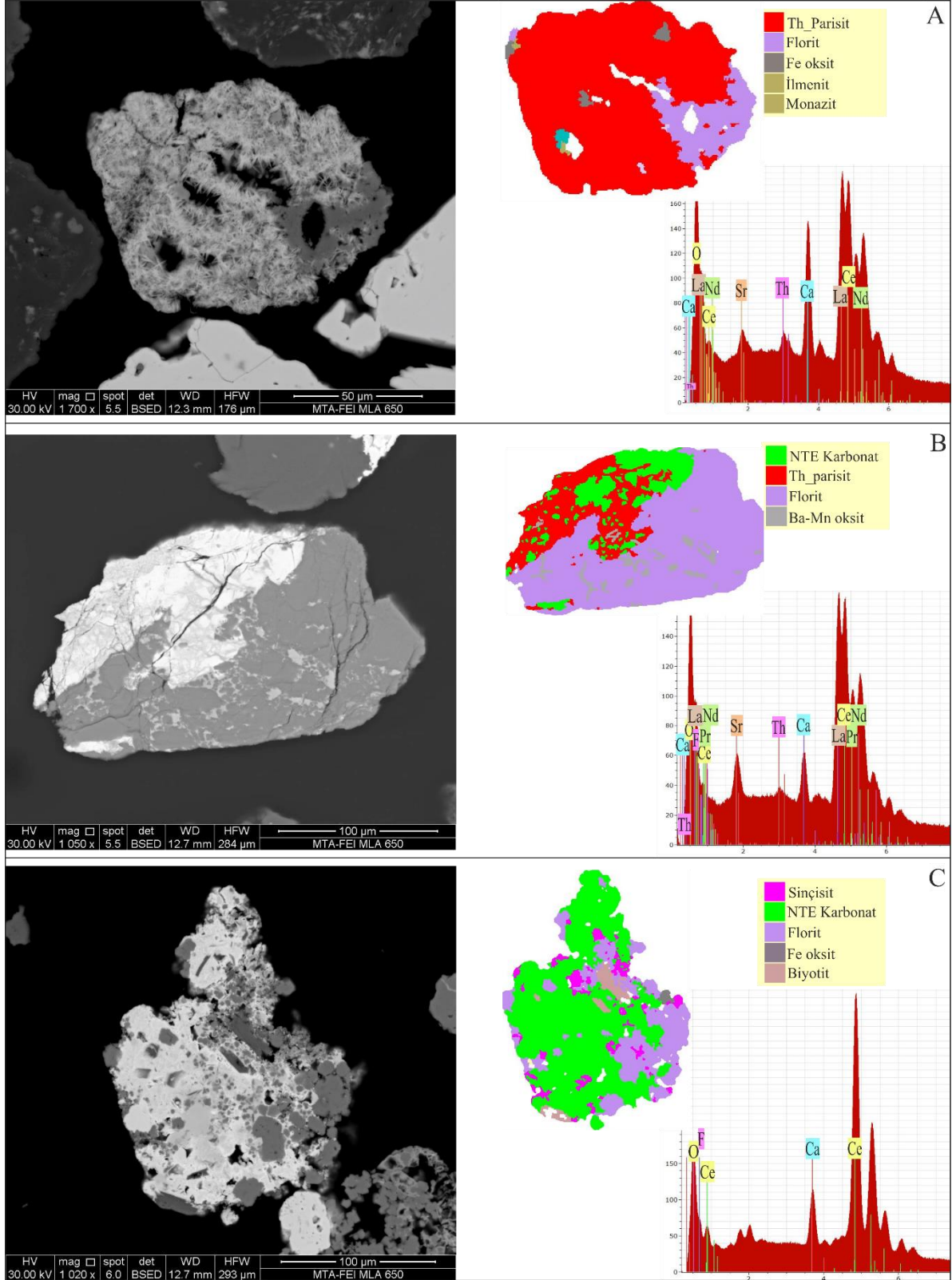
**Tablo 2.** Çalışma bölgesi içerisinde saptanan NTE ve iz element içeren mineraller

	Mineral	Kimyasal Formül*	Modal Mineralojik Oran (%)**			
			120B	120D	120E	297A
NTE İçeren Mineraller	Th içeren parisit	$Ca(Ce,La)_2(Th)(CO_3)F_2$	9.2	4.3	2	2.5
	Sinçisit	$(Ce,La)Ca(CO_3)_2F$	< 0.1	-	< 0.1	< 0.1
	Monazit	$(Ce,La,Nd)(PO_4)$	-	0.1	< 0.1	-
	NTE karbonat	$(Ce,La)(CO_3)F$	-	-	2.4	2.5
İz Element İçeren Mineraller	Nb içeren rutil	$(Ti,Nb,Fe)O_2$	1.4	0.6	< 0.1	< 0.1
	Strontianit	$Sr(CO_3)$	< 0.1	< 0.1	< 0.1	-
	Piroklor	$(Ca,U,Na,Sr,Th)_2(Nb,Ta,Fe,Ti)_2O_6(O,OH)$	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	Plumbopiroklor	$(Pb,U,Ca,Y)_2Nb_2O_6(OH)$	-	-	-	< 0.1
	Th oksit	$ThO_2$	-	< 0.1	< 0.1	-
	Al_Sr fosfat	$SrAl_3(PO_4)_2$	-	< 0.1	-	< 0.1
	Sr içeren barit	$(Ba,Sr)SO_4$	< 0.1	-	-	-
	Viterit	$BaCO_3$	-	-	< 0.1	-

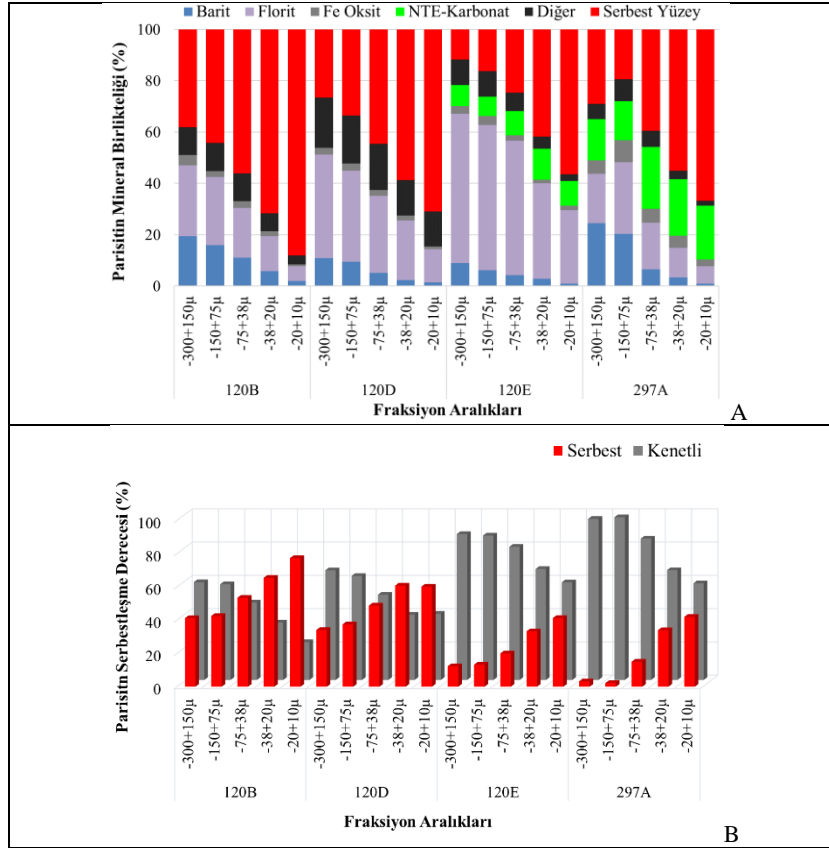
\* FEI Standart Reference, FEI Mineral Reference 20 kV, FEI Reference STD 25 kV mineral kütüphaneleri ve mineral referans listesinde yer alan kimyasal formüller kullanılmıştır

\*\*Tüm fraksiyonların ortalaması alınmıştır

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212



Şekil 5. SEM-BSE, MLA görüntüleri ve EDS spektrumları (A) Th içeren parisit (örnek no: 120B, -300+150 µ), (B) NTE karbonat (örnek no:120E, -300+150 µ), (C) Sinçisit (örnek no:297A, -150+75 µ)



Şekil 6. Th içeren parisitin (A) Mineral birliktelik ve (B) Serbestleşme derecesi diyagramları

## TARTIŞMA VE SONUÇLAR

NTE cevherleşmelerinde çoğunlukla çok aşamalı gelişen jeolojik süreçler, NTE içeren mineral çeşitliliğine yol açmaktadır. Bu durum, NTE içeren minerallerin, klasik analitik metotlarla tayinini zorlaştırmaktadır. Söz konusu sorunun üstesinden gelmek için, minerallerin NTE içeriklerinin dışında Si, Ca, F ve P içeriklerinin de dikkate alınması gerekmektedir (Schulz vd., 2019).

NTE yataklarında görülen mineral çeşitliliği, teknolojik çalışmalarda da büyük zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Bu sebeple, tüm kayacın kimyasının yanında, modal mineraloji, minerallerin kimyasal bileşimleri ve dokusal özellikleri birlikte değerlendirilmelidir. XRF ve ICP (indüktif eşleşmiş plazma) gibi kimyasal analiz yöntemleri ile, sadece tüm kayacın NTE içerikleri saptanabilmektedir. XRD, NTE minerallerinin tanımlanmasına imkan sağlarken, düşük miktardaki minerallerin analizinde belirsizliğe ve hatalara sebep olabilmektedir. Bahsi geçen analitik yöntemler, mineral kimyası, mineral tane boyları, parçacık bileşimleri, mineral iç dokuları

ve minerallerin kenetlilik durumları hakkında bilgi vermemektedir.

NTE içeren mineraller, fosfatlar, karbonatlar/florokarbonatlar, halojenler, oksitler, silikatlar ve arsenatlar olmak üzere birçok mineral sınıfında bulunurlar. Ayrıca, minerallerin çoğunda bileşimsel farklılıklar yaygın olup, bir veya birden fazla HNTE, ANTE, Y, Si, Al, Ca, F, P, Nb, Th, U ve benzer elementleri içeren katı çözelti serisi oluştururlar (Van Rythoven vd., 2020; Schulz vd., 2019; Bhushan ve Kumar, 2013; Förster, 2001).

Mineraller özellikle kristalografik parametreler (yapı) ve kimyasal bileşimleri dikkate alınarak tanımlanırlar. Ancak, katı çözelti serisi oluşturan NTE içeren minerallerin XRD analiz sonucu ile EDS kimyasal analiz sonuçları uyumluluk göstermeyebilir. Bu nedenle, kompleks ve benzer bileşime sahip NTE içeren minerallerde, minerallerin element içerikleri ve oranlarının dikkate alındığı, mineralleri kimyasal bileşimlerine göre birbirinden ayırt eden ve fiziksel parametre verilerini üreten, SEM tabanlı otomatik analiz sistemleri kullanılmalı

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212

ve çalışılan bölgeye özgü özel mineral tanımlamaları yapılmalıdır.

Yapılan bu çalışmada, Kızılcaören kompleks barit-florit-NTE cevherleşmesinde, mineralojik karakterizasyon, ağırlıklı olarak MLA kullanılarak yapılmıştır. Bölgede yapılmış olan önceki çalışmalarda, barit ve floritin yanında baskın NTE minerali olarak bastnazit tespit edilmiştir. Ancak yapılan MLA analizleri sonucunda, bölgedeki baskın NTE mineralleri başlıca Th içeren parisit, daha az oranlarda da NTE karbonat, sinçisit ve monazit olarak belirlenmiştir.

Bölgedeki NTE minerallerinin kompleks bir kimyasal bileşime sahip olmaları, klasik analiz metotları ile saptanmalarını zorlaştırmıştır. MLA analizleri sonucunda, NTE minerallerinin değişen oranlarda başlıca HNTE (Ce, La, Nd) ve iz element (Th, Sr, Ba) içerdikleri tespit edilmiştir. NTE minerallerinin birbirlerinden ayırt edilmesinde kalsiyumun varlığı ve miktarı önem taşımaktadır. Parisit ve sinçisit, belirgin ve yüksek oranda Ca içerirken, NTE karbonat minerallerinde çok az oranda Ca tespit edilmiştir. Sözü edilen minerallerde Ce ve La içeriklerinin ve miktarlarının da değişkenlik sunduğu; parisit minerallerinde yüksek Ce ve La, sinçisit minerallerinde sadece Ce, NTE karbonat minerallerinde de parasite ve sinçisite göre yüksek Ce içeriği görülmüştür.

NTE içeren minerallerin adlandırılması, NTE dışındaki elementlerin oranlarına göre yapılmıştır. Ca değerleri yaklaşık % 7 ve üzeri olan, ayrıca Th içeren mineraller, Th-parisit olarak adlandırılmıştır.

NTE karbonat minerallerinin bünyesinde bulunan Nd, Pr, Y, Sr ve özellikle Ce ve Ca elementlerindeki değişkenlik adlandırılmalarını zorlaştırmıştır. Ca oranları % 0-5 arasında değişmekte olup, söz konusu değişkenlik bastnazit-parisit arasındaki bir bileşimi (katı çözeltili serisini) ifade etmektedir.

## TEŞEKKÜR

Örneklerin alınması sırasındaki katkılarından dolayı, ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nde görevli Jeoloji Mühendisleri Sadık KELEŞOĞLU, Muammer SÖYLEMEZ ve nezdinde Genel Müdürlük çalışanlarına; XRD analizlerinin yapılması ve yorumlanmasındaki katkılarından dolayı, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü MAT Dairesi Başkanlığı Mineraloji Petrografi Araştırmaları Koordinatörlüğü'nde görevli Jeoloji Yüksek Mühendisleri Arif TALAY, Hacer AKORALER ve

Jeoloji Mühendisi Ferhat KARSLI'ya teşekkürlerimizi sunarız.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

## ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Arda, O. (1976). Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören bölgesinde ortaya çıkan toryum ve nadir toprak elementleri içeren karbonatit oluşumları ve jenezleri hakkında düşünceler. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Teksir, Ankara (basılmamış).
- Bingöl, E. (1976). Batı Anadolu'nun jeotektonik evrimi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Dergisi, 86, 14-43. Erişim adresi: <https://dergi.mta.gov.tr/>
- Bhushan, S. K., Kumar, A. (2013). First carbonatite hosted REE deposit from India. Journal Geological Society of India, 81, 41-60. doi:10.1007/s12594-013-0005-y
- Castor, S.B., Hedrick, J.B. (2006). Rare Earth Elements. In: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. ve Krukowski, S.T., Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses, 7<sup>th</sup> edition. SME, 769-792.
- Çağatay, N. (1981). Türkiye'nin bazı radyoaktif cevherleşmeleri üzerinde mineralojik çalışmalar. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 24, 59-65. Erişim adresi: <http://tjb.jmo.org.tr/>
- Çimen, O., Corcoran, L., Kuebler, C., Simonetti, S. S., Simonetti, A. (2020). Geochemical, stable (O, C, and B) and radiogenic (Sr, Nd, Pb) isotopic data from the Eskişehir-Kızılcaören (NW-Anatolia) and the Malatya-Kuluncak (E-central Anatolia) F-REE-Th deposits, Turkey: implications for nature of carbonate-hosted mineralization. Turkish Journal of Earth Sciences, 29, 1-17. doi:10.3906/yer-2001-7
- Delaloye, M., Özgenç, I. (1983). Petrography and age determinations of the alkaline volcanic rocks and carbonatite of Kızılcaören district, Beylikahır-Eskişehir, Turkey. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 63, 289-294. Erişim adresi: <https://www.e-periodica.ch/digbib/volumes?UID=smp-001>
- Erentöz, C. (1975). 1/500.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Förster, H. J. (2001). Synchysite-(Y)±synchysite-(Ce) solid solutions from Markersbach, Erzgebirge, Germany: REE and Th mobility during high-T



Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.907212

- alteration of highly fractionated aluminous A-type granites. *Mineralogy and Petrology*, 72, 259-280. doi:10.1007/s007100170019
- Gültekin, A. H., Örgün, Y. (2000). Kızılcaören (Sivrihisar-Eskişehir) yöresi Tersiyer alkali volkanitlerle ilişkili nadir toprak elementli florit-barit yatakları. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1 (1), 85-94.
- Gültekin, A. H., Örgün, Y., Suner, F. (2003). Geology, mineralogy and fluid inclusion data of the Kızılcaören fluorite-barite-REE deposit, Eskişehir, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21, 365-376. doi:10.1016/S1367-9120(02)00019-6
- Gürtekin, G. (2020). Maden atık karakterizasyonunda proses mineralojisi uygulaması. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 427 s.
- Kaaden, G. (1966). The significance and distribution of glaucophane rocks in Turkey. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Bülteni*, 67, 36-37. Erişim adresi: <https://dergi.mta.gov.tr/>
- Kaplan, H. (1977). Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören köyü yakın güneyi nadir toprak elementleri ve toryum kompleks cevher yatağı. *Jeoloji Mühendisliği*, 2, 29-34. Erişim adresi: <http://tjb.jmo.org.tr/>
- Kırıkoğlu, S. (1983). Fluorit-baryt-Th und SEE-lagerstätten in gebiet von Kızılcaören, Provinz Eskişehir, west-Turkei. Doktorarbeit an der Montanuniversitaet Leoben, 276 p.
- Kulaksız, S. (1972). Sivrihisar kuzeybatı yöresinin jeolojisi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kupfahl, H. G. (1954). 55-2, 55-4 (Eskişehir) ve 56-1, 56-3 (Sivrihisar) paftalarının löveleri esnasında yapılan jeolojik inceleme hakkında rapor. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No. 2247, Ankara (basılmamış). Erişim adresi: <https://eticaret.mta.gov.tr/>
- Möller, P. (1986). Rare Earth Mineral Deposits and their Industrial Importance. In: Möller, P., Cerny, P. and Saupe, F., Lantanides, Tantalum and Niobium. Proceeding of a workshop in Berlin, November 1986, Spring-Verlag. doi:10.1007/978-3-642-87262-4\_6
- Nakoman, E. (1979). Radyoaktif hammaddeler jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Eğitim Servisi, No. 20, Ankara (basılmamış).
- Nikiforov, A. V., Öztürk, H., Altuncu, S., Lebedev, V. A. (2014). Kızılcaören ore-bearing complex with carbonatites (Northwestern Anatolia, Turkey): Formation time and mineralogy of rocks. *Geology of Ore Deposits*, 56 (1), 35-60. doi:10.1134/S107570151401005X
- Özgenç, İ. (1983). Karkın köyü (Sivrihisar-Eskişehir) nadir toprak elementleri florit-barit yatağının incelenmesi. Yayımlanmamış Doçentlik Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, 131 s.
- Özgenç, İ. (1993). Kızılcaören (Sivrihisar-Eskişehir) karbotermal bastnazit-florit-barit yatağının jeolojisi ve nadir toprak element jeokimyası. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 36, 1-11. Erişim adresi: <http://tjb.jmo.org.tr/>
- Öztürk, H., Haniççi, N., Altuncu, S., Kasapçı, C. (2019). Rare earth element (REE) resources of Turkey: An overview of their characteristics and origin. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 159, 129-143. Erişim adresi: <https://dergi.mta.gov.tr/>
- Romieux, J. (1942). Sivrihisar, Paşa Dağları ve Emirdağ bölgelerinin jeoloji hakkında rapor. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No. 1431, Ankara (basılmamış).
- Samson, I.M., Wood, S.A. (2004). The rare earth elements: behavior in hydrothermal fluids and concentration in hydrothermal mineral deposits, exclusive of alkaline settings. In: Linnen, R.L. ve Samson, I.M. Rare-element geochemistry and mineral deposits. Geological Association of Canada Short Course Notes Volume 17. Geological Association of Canada, 269-298. Erişim adresi: <https://gac.ca/product/rare-element-geochemistry-and-mineral-deposits/>
- Sayit, K., Göncüoğlu, M. C. (2009). Geochemistry of mafic rocks of the Karakaya complex, Turkey: evidence for plume-involvement in the Palaeotethyan extensional regime during the Middle and Late Triassic. *International Journal of Earth Sciences*, 98, 157-185. doi:10.1007/s00531-007-0251-6
- Schulz, B., Merker, G., Gutzmer, J. (2019). Automated SEM mineral liberation analysis (MLA) with generically labelled EDX spectra in the mineral processing of rare earth element ores. *Minerals*, 9 (527), 1-18. doi:10.3390/min9090527
- Stumpfl, E. F., Kırıkoğlu, M. S. (1985). Fluorite-barite-rare earths deposits at Kızılcaören, Turkey. *Mitteilungen Österreichischen Geologischen*, 78, 193-200. Erişim adresi: [https://www.zobodat.at/pdf/MittGeolGes\\_78\\_0193-0200.pdf](https://www.zobodat.at/pdf/MittGeolGes_78_0193-0200.pdf)
- Şen, P., Kuşçu, E., Ak, S. (2012). Nadir toprak elementler, özellikleri, cevherleşmeleri ve Türkiye nadir toprak element potansiyeli. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*, 13, 1-8. Erişim adresi: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/dogal-kaynaklar-ve-ekonomi-bulteni>
- Uçmak, F. (1969). Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır bölgesi toryum cevheri nihai raporu. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Radyoaktif Mineraller Servisi, Rapor No. 343, Ankara (basılmamış).
- Van Ruythoven, A. D., Pfaff, K., Clark, J. G. (2020). Use of QEMSCAN to characterize oxidized REE ore from the Bear Lodge carbonatite, Wyoming, USA. *Ore and Energy Resource Geology*, 2-3. doi:10.1016/j.oreoa.2020.100005
- Yakabağı, A. (1977). Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören köyü yakın güneyi nadir toprak elementleri ve toryum

*Research article/Araştırma makalesi*  
DOI: 10.29132/ijpas.907212


kompleks cevher yatağı üzerine 1976 yılında yapılmış çalışmalar hakkında rapor ve Kocadevebağirtan sektörü ile Küçükhöyükli sektörü rezerv hesabı. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Radyoaktif Mineraller Servisi Raporu, Ankara (basılmamış).

Yıldız, N. (2016). Nadir Toprak Elementleri. Maden Mühendisleri Odası, 74 s. Erişim adresi: [https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/03cfb3466d7fda\\_f\\_ek.pdf](https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/03cfb3466d7fda_f_ek.pdf)



## A Review On Various Analytical Techniques For Determining REEs

**Cemile Özcan**

Kirklareli University, Institute of Science, Chemistry Department, Kirklareli, Turkey  
cemilebal.ozcan@klu.edu.tr 

Received date: 6.03.2021, Accepted date: 01.07.2021

### Abstract

Due to the transition from traditional energy sources to clean energy in recent years, it is stated that there will be a continuous increase in the need for REEs worldwide in the coming years owing to their especial physical and chemical properties. The principal sources of REEs are the minerals bastnazite, monazite, and xenotime, etc.. Rare earths have peculiar, unique properties and become essential in many high-tech applications. Therefore, the REEs is used for applications such as improvement of industrial. It is worth highlighting that the separation of rare earth can be both complex and challenging owing to similar properties which are shared to produce high quality and better quantity of REEs. In industrial production, complex ores containing rare earth elements are concentrated by physical ore beneficiation processes. For this, the processes proposed in this work possesses aguide on green chemistry, solvent extraction, membran filtration, adsorption of recovering REEs through stepwise extraction and enrichment technique. This review, attempts to provide notable information on the separation and purification efforts to date for the recovery of REEs.

**Keywords:** Rare-earth elements, adsorption, green chemistry, extraction

## REE'lerin Belirlenmesine Yönelik Çeşitli Analitik Teknikler Üzerine Bir Derleme

### Öz

Son yıllarda geleneksel enerji kaynaklarından temiz enerjiye geçiş nedeniyle, özellikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı NTE'lere olan ihtiyacın dünya genelinde önümüzdeki yıllarda sürekli bir artış olacağı belirtilmektedir. Nadir toprak elementlerinin temel kaynakları, bastnazit, monazit ve ksenotim vb. mineralleridir. Nadir toprak elementleri (NTE) kendine özgü, benzersiz özelliklere sahiptir ve birçok yüksek teknoloji uygulamasında gerekli hale gelmektedir. Bu nedenle, NTE'ler endüstriyel iyileştirme gibi uygulamalar için kullanılmaktadır. Endüstriyel üretimde, nadir toprak elementi içeren kompleks cevherler fiziksel cevher zenginleştirme prosesleriyle deriştirirler. Yüksek kalitede ve daha iyi miktarda REE üretmek için paylaşılan benzer özellikler nedeniyle nadir toprak ayırıştırmasının hem karmaşık hem de zor olabileceğini vurgulamakta fayda var. Bunun için, bu çalışmada önerilen süreçler, yeşil kimya, çözücü ekstraksiyonu, membran filtrasyonu, ardışık ekstraksiyon ve zenginleştirme, adsorpsiyon tekniği yoluyla NTE'nin geri kazanımı üzerine bir kılavuza sahiptir. Bu derleme, NTE'lerin geri kazanımı için şimdiye kadar yapılan ayırma ve saflaştırma çalışmaları hakkında dikkate değer bilgi sağlamaya çalışmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Nadir toprak elementleri, adsorpsiyon, yeşil kimya, ekstraksiyon

### INTRODUCTION

The Rare Earth Elements (REEs) according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) include in a sum of 17 elements which containing 14 natural and 1 artificial element. The REEs are known as the lanthanides (La) starting from the mass number of 57 up to lutetium (Lu) with mass number of 71 plus yttrium (Y) and scandium (Sc), and also have similar the chemical/physical

properties, due to magnetic and optical properties (Henderson, 1984; Suli et al., 2017). Moreover, the relative abundance tendency of REEs is regular and conforms to the Oddo-Harkins rule. According to the Oddo-Harkins rule, elements with the double atomic numbers are more ample than elements with the single atomic numbers, and the abundance of elements decreases along the lanthanide series (Zhou

et al., 2017). REEs in the world tend to be found in the same ore deposits owing to their similar properties. In addition, REEs are classified as the heavy earth elements (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) and the light earth elements (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm and Eu) (Quinn et al., 2017; Romero-Freire et al., 2018; Kürüm and Özdemir, 2020). Today, REEs are indispensable for highly sophisticated technology and defense applications. Some ores (apatite, euxenite, gadolinite, xenotime, allanite, fluorite, barite, bastnasite, perovskite, sphene, and zircon etc.) can be classified as a valuable source of REEs (Kul et al., 2008; Karadağ et al., 2009; Akıska et al., 2019).

Therefore, REEs take part in industrial request for incremented, due to a significant function in many disciplines, such as medical, renewable energy, super conductors, permanent magnet, imaging agents, glass additives, fertilizer and feed additives, cosmetics, ceramics, carbon arc lamps, alloys, catalysts, defense, electronics and nuclear technologies (Nasab et al., 2011; Ault et al., 2015; Fisher and Kara, 2016; Gao et al., 2017; Suli et al., 2017; Balaram, 2019). Such uses, constitute an important part of the use of REEs. Therefore, it can be predicted that the new century will be a period in which international conflicts of interest gradually intensify in terms of especially the REEs, due to the increase in the consumption of the REEs together with the increase in production. About 80% of the world rare earth mineral production (as oxide) is bastnasite, 4% is monazite and xenotime, the remainder is produced from other sources (Suli et al., 2017). Additionally, the REEs are also being produced from apatite, brannerite, oxenite, gadolinite, loparite and uraninite. Allanite, apatite and other phosphorous resources, eudialite, fergusonite, fluorenite, parisite, perovskite, pyrochlor, zircon and several other naturally occurring rare earth-bearing minerals are also considered as potential REE resources (Suli et al., 2017). REEs are relatively plentiful in the Earth's crust, on the other hand, they are usually occur in concentrated and economically valuable mineral deposits (Jaroni et al., 2019). World reserves of REEs are 132 million tonnes (Balaram 2019), but REEs reserves potentially in Turkey are approximately 50 million tonnes (Öztürk et al., 2019). The Çanaklı, Kızılcaören, Karacaören, Kuluncak, Divriği, Keban, Kemiklitepe, Kızıldağ,

Seydişehir, Şarkikaraağaç, Aksu, Doğankuzu and Sofular in Turkey, contain important potentially sources of REEs mineralisation (Deady et al., 2016; Yıldız et al., 2016; Kopar et al., 2018; Akıska et al., 2019; Öztürk et al., 2019). Moreover, Agostini et al. (2019) investigated by some trace element contents, in particular the LILE and the REE of the youngest volcanic rocks in the region (Elazığ, Karakoçan, Tunceli, Mazgirt, Pertek). In addition, authors were stated that high field strength elements (HFSE) – such as Zr and Nb – and REE, do not show clear correlation with SiO<sub>2</sub>, whereas Th shows a well-defined positive correlation according to geochemical data. Furthermore, the provinces and the districts where REEs are located in Turkey are given in Table 1.

Table 1: Provinces and districts located of REEs in Turkey

Province	District	Rock type	REEs	Ref.
Eskişehir	Beylikahır (Sivrihisar-Kızılcaören)	Floride, Barite, Bastnasite, Limonite, Hematite, Anatase	Th, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Tm, Yb, Lu	Kul et al., 2008
		Bastnasite, Flourspar, Barite	Ce, La, Nd, Pr, Sm, Y	Atalay and Özbayoğlu, 1995
Burdur	Çanakçı	Magnetite, Zircon, Rutile	Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd,	
Elazığ	Keban	Fluorite	Sm, Eu, Gd,	Öztürk et al., 2019
Malatya	Kuluncak	Fluorite, Manganese oxide, Barite	Tb, Dy, Ho, Er, Y, Tm, Yb, Lu	
Eskişehir	Kızılcaören	Fluorite, Manganese oxide, Barite	Er, Y, Tm, Yb, Lu	
		Kaolinite, Quartz, Sericite, Boehmite, Hematite, Ggoethite, Rutile, Anatase, Bauxide	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Tm, Yb, Lu	Karadağ et al., 2009
Isparta		Magnetite, Xenolith	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y,	Platevoet et al., 2014

		Tm, Yb, Lu	
Eskişehir	Kızılcaören	Barite, Fluorite	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,
Malatya	Sofular		Ho, Er, Y,
İsparta	Çanaklı	Thorite,	Tm, Yb, Lu,
Konya	Mortaş- Doğankuzu	Britholite, Bastnasite	Th
Eskişehir	Sivrihisar		Akıska et al., 2019
Uşak	Fakılı-Meşe	Sedimentary	
Manisa	Salihli- Köprübaşı	rocks	U

The option of extractants and aqueous solution conditions for recovery of REEs is affected both by cost considerations and technical specifications, such as selectivity. Therefore, for recovery and separation in individual and collective purification of REEs have been studied extensively by using various techniques such as precipitation, gravity separation, flotation, leaching, solvent extraction (liquid-liquid extraction, dispersive liquid-liquid micro-extraction and solidified floating drop micro-extraction). Moreover, solid phase extraction (SPE), adsorption, dry digestion, ion exchange chromatography and biosorption are available in addition to magnetic separation and electrostatic separation. The supporting practices which used in the physical ore extraction are usually such as activated charcoal, silica gel, activated alumina, zeolites, membranes and synthetic polymeric resins (Nasab et al., 2011; Ashour et al., 2016; Zhang et al., 2016b; Amaral et al., 2017; Hidayah, and Abidin, 2017; Quinn et al., 2017; Rivera et al., 2018; Cao et al., 2019; Ponou et al., 2019; Gupta et al., 2019; Chen et al., 2019; Léniz-Pizarro et al., 2021). Very strong acids carry out in the solvent extraction during the extraction process of REEs and then these chemicals leach out into the environment and be transported through water bodies and cause the acidification of aquatic environments. In order to avoid wasting too much solvent, the green chemistry applications with less solvent and chemicals should be preferred. Thus, the solutions and the nanocomposite materials (bio/adsorbent) used in purification will be used repeatedly, contributing to the economy.

An example flowsheet of the liquid-liquid extraction procedure used for the separation of REEs is shown in Figure 1. In this process, the number of chemicals in solvent extraction can greatly

negatively affect the environmental. It is also necessary to research and find suitable methods to reduce these effects (such as less chemical use); such as solid phase extraction (SPE), solid phase micro extraction (SPME), supercritical fluid extraction (SFE), and ultrasonic extraction. Therefore, among these, SPE is an extremely preferred procedure owing to its advantages, such as simple operation, low cost, and high enrichment factor (Zhang et al., 2016a; Chen et al., 2019). Optimal parameters for the element to be enriched by the SPE are physicochemical properties of adsorbent, solution pH and charge, adsorption characteristics, competing species, temperature and contact time (of solution and sample). As well as, the pH of a solution plays a significant role in the adsorption process as it strongly affect the speciation of metal ions in the solution and the surface polarity of an adsorbent material. Therefore, SPE and similar techniques have been one of the commonly used methods in pretreatment of ore samples for the extraction of REEs. Because, with SPE of REEs eliminates most of the disadvantages of LLE such as the nascency of weak contacts between extractant and wanted elements. Because SPE's is simple to put into practice, generally high preconcentration factor to be achieved, quick separation, and can be effortlessly/directly integrated into automated analytical techniques. Thus, probably with the growing application of green chemistry (because it reduces pollution), throughout the twenty one century, provide the global demand for REEs will increase continuously (Zhou et al., 2017). For the application of green chemistry in the recovery of REEs is given an example in Figure 2 (Callura et al., 2018).

In addition to the extraction of REEs, in the determination techniques are also very important. The investigation and determination of REEs have been used in various analytical techniques. Examples include, inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) (Waqar et al., 2009; Karadaş, and Kara, 2014), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (Fu et al., 2007; Karadaş et al., 2011; Monazam et al., 2018), atomic spectrometry (Biju, and Prasada Rao, 2005), potentiometry (Ali, and Mohamed, 2015), ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) (Gok, et al., 2007; Ganjali, et al., 2009; Vizioli et al., 2009), neutron activation analysis (NAA) (El-Taher,

Review article/Derleme makale

DOI: 10.29132/ijpas.892290

2007), X-ray fluorescence (XRF) (Simandl et al., 2013), isotopic dilution mass spectrometry (Greaves et al., 1989).

Meanwhile, Ashour et al., (2016) investigated that adsorption and desorption attitude for the rare earth (RE) metal ions ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$ ) with magnetic iron oxide nanoparticles functionalized by L-cysteine. In study investigated a SPE method the iron oxide nanoparticles plated with L-cysteine (Cys- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) materials was carried out for the extraction and selective separation of target RE ions, for the evaluation of each method parameters in the batch adsorption tests were established for example burdening capacity, adsorption kinetics, thermodynamics parameters and effect of pH. Thus, in study with Cys- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, at pH 6 within 15 min, and the adsorbent penchant for metal ions has found to be in order of  $\text{Nd}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$  ions. They have executed high removal yield 96.7, 99.3, 96.5 and 87% for  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  ions, respectively, by ICP-OES used to determine the concentrations of metal ions. Therefore, reuptake-recovery of REEs can be achieved with magnetic nanoparticles for separation processes.

Rao et al., (2010) were investigated and reported the remobilisation of REEs (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) in four different soil types by harnessing the optimised the by the Commission of the European Communities Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure. The researchers in this study were carried a comparability of partial extraction conclusions using the BCR procedure (unbuffered salt solutions 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ , 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ , 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; complexing agents 0.005 M DTPA and 0.05 M EDTA; acid solutions 0.43 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and 1 M HCl). REEs have been extracted by sequential and single extraction and analyzed by using ICP-MS. Furthermore, researchers have shown that total extractable contents and the association of REEs in various types of four soil samples by the BCR sequential extraction can be used successfully. In the experimental study, approximately over 24 h with 1 M HCl, same amount were found to released under the partial extraction of REEs.

In literature for determination of REEs in various samples by different analytical techniques were applied. Samples and details of these techniques were shown that Table 2.

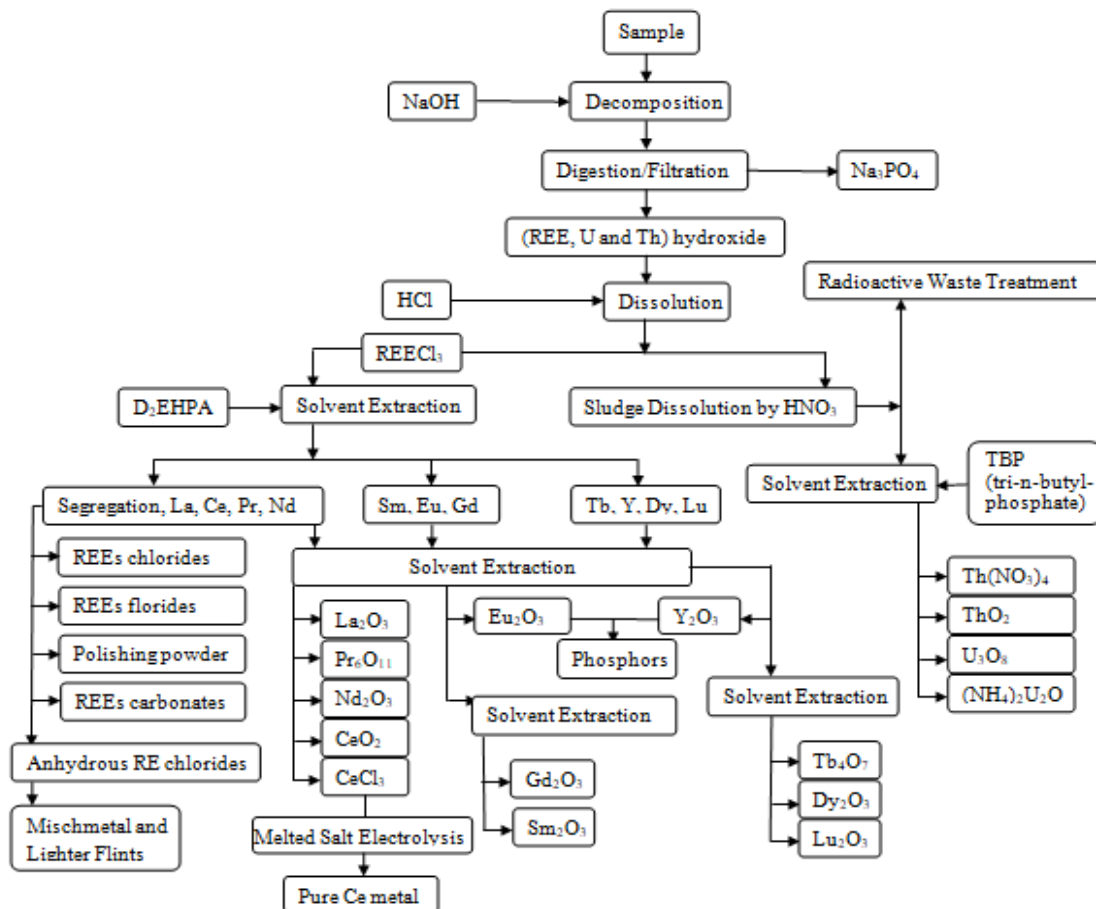


Figure 1. The segregation of REEs by solvent extraction (Xie, et al., 2014; Zang, et al., 1982).

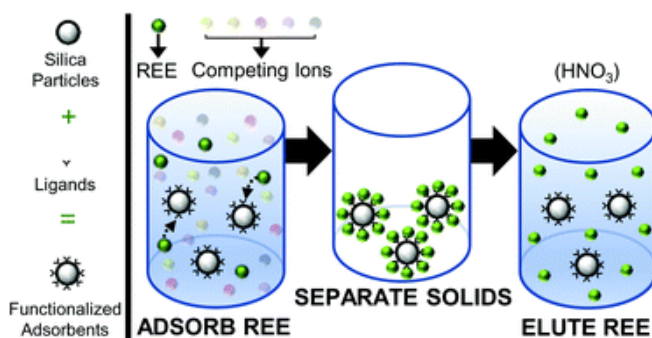


Figure 2. The application of green chemistry in the recovery of REEs by SPE (Callura et al., 2018)

Table 2. Application of instrumental analytical techniques for the determination of REEs

Samples	pH	Adsorbent	REE	Extraction Type	Analytical Technique	Enrichment or Separation Factor	LOD (ng/L) and RSD%	Recovery (%)	Ref.
Natural	8.4	Bio-Rad	La, Ce,	SPE	isotope-	-	0.03	91–98	Greaves

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.892290

waters		AG50W-X8	Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu		dilution mass spectrometry		pmol and 4		et al., 1989
Synthetic samples	7.5	XAD-4, XAD-7	Ce, La and Pr	SPE	XRF and UV-Vis	500	0.36–1.07 and	100	Masi and Olsina 1993
Granite rocks	-	-	Yb, Sm, Nd, Lu, La, Eu, Ce	-	NAA	-	0.01–3.8 and	-	El-Taher, 2007
Soil	6.79 – 7.98	-	REEs	single and sequential extraction	ICP-MS	-	0.02< and –	0.80–109	Rao et al., 2010
Zarigan Ore	2–4	D2EHPA, Cyanex302, Cyanex272	La, Y, Th and Ce	Solvent extraction	ICP-OES	2.4	-	22–92.7 for La, 28–95 for Ce	Nasab et al., 2011
Ore	-	-	Nd, Pr, Ce, La, Y	-	XRF	-	5–10 and 1.4–16.3	-	Simandl et al., 2013
Industrial application (organic and aqueous phases)	0.5–2.5	EHEHPA, Cyanex 572, Cyanex 272	Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu and Y	Solvent extraction (quaternary ammonium phosphonate ionic liquid)	ICP-MS and ICP-OES	1.5–11.7	-	20 –78	Quinn et al., 2015
Deep groundwater	3	MWCNT	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, La	Solid-Phase Extraction	ICP- MS	25	0.31–1.2 and <5	97.4–101.3	Zhang et al., 2016a
East Lake Yangtze	6	Saussurea tridactyla	Y, La, Ce, Pr,	Solvent Extraction	ICP-OES	10	0.72–86.9	80.7–120 74.9 – 125	Zhang et al.,



River		Sch-Bip (STSB)	Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu				and 2.4–8.9	84.3 – 110	2016b
Rain water									
Industrial application (organic and aqueous phases)	0.9–5	EHEHPA	Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu and Y	Solvent Extraction (bifunctional ionic liquid)	ICP–OES and UV–Vis	1.6 – 14.6	-	27–87	Quinn et al., 2017
Sediment	5.38–6.16	HNO <sub>3</sub> :HCl (7:3 v/v) and Microorganism materials	Total	Partial and Liquid Extraction	ICP–MS	1–3	-	for BCR-667 was 54.6 ± 12%	Romero-Freire et al., 2018
Aqueous solution	-	Dowex 50W-X8	Ce <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	SPE	ICP-MS	-	-	-	Monazam et al., 2018
Chemically complex synthetic and real brine solutions	7 and 2	Silika (PAA and DTPADA as ligand)	Nd, Gd, Ho	SPE	ICP-MS	200	1 ppb	90	Callura et al., 2018
Water samples	7–9	Magnetic ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanotubes	La, Pr, Eu, Gd, Ho, Yb	Dispersive Micro Solid-Phase Extraction	ICP– MS	120	0.01–1.2 and 2.5–6.3	93–107	Chen et al., 2019
Tea leaves									
Human hair									
Aqueous solutions	2.7	polyaromatic amide membrane	La <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	SPE	ICP-MS	-	-	99.3-99.8	Léniz-Pizarro et al., 2021

The determination of REEs (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, and Yb) in geological samples, fertilizer, and agricultural gypsum samples were found using ICP-OES by Amaral et al. (2017). The most plentiful REEs in the

Earth's layer in this study are Ce, La, Nd, and Y (31–66 µg/g), while Tm and Lu (0.5–0.8 µg/g) has been reported in more decreased concentrations.

According to Takahashi et al. (2005), the extraction of REE reached an equilibrium in 10 min

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.892290

at pH 4 with 0.39 g/L concentration of strain and an increase in the concentration of microorganism materials (*Bacillus subtilis*) had increased the enrichment of REE on microorganism. They stated that adsorption efficiency of REEs was reduced by the increasing of pH and churning time. Therefore, this researchers suggested that the interaction between microorganism and REEs determine the accuracy of the microbial materials because the binding sites on the bacterial cell wall are phosphate and carboxyl groups.

A study conducted by Huang et al (2017) have revealed elective recovery of REEs (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) from ion-adsorption from REE ores by stepwise extraction with 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester (HEH(EHP)) and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP). They have been evolved a novel environmentally friendly solvent extraction method for the segregation and enrichment of REEs. Moreover, with this study was reduced the amount of nitrogen in the form of ammonia in waste waters and increased the low recovery efficiency of the present extraction process for REEs. The partitioning and low concentration of REEs in the aqueous solution have been determined using ICP-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The total recovery efficiency was realized for REEs has been found >99%.

Detailing by Reka et al. (2021), the diatomaceous earth (involved SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) collected from the Mariovo area, North Macedonia were by ICP-MS with the classical chemical analysis digestion, and thorium amount was found as 7,9 mg/kg.

Researchers will also contribute to green chemistry with the new adsorbents or membrane filters they will produce using the ionic radius of REEs (Karadağ et al., 2009; Karadaş, and Kara, 2014; Léniz-Pizarro et al., 2021). A specific potential application of membranes is the recovery of REEs from aqueous solutions. Ionic radius is very important in the membrane filtration techniques. Because ionic radius can be mostly used for a good separation-purification in the membrane filtration. In order to contribute to the separation-purification studies of REEs with membrane filters, the data with ionic charge and ion diameters are given in Table 3. (Berke, 2014).

**Table 3.** Ionic charges and ion radiuses of REEs

REE	Ionic charge in the solution	Ionic radius (Å°)
La	3+	1.04
Ce	3+, 4+	1.02 - 0.92
Pr	3+, 4+	1.00
Nd	3+	0.99
Pm	3+	-
Sm	2+, 3+	1.11 - 0.96
Eu	2+, 3+	1.06-0.96
Gd	3+	0.94
Tb	3+, 4+	0.92
Dy	3+	0.91
Ho	3+	0.89
Er	3+	0.87
Tm	3+	0.86
Yb	2+, 3+	0.93-0.85
Lu	3+	0.84
Y	3+	0.88
Th	4+	0.99

Ultimately, efforts to use less chemicals combined with the use of different adsorbents or membranes to improve the selectivity and capacity for specific ions could greatly increase the capacity and selectivity of REEs adsorption. Moreover, solvents used in recovery should not be harmful to the bio/adsorbent material, they should be cheaper, the environmentally friendly and effective.

## CONCLUSION

REEs have peculiar and unique properties, and become necessary in very high-tech applications. For recovery and separation both the determination techniques and the extraction methods of REEs are also very important. The method of ICP-OES and ICP-MS were presented multicomponent ability and selectivity that was adaptable with precise REE determination in complex materials of environmental samples for example geological and agricultural samples. Moreover, for recovery and separation in individual and collective purification of REEs have been studied extensively by using various techniques such as precipitation, gravity separation, flotation, leaching, solvent extraction, SPE, adsorption, biosorption, dry digestion and ion exchange chromatography. The REEs are found in ores, like apatite, euxenite, gadolinite, xenotime, allanite, fluorite, barite, bastnasite, perovskite,

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.892290

sphene, and zircon. So long as now lot of work has been implement on the heavy metals but little work has been accomplished on the separation and purification of REEs. This review will contribute to the literature to purify and separate REEs. Moreover, it is known that consumption of REEs in developed countries will increase in the coming years in parallel with the production of REEs. Furthermore, the deposits of REEs in the rewiev are involved the provinces and the districts of Turkey, well thought out, carefully crafted and will have formed a long-term strategy in the near future.

### CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article.

### RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

### REFERENCES

- Agostini, S., Savaşçın, M.Y., di Giuseppe, P., di Stefano, F., Karaoğlu, Ö., Lustrino, M., Manetti, P., Ersoy, Y., Kürüm, S., Öztüfekçi Önal, A., 2019. Neogene volcanism in Elazığ-Tunceli area (eastern Anatolia): geochronological and petrological constraints. *Italian Journal of Geosciences*, 138:435–455.
- Akıska, E., Karakas, Z., Öztürk C., 2019. Uranium, Thorium and Rare Earth Element Deposits of Turkey. In: Pirajno F., Ünlü T., Dönmez C., Şahin M. (eds) *Mineral Resources of Turkey. Modern Approaches in Solid Earth Sciences (Springer, Cham.)*, 16:655–679.
- Ali, T.A., Mohamed, G.G., 2015. Potentiometric determination of La(III) in polluted water samples using modified screen-printed electrode by self-assembled mercapto compound on silver nanoparticles. *Sensors&Actuators, B*, 216:542–550.
- Amaral, C.D.B., Machado, R.C., Barros, J.A.V.A., Virgilio, A., Schiavo, D., Nogueira, A.R.A., Nóbrega, J.A., 2017. Determination of rare earth elements in geological and agricultural samples by ICP-OES. *Spectroscopy*, 32(10):32–36.
- Ashour, R.M., Abdel-Magied, A.F., Abdel-khalek, A.A., Helaly, O.S., Ali, M.M. 2016. Preparation and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles functionalized by l-cysteine: Adsorption and desorption behavior for rare earth metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3):3114–3121.
- Atalay, Ü., Özbayoğlu, G., 1995. Benefication of Beylikahir Complex Rare Earth Deposit of Turkey. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 29:19–29.
- Ault, T., Krahn, S., Croff, A., 2015. Radiological Impacts and Regulation of Rare Earth Elements in Non-Nuclear Energy Production. *Energies*, 8:2066–2081.
- Berke, M.S., 2014. Eskişehir-Beylikahir Kompleks Cevheri Lantanit Grubu Elementlerin Toryum ve Uranyumdan Metalurjik Proseslerle Ekstraksiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Biju, V.M., Prasada Rao T., 2005. FAAS determination of selected rare earth elements coupled with multielement solid phase extractive preconcentration. *Chemia Analityczna*, 50 (2005) 935–944.
- Chen, S., Yan, J., Li, J., Lu, D., 2019. Magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotubes for dispersive micro solid-phase extraction of trace rare earth elements prior to their determination by ICP-MS. *Microchimica Acta*, 186(4):1–7.
- Callura, J.C., Perkins, K.M., Noack, C.W., Washburn, N.R., Dzombak, D.A., Karamalidis, A.K. 2018. Selective adsorption of rare earth elements onto functionalized silica particles. *Green Chemistry*, 20(7):1515–1526.
- Deady, E., Goodenough K., Lacinska A., Hardy L., Shaw R., 2016. Rare earth element placer deposits and alkaline volcanics: a case study from Aksu Diamas, Çanaklı, Turkey. *Applied Earth Science*, 125:79–80.
- El-Taher, A., 2007. Rare-earth elements in Egyptian granite by instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(4):458–464.
- Fu, Q., Yang, L., Wang, Q., 2007. On-line preconcentration with a novel alkyl phosphinic acid extraction resin coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace rare earth elements in seawater. *Talanta*, 72:1248–1254.
- Ganjali, M.R., Zare-Dorabei, R., Norouzi, P., 2009. Design and construction of a novel optical sensor for determination of trace amounts of dysprosium ion. *Sensors&Actuators, B*, 143:233–238.
- Gok, C., Seyhan, S., Merdivan, M., Yurdakoc, M., 2007. Separation and preconcentration of La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> using calix[4]resorcinarene impregnated on polymeric support. *Microchimica Acta*, 157:13–19.
- Greaves, M.J., Elderfield, H., Klinkhammer, G.P., 1989. Determination of the rare earth elements in natural waters by isotope-dilution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 218:265–280.
- Gupta, N.K., Gupta, A., Ramteke, P., Sahoo, H., Sengupta, A., 2018. Biosorption-a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 274:148–164.

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.892290

- Henderson, P., 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. *Developments in Geochemistry*, 1–32.
- Hidayah, N.N., Abidin, S.Z., 2017. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 112, 103–113.
- Huang, X., Dong, J., Wang, L., Feng, Z., Xue, Q., Meng, X., 2017. Selective recovery of rare earth elements from ion-adsorption rare earth element ores by stepwise extraction with HEH(EHP) and HDEHP. *Green Chemistry*, 19(5):1345–1352.
- Jaroni, M.S., Friedrich, B., Letmathe, P., 2019. Economical feasibility of rare earth mining outside China. *Minerals*, 9:576–594.
- Karadağ, M.M., Küpeli, Ş., Arık, F., Ayhan, A., Zedef, V., Döyen, A., 2009. Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortaş-bauxite deposit (Seydişehir/Konya Southern Turkey). *Chemie der Erde-Geochemistry*, 69:143–159.
- Karadaş, C., Kara, D., 2014. Determination of rare earth elements by solid phase extraction using chemically modified Amberlite XAD-4 resin and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Water, Air, Soil Pollution*, 225:1–10.
- Karadaş, C., Kara, D., Fisher, A., 2011. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amber lite XAD-4. *Analytica Chimica Acta*, 689:184–189.
- Kopar, İ., Çelik, M.A., Bayram, H., 2018. Kapadokya Volkanik Provensi'ndeki volkan rölyefinin antropojenik degradasyonu üzerine bir analiz. *Türk Coğrafya Dergisi*, 71:37–46.
- Kul, M., Topkaya, Y., Karakaya, İ., 2008. Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite. *Hydrometallurgy*, 93(3-4):129–135.
- Kürüm, S., Özdemir, N., 2020. Erzurum Bölgesinde Palandöken Volkanik Kayaçlarının Petrografik ve Jeokimyasal Özellikleri, Doğu Anadolu, Türkiye. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2):42–60.
- Léniz-Pizarro, F., Liu, C., Colburn, A., Escobar, I.C., Bhattacharyya, D., 2021. Positively charged nanofiltration membrane synthesis, transport models, and lanthanides separation. *Journal of Membrane Science*, 620: 118973.
- Masi, A.N., Olsina, R.A., 1993. Preconcentration and determination of Ce, La and Pr by X-ray fluorescence analysis, using Amberlite XAD resins loaded with 8-Quinolinol and 2-(2-(5-chloropyridylazo)-5-dimethylamino)-phenol. *Talanta*, 40(6), 931–934.
- Monazam, E., Siriwardane, R., Miller, D., McIntyre, D., 2018. Rate analysis of sorption of Ce<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> ions from aqueous solution using Dowex 50W-X8 as a sorbent in a continuous flow reactor. *Journal of Rare Earths*, 36(6):648–655.
- Nasab, M.E., Sam, A., Milani, S.A., 2011. Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 106(3-4):141–147.
- Öztürk, H., Hanılçı, N., Altuncu, S., Kasapçı, C., 2019. Rare earth element (REE) resources of Turkey: An overview of their characteristics and origin. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 159:129–143.
- Suli, L.M., Ibrahim, W.H.W., Aziz, B.A., Deraman, M.R., Ismail, N.A., 2017. A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 19:20-35.
- Platevoet, B., Elitok, Ö., Guillou, H., Bardintzeff, J.M., Yagmurlu, F., Nomade, S., Poisson, A., Deniel, C., Özgür, N. 2014. Petrology of Quaternary volcanic rocks and related plutonic xenoliths from Gölcük volcano, Isparta Angle, Turkey: Origin and evolution of the high-K alkaline series. *Journal of Asian Earth Sciences*, 92:53–76.
- Quinn, J.E., Soldenhoff, K.H., Stevens, G.W., Lengkeek, N.A., 2015. Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures. *Hydrometallurgy*, 157:298–305.
- Quinn, J.E., Soldenhoff, K.H., Stevens, G.W., 2017. Solvent extraction of rare earth elements using a bifunctional ionic liquid. Part 2: Separation of rare earth elements. *Hydrometallurgy*, 169:621–628.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., 2010. Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. *Analytica Chimica Acta*, 662(2):128–136.
- Reka, A.A., Pavlovski, B., Fazlija, E., Berisha, A., Pacarizi, M., Daghmehchi, M., Sacalis, C., Jovanovski, G., Makreski, P., Oral, A., 2021. Diatomaceous Earth: Characterization, thermal modification, and application. *Open Chemistry*, 19:451–461.
- Romero-Freire, A., Minguez, L., Pelletier, M., Cayer, A., Caillet, C., Devin, S., Giamberini, L., 2018. Assessment of baseline ecotoxicity of sediments from a prospective mining area enriched in light rare earth elements. *Science of The Total Environment*, 612:831–839.
- Simandl, G.J., Stone, R.S., Paradis, S., Fajber, R., Reid, H.M., Grattan, K., 2013. An assessment of a handheld X-ray fluorescence instrument for use in exploration and development with an emphasis on

Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.892290

- REEs and related specialty metals. *Mineralium Deposita*, 49(8):999–1012.
- Takahashi, Y., Châtellier, X., Hattori, K.H., Kato, K., Fortin, D., 2005. Adsorption of rare earth elements onto bacteria cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology*, 219:53–67.
- Vizioli, N., Gil, R., Martinez, L.D., Silva, M.F., 2009. On-line solid phase extraction CZE for the simultaneous determination of lanthanum and gadolinium at picogram per liter levels. *Electrophoresis*, 30:2681–2687.
- Yıldız, A., Gürel, A., Dursun, Y.G., 2016. Physicochemical properties and uses of Karacaören area (Nevşehir) diatomite. *Bulletin of The Mineral Research and Exploration*, 152:165–180.
- Waqar, F., Jan, S., Mohammad, B., Hakim, M., Alam, S., Yawar, W., 2009. Preconcentration of rare earth elements in seawater with chelating resin having fluorinated beta-diketone immobilized on styrene divinyl benzene for their determination by ICP-OES. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56:335–340
- Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D., Doyle, F., 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56:10–28.
- Zang, Z.B., Yi King, L.K., Chu, K., Cheng, W.W., Cheng, W.W., 1982. Rare earth industry in China. *Hydrometallurgy*, 9(2):205–210.
- Zhang, J., Wang, X., Dong, Y., Xu, Z., Li, G., 2016a. Solid Phase Extraction of Rare Earth Elements in Deep Groundwater With Multi-wall Carbon Nanotubes as Adsorbent for the Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, 37(1):1–6.
- Zhang, Q., He, M., Chen, B., Hu, B., 2016b. Preparation, characterization and application of *Saussurea tridactyla* Sch-Bip as green adsorbents for preconcentration of rare earth elements in environmental water samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 121:1–10.
- Zhou, B., Li, Z., Chen, C., 2017. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7(11):203–14.



## Birincil ve İkincil Mineral Kaynaklarından Nadir Toprak Elementlerinin Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemlerle Üretim Proseslerinin İncelenmesi

Esra Baştürkcü<sup>1\*</sup>, Ceyda Şavran<sup>1</sup>, İ. Servet Timur<sup>2</sup>, A. Ekrem Yüce<sup>1</sup>

<sup>1</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

\*tanisali@itu.edu.tr<sup>ID</sup>, savranc15@itu.edu.tr<sup>ID</sup>, timur@itu.edu.tr<sup>ID</sup>, yucea@itu.edu.tr<sup>ID</sup>

Makale gönderme tarihi: 22.03.2021, Makale kabul tarihi: 03.06.2021

### Öz

Nadir toprak elementleri (NTE), sahip olduğu özellikler sayesinde yüksek teknoloji gerektiren ürünlerde ve savunma sanayiinde kullanılmakta olup, stratejik öneme sahip olmaları ile son zamanlarda gündemdedirler. Üretim ve rezerv konusunda tekel konumunda olan Çin'in ihracata getirdiği sınırlamalar ile birlikte yüksek teknoloji üreten ülkeler kaynak arayışına başlamıştır. Ticari olarak birincil NTE mineralleri bastnazit, monazit ve ksenotimdir. Bu minerallere sahip olmayan ülkeler ikincil NTE minerallerinden [Eudialyte (Ödalit), loparit, piroklor, ankisit, aegirine (egrin)] üretimleri araştırmaya ve işlemeye başlamışlardır.

Bu çalışma kapsamında NTE mineralleri, dünyadaki rezerv ve üretim durumu, kullanım alanları gibi genel bilgilere değinildikten sonra, birincil ve ikincil mineral kaynaklarından konsantrasyon elde edilmesinde uygulanan yöntemler, yapılan çalışmalar ve proses akım şemaları ile ilgili bilgiler derlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gravite ayırması, flotasyon, konsantrasyon, NTE, zenginleştirme yöntemleri

## The Investigation of Concentration Processes of Rare Earth Elements from Primary and Secondary Mineral Resources by Physical and Physico-chemical Methods

### Abstract

Rare earth elements (REE) are used in products requiring high technology and the defense industry and they have recently been on the agenda with their strategic importance. With the restrictions imposed on exports by China, which has a monopoly in terms of production and reserve, other countries producing high technology have started to search for new REE resources. Primary commercial REE minerals are bastnasite, monazite, and xenotime. Countries that do not have these mineral resources have begun to search for new sources and new processes using secondary REE minerals such as eudialyte, loparite, pyrochlore, anklicite and aegirine.

Within the scope of this study, after giving general information such as REE minerals, reserves and production status in the world, and their usage areas, information about the concentration methods from primary and secondary mineral resources, case studies, and process flow charts are compiled.

**Keywords:** Gravity separation, flotation, concentration, REE, enrichment methods

### GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE), periyodik tablodaki 17 elementi tanımlar. Atom numaraları 57'den 71'e uzanan toplam 15 element (lantanit grubu) ve yanında 3B grubunda yer alan skandiyum ve itriyum bu gruba dahildir. Bu elementlerin "nadir" olarak nitelendirilmesi, zenginleştirme yöntemleriyle seçimli olarak birbirlerinden ayrılmasının ve saf

halde elde edilmelerinin zorluğundan kaynaklanmaktadır. Nadir toprak elementleri hafif nadir toprak elementleri (HNTE) ve ağır nadir toprak elementleri (ANTE) olarak kendi içinde iki gruba ayrılmaktadır. (Abaka-Wood vd., 2016; Suli vd., 2017; Goodenough vd., 2018). Bu elementlerin periyodik tabloda gösterimi Şekil 1'de verilmektedir.



The image shows a periodic table with two specific groups highlighted. The first group, labeled 'HNTE' (highlighted in green), includes Scandium (Sc), Yttrium (Y), and the Lanthanide series (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). The second group, labeled 'ANTE' (highlighted in purple), includes Antimony (Sb), Tellurium (Te), Selenium (Se), and Arsenic (As). The rest of the periodic table is shown in black and white.

Şekil 1. Periyodik tabloda NTE'lerin gösterimi

Nadir toprak metallere artan önemiyle beraber Çin hükümeti 2007'de nadir toprak metallerini “stratejik emtialar” olarak tanımlamıştır. NTE'lerin stratejik elementler olarak anılmasının sebeplerinden biri de savunma sanayisinde kritik rol almalarıdır. Bununla birlikte yenilenebilir enerji, hibrid araçlar, kalıcı mıknatıslar ve katalizörler gibi yüksek teknoloji gerektiren alanlarda kullanılmaktadır. Çin, tedarik zinciri boyunca nadir toprak metallere (NTM) üretimine hakimdir. Bu üretim, maden üretiminin %97'si, oksitlerin %97'si, metal alaşımlarının %90'ı, neodyum kalıcı mıknatısların %75'i ve samaryum kalıcı mıknatısların %60'ını oluşturmaktadır. Çin, sahip olduğu NTE rezervleri ve üretimindeki artış sayesinde tekel konumundadır ve hiçbir ülke bu sektörde Çin ile yarışabilir konumda değildir. Çin, kendi kontrolü altında NTE madenciliği

ve zenginleştirilmesi için çeşitli kısıtlamalar başlatılmıştır. Aynı zamanda NTE için yıllık ihracat kotalarını düşürerek bazılarının ihracatını tamamen yasaklamıştır. Çin'in üretiminin yanında tüketiminin de oldukça yüksek olması, kendi taleplerinin toplamın yaklaşık %70'ini oluşturması ile gelecekte bu talebe bağlı olarak yerli üretimin yetersiz kalabileceği gibi nedenler Çin'i NTE ithalatçısı haline getirebileceğinden, yüksek teknoloji üreten ülkelerin hem kendi ihtiyaçlarını hem de artan talepleri karşılamak amacıyla NTE üretiminin geliştirilmesi gerekmektedir (Campbell, 2014; Schuler vd., 2011; Mancheri, 2015). Tablo 1'de verilen USGS (United States Geological Survey) verilerine bakıldığında, 2019 yılına kıyasla 2020 yılında Dünya'da üretilen nadir toprak oksitlerinin miktarları yaklaşık 20 bin ton artmıştır. Bu üretimi yapan ülkelerin başında Çin gelmektedir

Tablo 1. NTE maden üretiminin Ülkelere göre dağılımı (USGS, 2021)

Ülkeler	Maden üretimi ( ton)	
	2019	2020
Çin	132.000	140.000
ABD	28.000	38.000
Myanmar (Burma)	25.000	30.000

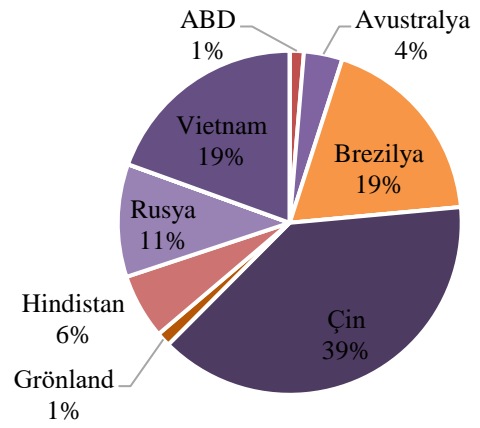
Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.897898

Avustralya	20.000	17.000
Madagaskar	4.000	8.000
Hindistan	2.900	3.000
Rusya	2.700	2.700
Tayland	1.900	2.000
Vietnam	1.300	1.000
Brezilya	710	1.000
Burundi	200	500
Diğer ülkeler	66	100

Üretimin yanında en yüksek tüketim yapan ülkelerin başında da Çin gelmektedir. Çin'i Japonya, ABD, Almanya ve Fransa takip etmektedir. 2015 yılı itibariyle NTE ihracatının %35'i ABD, %23,4'ü Brezilya, %9,5'i Çin, %8,5'i Avrupa Birliği, %8,3'ü Belçika'ya ve diğer ülkelere aittir. Toplam yapılan ihracat miktarı ise 7.660 tondur. 2015 yılından itibaren ithalat durumlarına bakıldığında ise toplam 5.149 ton NTE ithalatı, %18 Singapur, %17,7 Malezya, %12 Çin, %6,4 Avrupa Birliği %4 ABD, %4 ile Almanya'ya aittir (MTA, 2017).

Dünyadaki en büyük rezervlere sahip olan ülke Çin'dir. 2021 USGS verilerine göre dünya nadir toprak rezervleri yaklaşık 120 milyon tondur. NTE rezervleri ülkelere göre en yüksek rezerv %39 dilim ile Çin ve takiben %19 oranları ile Vietnam ve Brezilya gelmektedir (Şekil 2).

Kaynakların kısıtlılığı ve ticari savaşlar göz önünde bulundurulduğunda birincil kaynaklara sahip olmayan ve yüksek teknoloji üreten ülkeler alternatif kaynaklara yönelmektedir. Bu ikincil kaynaklar, endüstriyel artıklar; e-atık (hard diskler, floresan lambalar, NdFeB magnetler, vb.) ile maden artıkları; yan ürünler, kömür, kömür yıkama artıkları, termik santral taban ve uçucu külüdür (Zhang vd., 2020; Jyothi vd. 2020). Bu artıklardan NTE kazanımı ile hem çevresel sorunlara çözüm bulunmakta hem de doğal kaynakların korunması ve NTE rezervine sahip olmayan ülkeler için alternatif oluşturulması sağlanmaktadır (Costis vd., 2021)



Şekil 2. Dünya NTE rezerv dağılımı (USGS, 2021)

Nadir toprak elementlerinin temel olarak 4 farklı yatak oluşumundan söz edilmektedir. Bu yatak türleri: karbonatit, alkali-volkanik, iyon adsorpsiyon killer ve plaser yatak olarak sınıflandırılabilir. HNTE grubu mineraller karbonatit ve plaser tipli yataklarda yoğunlaşırken, alkali-volkanik kayalar ve iyon adsorpsiyon killerinde ağır NTE grubu mevcuttur (Dostal, 2017). Bu mineraller fosfat, karbonat, oksit ve silikat formlarında bulunabilmektedir. Nadir toprak elementlerinin 250'den fazla mineral yapısında yer aldığı bilinmektedir (Gupta & Krishnamurthy, 2005). Mineral oluşumuna göre HNTE bir diğer adı ile Seryum grubu, loparit, bastnazit, parisit, monazit, eshipit ve ortit minerallerinde bulunurken, ANTE/itriyum grubu elementler; itriyoparisit, samarskit, priyorit, ksenotim, gadolint gibi minerallerde yer alabilmektedir (Bulatovic, 2010).

Dünya'da ticari üretimin %95'i bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinden gerçekleştirilmektedir. Ticari olarak üretim yapılan maden yatakları ülke ve firma bilgileri Tablo 2'de verilmektedir. Ticari mineraller ile birlikte önemli

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.897898

sayılan ve üretim olanakları araştırılan diğer mineraller Tablo 3’de kimyasal bileşim, NTO (Nadir toprak oksit) içeriği ve cevher tipine göre gösterilmektedir.

Dünyadaki tüm yataklar göz önüne alındığında, 1927’de demir rezervi olarak keşfedilen ve

Moğolistan’da bulunan Bayan Obo yatağı, şu anda bilinen en büyük nadir toprak yataklanmasıdır. İkinci en büyük yatak ise Kaliforniya’da bulunan ve 1952’de işletmeye alınan Mountain Pass yatağıdır (Dushyanthaa vd., 2020).

**Tablo 2.** Dünya’da NTE üretimi yapılan sahalara ilişkin bilgiler (Dushyanthaa vd., 2020)

Firma	Ülke	Maden Yatağı
Molycorp, Inc.	ABD	Mountain Pass
Lynas Ltd.	Avustralya	Mount Weld
Avalon Rare Metals, Inc.	Kanada	Nechalacho (Thor Lake)
Alkaline Resources	Avustralya	Dubbo
Arafura Resources, Ltd.	Avustralya	Nolans Bore
Rare Element Resources, Ltd.	ABD	Bear Lodge (Bull Hill Zone)
Great Western Minerals Group, Ltd.	Kanada	Steenkampskraal
Greenland Minerals and Energy, Ltd.	Avustralya	Kvanefjeld
Quest Rare Minerals, Ltd.	Kanada	Strange Lake (B zone)
Tasman Metals, Ltd.	Kanada	Norra Karr
Stans Energy Corp.	Kanada	Kutessay II
Ucore Rare Metals, Inc.	Kanada	Bokan (Dotson)

**Tablo 3.** Önemli NTE mineralleri (MTA, 2017)

Mineral Adı	Kimyasal Bileşimi	Cevher Tipi	NTO, %
Allanit	(Ca,NTE,Th) <sub>2</sub> (Al,Fe,Mg) <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)	Silikat	28
Apatit	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	Fosfat	12
Bastnazit	(Ce,La)FCO <sub>3</sub>	Fluorokarbonat	75
Brannerit	(U,Ca,Fe,Th,Y) <sub>3</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	Oksit	12
Serit	CaCe <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub>	Silikat	70
Öksenit	(Y,Ca,Ce,U,T)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Oksit	12
Fergusonit	(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oksit	46
Gadolinit	Be <sub>2</sub> FeY <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	Silikat	48
Fluoserit	CeF <sub>3</sub>	Fluorür	70
Piroklor	(Na,Ca,Ce) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F	Oksit	6
Samarskit	(Y,Ce,U,Ca)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Oksit	22
Ksenotim	YPO <sub>4</sub>	Fosfat	62
Monazit	(Ce,La,Th,Y) PO <sub>4</sub>	Fosfat	65
Zirkon	(Zr,Th,Y,Ce)SiO <sub>4</sub>	Silikat	---

Nadir toprak elementlerinin kullanımına bakılacak olursa; 1890’lı yıllarda başlayan ve teknolojinin de ilerlemesi ile artarak devam eden trend göze çarpmaktadır. NTE’lerin yüksek elektrik iletkenliği, güçlü manyetizma ve yüksek parlaklık

gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri bu elementleri vazgeçilmez bir konuma taşımıştır (Dushyanthaa vd., 2020). Nadir toprakların bilinen en önemli kullanım alanları katalizörler, nadir toprak mıknatısları, alaşımlar, toz üretimi ve fosforlardır.

Hem endüstriyel hem oto katalizörler olarak kullanılan katalizörler için genellikle lantan (La) ve seryum (Ce) kullanılır. Bu iki elementin diğer NTE'lere göre daha ucuz olmasından dolayı cam, cilalama, seramik gibi uygulamalarda da kullanımı yaygındır. Fosforlar için daha pahalı olan evropiyum (Eu) ve terbiyum (Tb) kullanılırken, magnetlerde ise neodyum (Nd), praseodim (Pd), disporisyum (Dy) ve terbiyum (Tb) kullanılmaktadır (Haque vd., 2014; Schuler vd., 2011; Dushyanthaa vd., 2020).

NTE'lerin en önemli kullanım alanlarından biri olan temiz teknoloji kapsamında yer alan ve yenilenebilir enerjinin en önemli kaynakları olan güneş panelleri ve rüzgar türbinleri için NTE'ler anahtar rol oynamaktadır. Güneş panellerinde güç dönüşüm verimliliğini artırmak amacıyla Pr, Gd, Eu ve Er elementleri nanopartikül bazlı malzemeler olarak kullanılır. Rüzgar türbinlerinde, rüzgar enerjisini elektriğe dönüştürmek için kalıcı mıknatıs jeneratörlerine ihtiyaç vardır ve bu jeneratörler içerisinde bulunan NTE'ler Nd, Tb ve Dy'dir. Hibrid elektrikli araçlarda, araçların bataryasında depolanan enerjiyi mekanik güce dönüştürmek amacıyla da NTE'ler kullanılmaktadır. NTE'lerin stratejik elementler olarak anılmasının nedenlerinden biri de askeri uygulamalarda kritik rol almalarıdır. Örneğin; samaryum kobalt (SmCo) ve neodyum demir bor (NdFeB) mıknatıslar gibi kalıcı mıknatıslar, füzeler, akıllı bombalar, saldırı cephaneleri, insansız uçaklar gibi birçok savunma uygulamasında yüksek oranda kullanılmaktadır. (Suli vd., 2017; Dushyanthaa vd., 2020; Abaka-Wood vd., 2016).

Nadir toprak elementlerinin birincil kaynaklardan konsantre üretim proseslerinde birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Zenginleştirme işlemlerinde seçilecek olan yöntemlere karar verilirken en temel unsurlar NTE mineral tipi, tane serbestleşme boyutu ve gang mineralleridir. NTE'ler oksit, fosfat, silikat, karbonat gibi farklı formlarda cevherleşmekte ve her bir tür farklı tip yataklarda oluşmaktadır. Bu yataklarda oluşan NTE minerali aynı olsa bile cevherleşme çok farklı olmakta, yan kayaçlar ve tane serbestleşmesi çeşitlilik göstermektedir. Dolayısı ile keşfedilen ve işletilen her bir saha için uygulanacak yöntem ve proses akım şeması farklılık göstermektedir. Örneğin; Karbonatit sahası olan Bayan Obo ve Mountain Pass'te temel mineral bastnazit iken Bear Lodge sahasında ankilit NTE mineralidir. Bir başka karbonatit sahası Songwe Hill'de NTE sinçesit ve

apatit ile birlikte bulunmaktadır (Goodenough et al., 2017).

Zenginleştirme işlemlerinde özgül ağırlık farkından faydalanarak ayırma, elektrostatik ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleri kullanılabilir (Jordan vd., 2013). Bu makale kapsamında ticari olarak üretimi yapılan birincil (bastnazit, monazit, ksenotim) ve ikincil (ödalit, loparit, piroklor, ankisit, fergusonit, egrin) NTE minerallerinin fiziksel ve fizikokimyasal zenginleştirme prosesleri güncel bir literatür derlemesi olarak sunulmaktadır.

## BİRİNCİL NTE MİNERALLERİNDEN KONSANTRE ÜRETİMİ

### Bastnazit

Bastnazit, bir florokarbonat mineralidir ve nadir toprak oksit içeriği yaklaşık %70'dir. Bunun ortalama %97'si Ce, La, Pr ve Nd'dir. Bastnazit genellikle karbonatlı silikat kayaçlarında izlenir. Bastnazit daha çok kalsit, barit, florit veya demir mineralleriyle bileşik halinde bulunmaktadır. Hem bastnazitin hem de yan kayacın kimyasal bileşimleri uygulanacak zenginleştirme yöntemini belirlemektedir. Bastnazitin zenginleştirilmesinde en çok tercih edilen yöntem ise flotasyondur (Yıldız, 2016; Jordens vd., 2013).

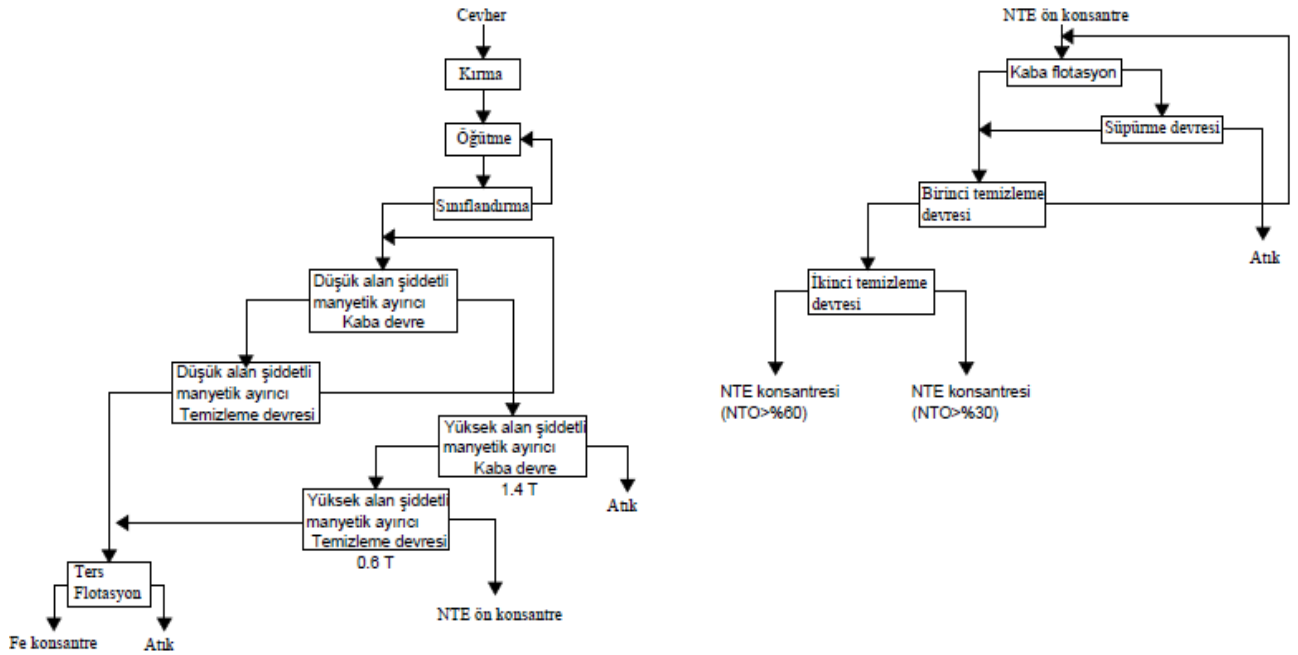
Türkiye'de Eskişehir- Beylikova Bölgesi'nde kompleks yapıda, 1 milyon tonluk, ortalama %3.42 NTO içerikli bir rezerv olup, NTE, barit, florit ve toryumla beraber bulunmaktadır. Bastnazit, bu bölgenin ana nadir toprak mineralidir. Özbayoğlu ve Atalay (2000), yaptıkları çalışmada bu bölgeden aldıkları cevheri kullanmışlardır. 1.65 mm altına kırılmış cevhere mekanik dağıtma uygulanmış, dağıtmayı takiben siklon ile ayırma yapılmış ve üst akımından %28 NTO içerikli ön konsantre niteliğinde bir şlam %72.6 verimle ayrılmıştır. Elde edilen ön konsantre, içeriği yükseltmek amacıyla Mozley multi-gravite ayırıcısına (MGS) verilmiştir. Bu zenginleştirme işlemi sonucunda bastnazit ön konsantresi %35.5 NTO içeriği ve %48 verimle üretilmiştir. Ön konsantrenin kimyasal içeriklerine bakıldığında %13.75 Ce, %11.81 La, %2.30 Nd, %1 Pr içermektedir. Ön konsantreye asit kavurması ve su liçi uygulamasıyla, %73-80 arası verimle NTE kazanımı gerçekleşmiştir.

%6 tenörlü 48 milyon ton rezervle dünyanın en büyük rezervi olarak bilinen Bayan Obo, hidrotermal kaynaklı 71 element ve 170 mineralden oluşan

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.897898

kompleks bir polimetallik yataktır ve NTE, Nd ve Fe üretimi yapılmaktadır. 1927’de Fe madeni olarak keşfedilmiş, 1990’larda NTE üretimine başlanmıştır. Yatak yüksek tenörlü olmasına rağmen, nadir toprak elementleri yalnızca demir cevheri madenciliği ve zenginleştirme işlemlerinin yan ürünü olarak kazanılmaktadır. NTE’lerin %90’ı serbest olarak florit ve Fe mineralleri içerisinde yer almaktadır. 15 farklı NTE minerali bulunmasına karşın baskın olanlar basnazit ve monazittir. Bununla birlikte birçok oksitli Nd minerali bulunmaktadır. Başlıca gang mineralleri ise kuvars, apatit, dolomit ve florittir. Bu yatakta bulunan NTE minerallerinin çoğu ince tanelidir ve serbestleşme boyutu 74 ile 10 mikron arasında değişmektedir. Bundan dolayı NTE kazanımı oldukça zorlaşmaktadır (Faris vd., 2017; Li & Yang, 2014). 1950’lerden 1990’a kadar 20’ye yakın proses denenmiştir. 1990’da Changsha Metalurjik araştırma enstitüsü tarafından bugün kullanılan proses akım şeması geliştirilmiştir. 74

mikron altına öğütülen numune de, öncelikle düşük alan şiddetli manyetik ayırıcı (D.A.Ş.M.A.) ile manyetit zenginleştirilir. Artık numune yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı (Y.A.Ş.M.A.), manyetik alan şiddeti:1.4 T, ile zenginleştirilerek hematit ve NTE minerallerinin büyük çoğunluğu konsantrde kazanılır. Bir kademe daha yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ile (manyetik alan şiddeti:0.6 T) temizleme kademesi uygulanır. Temizleme kademesinde hematit konsantrde alınırken NTE mineralleri artıktta kalmaktadır. Artıktta konsantrde olan NTE mineralleri zenginleştirilmek üzere flotasyon işlemine tabii tutulur. Düşük ve yüksek alan şiddetli Manyetik ayırıcıda zenginleştirme ile elde edilen konsantrde birleştirilerek Fe içeriğindeki safsızlıkların temizlenmesine yönelik ters flotasyon uygulanarak nihai Fe konsantrde elde edilir (Li ve Yang, 2014). Bayan Obo’nun basitleştirilmiş akım şeması Şekil 3’de verilmektedir.



Şekil 3. Bayan Obo basitleştirilmiş proses akım şeması (Li ve Yang, 2014)

NTE flotasyonunda 1970’den 1990’a kadar birçok reaktif denenmiştir. İlk olarak yağ asidi türevi olan oleik asit kullanılırken, daha sonra C<sub>5,9</sub> hidroksamik asit kullanılmıştır. 1980’lerde naptelik asitten üretilen cyclic alkil hidroksamat kullanılmaya başlanmış ve %50-60 NTO konsantrde elde edilmiştir. İlerleyen yıllarda cyclic alkil ve alkil

hidroksamatların seçiciliğinin düşük olması nedeniyle aromatik hidroksamik asit olan H<sub>205</sub> olarak adlandırılan reaktif geliştirilmiştir. Bulunan bu yeni reaktifle birlikte aktivatör olarak kullanılan NaF’e bile gerek duyulmamıştır. 1990’lardan sonra H<sub>205</sub>’den üretilen “No.8 flotasyon yağı” adı ile çift yönlü hidroksamik asit grubuna sahip reaktif geliştirilmiştir



Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.897898

olup flotasyon devresinde kullanılmaktadır (Li ve Yang, 2014).

Dünyadaki ikinci en büyük NTE yatağı, Kaliforniya'da bulunan ve MolyCorp tarafından işletilen Mountain Pass madenidir. 1960'larda işletilmeye başlayan yatağın NTO tenörü %6-12 arasındadır. İşletmenin yıllık kapasitesinin 15.000 ton olduğu bilinmektedir. Bu yatak, seryum grubu NTE'ler bakımından zengindir ve ağırlıklı olarak bastnazit ve monazit bulunmaktadır. Gang mineralleri arasında barit, kalsit, silikat, apatit, dolomit sayılmaktadır. Tesiste kullanılan zenginleştirme yöntemi flotasyondur (Yang vd., 2015; Yıldız, 2016; Abaka-Wood vd., 2016). Bastnazit cevheri, flotasyona girmeden önce %80'i 45 µm altında olacak şekilde öğütülür. Flotasyon devresine giren pülp, dört aşamalı kondüsyonlanmadan geçer ve bu aşamalarda sıcaklık 82 °C'de tutulmaktadır. İlk aşamada pH ayarlayıcı olarak kullanılan soda külü aynı zamanda gang minerallerini (barit, kalsit) bastırıcı etki gösterir. İkinci aşamada herhangi bir kimyasal eklemesi yapılmamaktadır. pH ve bastırıcı etkisinin tamamlanması beklenmektedir. Üçüncü aşamada gang minerallerini bastırmak amacıyla lignin sülfonat eklenmektedir. Dördüncü ve son aşamada ise toplayıcı olarak yağ asidi ilavesi yapılmaktadır. Kondüsyonlanma sonrası pülpün, pülpde katı oranı %40'tır ve üç aşamalı kaba flotasyon devresine verilmektedir. Kaba konsantre, dört aşamalı temizleme devresine gönderilmekte ve elde edilen konsantre %60-70 arasında NTO içeriğinde, %60-70 verimle elde edilmektedir (Anderson vd., 2016).

### Monazit

Monazit, NTE üretiminin en çok yapıldığı ikinci kaynak olup genellikle sahil kumlarından zenginleştirilmektedir. Ayrıca granitler ve metamorfik kayalara bağlı minerallerde de oluşabilmektedir. Avustralya, Brezilya, Çin, Hindistan, Malezya, Güney Afrika, Sri Lanka, Tayland ve Amerika'da monazite rezervleri mevcuttur (Wall, 2014).

Karbonatit tip yataklarda baskın mineral genellikle bastnazit ve florakarbonatlı yapılar olmakla birlikte ikincil baskın NTE minerali monazittir. Dünyadaki iki büyük örneği Bayan Obo ve Mountain Pass'dir. Ülkemizde bulunan

Kızılcaören cevheri bu yatak tipine bir örnektir. Monazitin baskın bulunduğu bir diğer yatak tipi ise oksidasyon-sedimentasyon yatağıdır. Mount Weld ve Araxa bu yatak tipinin örneklerindedir (Chen vd., 2017). Sahil kumlarında bulunan monazitlerde karbonatit tip yataklara oranla daha yüksek Th ve U içeriği tespit edilmiştir (Dushyantha vd., 2020).

Monazit, genellikle rutil, ilmenit ve zirkon ile birarada sahil kumlarında yer alır. Mineral %10-40 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %4-12 ThO<sub>2</sub>, %20-30 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve yüksek miktarda Nd, Pr ve Sm içermektedir (Gupta ve Krishnamurthy, 2005).

Mount Weld yatağı, 2011 yılında işletmeye alınmıştır. Yaklaşık 2 milyon ton rezervi olan yataktan yıllık 26.5 ton NTO konsantresi elde edilmektedir (Lynas Rare Earth, t.y.). Monazitin büyük çoğunluğu ince boyutta (25 mikron altı) serbestleşebilen kompleks bir cevherdir. Monazit ile birlikte bulunan gang mineraller, demir oksitler, fosfatlar ve killerdir. Flotasyon ile zenginleştirilmenin uygulandığı bu proseste, flotasyon öncesinde şlam atılmakta olup, şlam boyutu NTE kaybı açısından önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalarla 4 mikron altı şlamda NTE kaybı minimum olarak elde edilmiştir. Cevherin %80'i 65 mikron altına öğütüldükten ve şlamı uzaklaştırıldıktan sonra temizleme ve süpürme kademelerinin uygulandığı flotasyon zenginleştirilmesiyle nihai konsantre %58.5 içerik ve %77.5 verim ile elde edilmektedir. Köpürtücü olarak hidrokarbon yağı ile modifiye edilen yağ asidi ve monaziti canlandırmada Na<sub>2</sub>S kullanılmaktadır. (Bulatovic, 2010).

Plaser yataklarda, monazitle birlikte bulunan başlıca mineraller ilmenit, zirkon, rutil ve kuvarstır. Manavalakurichi, Pulmoddai yatağı, Orissa ve Chavara ile Hindistandaki Aluva'da monazit bulunmaktadır (Gupta ve Krishnamurthy, 2005). Ayrıca Malezya, Güney Afrika, Hindistan'daki Kerala, Andhra Pradesh, Tamil Nadu ve Odisha yatakları da sahil kumlarındaki monazit yataklarına örnektir. Çin, Malezya ve Hindistan monazit üretiminde etkinliği ile bilinirken bu ülkeler dışında Brezilya ve Rusya da monazit üretimine giriş yapmış durumdadır (Balaram, 2019)

Sahil kumlarındaki zenginleştirme işlemi temel olarak gravite ile ayırma, manyetik ayırma ve elektrostatik ayırma işlemlerini kapsamaktadır. Bu



Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.897898

yöntemler, minerolojiye ve serbestleşme tane boyutuna bağlı olarak farklı kombinasyonlarla uygulanabilmektedir. Öncelikle gravite ayırma ile kuvars gibi yoğunluğu düşük mineraller ağır minerallerden ayrılmaktadır. Bu ayırma işlemlerinde sarsıntılı masa, spiral ile daha ince boyutta serbestleşen mineraller için knelson, falcon gibi santrifüjlü gravite ayırıcıları kullanılmaktadır. Gravite ayırmasında ilmenit, rutil, zirkon ve monazit ağır fraksiyonda yoğunlaşmaktadır. Elektrostatik iletkenliği olan ilmenit ve rutil ile yalıtkan olan monazit ve zirkon birbirinden ayrılmaktadır. Monazit paramanyetik bir mineral olup diamanyetik olan zirkondan yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı yardımı ile ayrılabilir. (Jordans vd., 2013 ; Kumari, vd. 2015; Terzi, 2017).

Mısır sahil kumlarında %30 oranda ağır mineraller (monazit, rutil, zirkon, ilmenit) mevcuttur. Moustafa ve Abdelfattah (2010) tarafından yapılmış olan çalışmada gravite ayırması ile kuvars uzaklaştırıldıktan sonra, manyetik ayırma ve elektrostatik ayırma yöntemlerini içeren çok kademeli proses akım şeması ile ağır mineraller seçimli olarak elde edilmiştir (Moustafa ve Abdelfattah, 2010).

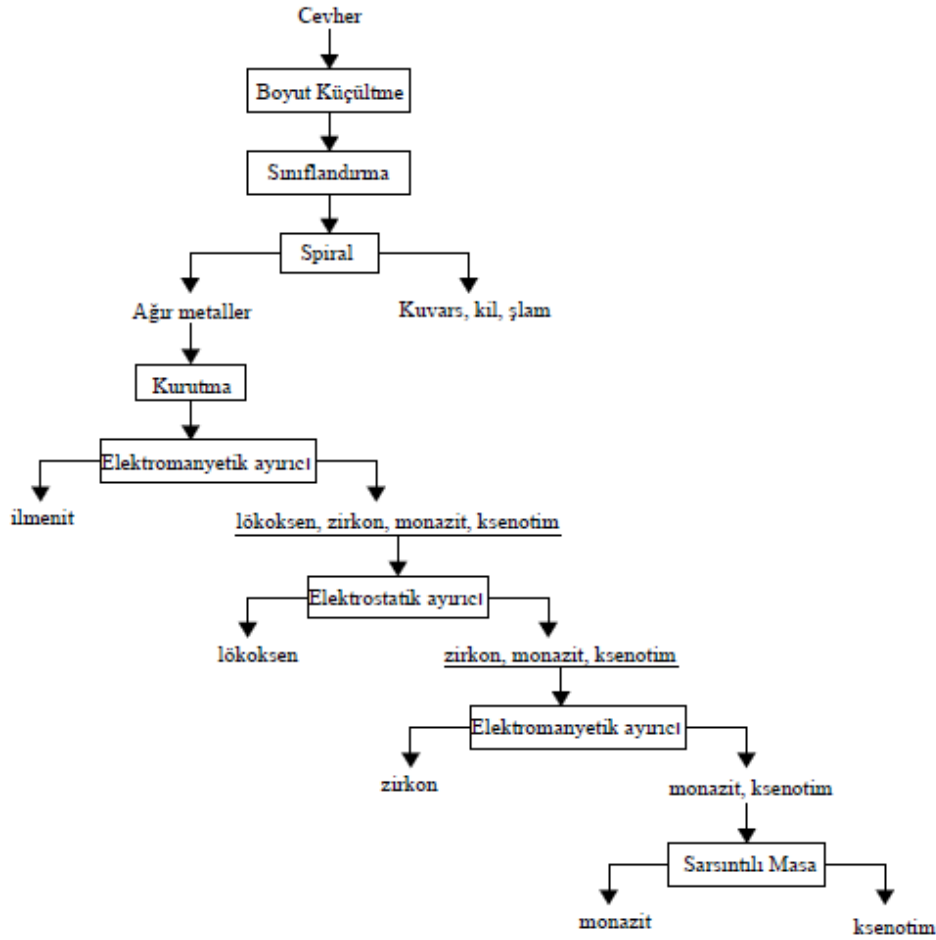
### **Ksenotim**

Ksenotim esas olarak %54-65 NTO içeren bir itriyum fosfat (YPO<sub>4</sub>) mineralidir. Ağır olarak ANTE (Y), toryum ve uranyum içerir. Genellikle ağır mineral kumların, pegmatitin ve magmatik kayaların bir bileşenidir. Ksenotim, monazite benzer bir oluşum sürecinden geçmiştir ve plaser yataklarda monazitle beraber bulunur. Bu tür yataklardaki ksenotim içeriği, monazitin yaklaşık %0.5-5'i kadar olmaktadır. Malezya'daki plaser kasiterit yataklarında, Avustralya ağır mineral kumlarının bazılarında,

Brezilya'daki alüvyon kalay madenlerinde ksenotim bulunduğu bilinmektedir. NTE taşıyan kayaçların erozyon süreci, monazit, ksenotim, ilmenit ve rutil gibi ağır mineralleri birarada yoğunlaştırmıştır (Gupta ve Krishnamurthy, 2005; Dushyantha vd., 2020). Rutil ve ilmenit dışında plaser ve sahil kumlarında manyetit, zirkon ve kasiterit de bulunmaktadır. Monazit ile ksenotim diğer minerallerin kazanılmasında yan ürün olarak elde edilmektedir. Monazit ve ksenotim mineralleri, yüksek özgül ağırlık ve kimyasal olarak tepkimeye girmemeleri ile ayırt edilebilmektedir. Elektrostatik ayırma sırasında ilmenit ve rutil iletken özellik göstermektedir. Manyetik özelliklerine göre sıralandığında en yüksek manyetik duyarlılığı ilmenit gösterirken diğer mineraller garnet, ksenotim, monazit şeklinde devam eder. Ksenotim, monazite göre çok daha yüksek manyetik özellik gösterdiğinden, manyetik ayırma sırasında ilmenit ile beraber alınır. Daha sonra ksenotim ve ilmeniti ayırmak için ise elektrostatik yöntem tercih edilmektedir (Yıldız, 2016; Gupta ve Krishnamurthy, 2005). Şekil 4'de sahil kumlarından monazit ve ksenotim eldesine yönelik oluşturulan proses akım şeması verilmektedir.

Çin'deki rutil cevheri numunesi üzerinde ön zenginleştirme uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda ksenotim ön konsantresi elde edilerek deneylerde kullanılmıştır. Zhang (2016), yaptığı çalışmada, birçok kollektör denemesine karşın, en verimli olan kollektör oktano hidroksamik asit olmuştur. Ksenotimin diğer gang minerallerinden ayrılabilmesi için uygun pH 9'dur. Bastırıcı olarak sodyum silikat ve amonyum lignosülfatın, oktano hidroksamik asit ile, 80 °C'de verimli çalıştığını gözlemlenmiştir. Ancak bu bastırıcıların ilmenitin bastırılması üzerinde etkisi olmamıştır. Bu iki bastırıcının da, oda sıcaklığında ve sodyum oleat varlığında etkili olduğunu belirtmiştir.

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.897898



Şekil 4. Sahil kumlarından monazit ve ksenotim kazanımı (Yıldız,2016)

## İKİNCİL NTE MİNERALLERİNDEN KONSANTRE ÜRETİMİ

Ülkemizde Eskişehir- Beylikova haricinde, Malatya Kuluncak Bölgesinde silikatlı NTE cevheri olan %24 tenörlü 1000 ton Britolit cevherleşmesi ön görülmektedir (MTA, 2017). Bununla birlikte Isparta civarındaki bir sahada NTE minerali olarak ortalama 725 ppm içerikli Allanit, Çevkinit ve Sfen bulunduğu tespit edilmiştir. NTE'lere ek olarak manyetit, zirkon, titanyum, skandiyum, niobyum, uranyum ve toryum diğer potansiyel yan ürünlerdir (Terzi, 2017). Allanit flotasyonu ile ilgili detaylı yüzey kimyası ve mikro flotasyon çalışmaları ile literatüre katkıda bulunulmuştur (Kurşun vd., 2019)

Amerika'daki Bear Lodge Projesinde cevher ortalama %4.5 tenörlü Anklisit (NTE minerali) ve yan kayaç olarak kalsit, demir oksitler ve strontiyanit

minerallerinden oluşmaktadır. Nihai zenginleştirme yöntemi olarak flotasyon uygulanan proses akım şemasında flotasyon verimini arttırmak için kaba zenginleştirme olarak manyetik ayırma uygulanmıştır. Uygulanan manyetik ayırma ile demir oksitler ayrılmıştır. Nihai konsantre %11.2 NTE oksit ve % 61.2 verimle zenginleştirilmiştir (Hao ve Corby, 2017).

İsveç sınırında bulunan Norra Karr yatağında bilinen ticari minerallerden farklı olarak Ödalit grup minerali işletilmektedir. Ödalit, Y ve diğer NTE kaynağı potansiyel bir kaynak olarak bilinmekle birlikte düşük U ve Th içeriği avantaj sağlamaktadır. Nefelinli siyenit yapısında yer alan Ödalit grubu ile birlikte zirkon da yapıda zengin içeriklerde bulunmaktadır. Norra Karr ile ilgili Almanya Aachen Üniversitesi tarafından yürütülen çalışmada ön

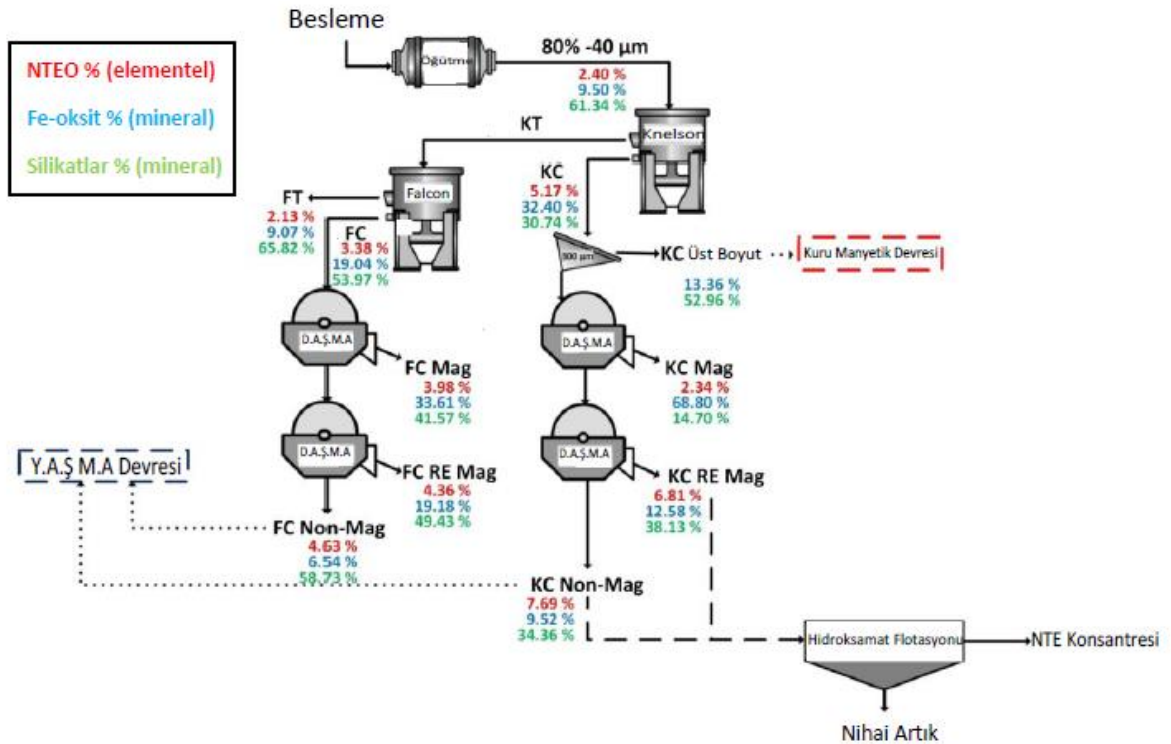
Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.897898

zenginleştirme olarak manyetik ayırma denenmiştir. Yüksek alan şiddetli kuru ve yaş manyetik ayırıcıları kullanılarak gang minerallerinin tek adımda ödalitden ayrılması amaçlanmıştır. Ancak gang minerali olan egrin ve ödalit'in manyetik duyarlılıkları birbirlerine çok yakın olduğu için yüksek verimli bir ayırım sağlanamamıştır. Bu çalışmada, manyetik ayırma ile bir ön konsantrenin alınması sonrasında flotasyon ile minerallerin birbirlerinden verimli bir şekilde ayrıldığı sonucuna ulaşılmıştır (Vaccarezza ve Anderson, 2018)

Rusya- Kola Peninsul'da bulunan Lovozero yatağında NTE minerali olarak esas mineral loparit tespit edilmiş ve üretimi yapılmaktadır. 1934 yılında keşfedilen yatak 1951 yılında işletilmeye başlanmıştır. %95 içerikli Loparit konsantresi gravite ve elektrostatik ayırma yöntemleri ile elde edilirken yan ürün olarak %96-98 argirine, %20.7 nefelin ve %31.7 feldspat konsantresi üretilmiştir. Bununla birlikte yapıda bulunan Ödalit minerali ile ilgili de çalışmalar yürütülmüştür (Hedrick vd., 1997).

Uygulanan flotasyon deneylerinde Na-oleat ve oleik asit toplayıcı olarak kullanılmıştır. %13.5 ZrO<sub>2</sub> ve %2.5 NTE bulunduran yatakta, yağ asitleri ile ters flotasyon uygulanarak egrin minerali yüzdürülmüştür (Vaccarezza ve Anderson, 2018).

Kanada- Nechalacho yatağından alınan örnek üzerinde yapılan çalışmada, Jordan ve ekibi flotasyon öncesi ön konsantre elde etmek için numuneyi 40 mikron altına öğüttükten sonra kademeli santrifüjlü ayırıcı kullanmıştır. Elde edilen konsantreler düşük alan şiddetli manyetik ayırıcı ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıda, manyetik ve manyetik olmayan ürünler elde edilmiştir. Elde edilen ürünlere karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilerek ürünlerdeki mineraller tespit edilmiştir. XRD sonuçlarına göre NTE minerali olarak allanit ve basnazit pik vermiştir. Şekil 5'de yapılan deneylerin derlendiği proses akım şemasına ve NTO, demiroksitler ve silikat içeriklerine yer verilmektedir (Jordans vd., 2016).



Şekil 5. Kanada-Nechalacho yatağından alınan örnek üzerine geliştirilen akım şeması (Jordans vd., 2016)

Nb yataklarında oluşum gösteren Piroklor [(Na, Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH, F)], Nb rezervlerinin %95'inde bulunmaktadır. Dünyadaki en büyük Nb madenleri

Brezilya (Araxa ve Catalao) ve Kanada'da (Saint-Honoré) bulunmaktadır. Bu yataklarda yapılan zenginleştirme çalışmalarında Nb, katyonik

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.897898

toplayıcılarla kademeli olarak flotasyon ile zenginleştirilmektedir. Katyonik kollektörün aynı zamanda metal kayıplarına da yol açması sebebiyle ön zenginleştirme olarak birçok adım gerçekleştirilmiştir. Manyetik ayırma, şlam giderimi, ters karbonat flotasyonu, manyetik ayırma ve piroklor flotasyonu gibi denemeler mevcuttur. Niobec

madeninde katyonik kollektörle kazanımda piroklorun %15'inin kaybedildiği bildirilmiştir. Pirokloru yüzdürmek için hidroksamik asit ve sodyum oleat alternatifleri denenilen bir çalışmada hidroksamik asitin ince boyutlarda daha yüksek verim sağladığı sonucuna varılmıştır (Liu vd., 2019)

## GENEL DEĞERLENDİRME

Sahip olduğu birçok karakteristik özellikleri ile NTE, savunma sanayii ve yüksek teknoloji gerektiren malzemeler gibi stratejik alanlarda kullanım alanı bulmaktadır. Rezerv dağılımı ve üretim durumu göz önünde bulundurulduğunda Çin'in tekel konumunda olduğu ve ihracata yönelik kısıtlamalar getirdiği bilinmektedir. Dünyadaki üretimin yaklaşık %90'ı bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinden sağlanmaktadır. Avrupa gibi NTE kaynakları kısıtlı olan ve yüksek teknoloji üreten ülkeler bu sorunu çözmek için ikincil NTE mineralleri ve e-atık, maden artıkları, uçucu küller gibi artıklardan kazanıma yönelmişlerdir.

NTE konsantre üretiminde yan kayaçlar, tane serbestleşme boyutu ve mineral özelliklerinin farklılık göstermesi sebebiyle aynı yatak türlerinde bile zenginleştirme yöntemleri ve proses akım şemaları çeşitlilik gösterebilmektedir.

Son zamanlarda, Ülkemizde de NTE'lerin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar oldukça yoğunlaşmış durumdadır. Gerek kurumlar ve gerekse de araştırma grupları bu konu üzerinde yoğun araştırmaları sürdürmektedir.

Bu kapsamda; Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) 28 Mart 2020 tarihli ve 31082 sayılı resmi gazetede yayımlanan Cumhurbaşkanlığı Kararnamesi ile enerji, maden, iyonlaştırıcı radyasyon, parçacık hızlandırıcıları ve nükleer teknoloji alanında hizmet etmek, Türkiye'nin rekabet gücünü artırmak ve sürekli kılmak, inovasyon ihtiyacını karşılamak, yeni ürünlerin üretimini ve var olanların geliştirilmesini sağlamak, araştırmacılara bilimsel ortam temin etmek, kamu ve özel hukuk kişileriyle iş birliği içinde bilimsel araştırmalar yapmak, yaptırmak, bu araştırmaları koordine etmek, teşvik etmek, araştırma ve geliştirme faaliyetlerine katkı sağlamak, bilimsel, teknik ve idari çalışmaları yapmak, yaptırmak, düzenlemek, desteklemek, iş birlikleri kurmak ve koordine etmek amacıyla kurulmuştur.

Bu derleme çalışması kapsamında güncel kaynaklardan bir literatür taraması yapılmış, Dünya'daki birincil ve ikincil NTE minerallerinden örnekler sunularak prosesler incelenmiştir. Özellikle kaynak arayışında olan ülkelerin şu an ticari avantajı daha düşük olan ikincil minerallerden NTE kazanımları ile ilgili yaptıkları çalışmalar gelecekte kaynakların azalması ile birlikte daha da önem kazanacaktır.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar/ Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

## ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar/Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Abaka-Wood, G., Addai-Mensah, J. ve Skinner, W. (2016). Review of flotation and physical separation of rare earth element minerals. 4<sup>th</sup> UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference, pp. 55-62, Tarkwa.
- Anderson, C. D., Taylor, P. R. ve Anderson, C. G. (2016). Rare earth flotation fundamentals: A review. IMPC 2016: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings, pp. 1-15, Quebec. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geoscience Frontiers*, 10, 1285-1303.
- Bulatovic, S. M. (2010). Flotation of REO Minerals. *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*, 151-173. doi:10.1016/b978-0-444-53082-0.00024-x
- Campbell, G. A. (2014). Rare earth metals: A strategic concern. *Miner Econ*, 27, 21-31. doi:10.1007/s13563-014-0043-y
- Chen, W., Honghui, H., Bai, T. ve Jiang, S. (2017). Geochemistry of monazite within carbonatite related REE deposits, *Resources*.

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.897898

- Costis, S., Mueller, K. K., Coudert, L., Neculita, C. M., Reynier, N. ve Blais, J.-F. (2021). Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and cases studies, *Journal of Geochemical Exploration*.
- Dostal, J. (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*.
- Dushyanthaa, N., Batapolaa, N., Ilankoonb, I., Rohithaa, S., Premasiria, R., Abeyasinghea, B. ve Dissanayakea, K. (2020). The story of rare earth elements (Rees): Occurrences, global Distribution, genesis, geology, mineralogy and global production, *Ore Geology Reviews*, 122, 1-17.
- Faris, N., Ram, R., Tardio, J., Bhargava, S., McMaster, S. ve Pownceby, M. I. (2017). Application of ferrous pyrometallurgy to the beneficiation of rare earth bearing iron ores – A review. *Minerals Engineering*, 110, 20-30.
- Goodenough, K. M., Wall, F. ve Merriman, D. (2018). The rare earth elements: Demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Natural Resources Research*, 27, 201-216.
- Gupta, C. K. ve Krishnamurthy, N. (2005). *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press.
- Hao, C. ve Corby, A. G. (2017). Alternative flowsheet for rare earth beneficiation of bear lodge ore. *Minerals Engineering*, 110, 166-178. doi:10.1016/j.mineng.2017.04.016
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S. ve Vernon, C. (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 614-635. doi:10.3390/resources3040614
- Hedrick, J. B., Sinha, S. P. ve Kosynkin, V. D. (1997). Loparite, A rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca)(Ti, Nb, Ta, Fe )O<sub>3</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, 250, 467–470.
- Jordens, A., Cheng, Y. P. ve Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 4, 97-114.
- Jordens, A., Christopher M., Grammatikopoulos, T., Hart, B. ve Waters, K. E. (2016). Beneficiation of the nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid. *Minerals Engineering*, 99, 158-169.
- Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W. ve Lee, J.-Y. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*.
- Kumari, A., Panda, R., Jha, M. K., Kumar, J. R. ve Lee, J. Y. (2015). Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Engineering*, 79, 102-115.
- Kurşun, İ., Terzi, M. ve Özdemir, O. (2019). Determination of surface chemistry and flotation properties of rare earth mineral: Allanite. *Minerals Engineering*, 132, 113-120.
- Li, L. Z. ve Yang, X. (2014). China's rare earth ore deposits and beneficiation. ERES 2014: 1st European Rare Earth Resources Conference, pp: 26-36, Milos.
- Liu, M., Li, H., Jiang, T. ve Liu, Q. (2019). Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. *Minerals Engineering*, 132, 191-201.
- Lynas Rare Earth. (t.y.). Retrieved from <https://lynasrareearths.com/about-us/locations/mt-weld-western-australia/>
- Mancheri, N. A. (2015). World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. *Resources Policy*, 46, 262-271. doi:10.1016/j.resourpol.2015.10.009
- Moustafa, M. I. ve Abdelfattah, N. A. (2010). Physical and chemical beneficiation of the Egyptian beach monazit. *Resource Geology*, 60, 288–299.
- Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S. ve Merz, C. (2011). *Study on rare earths and their recycling*. Darmstadt: Öko-Institut e.V.
- Suli, L. M., Ibrahim, W. H., Aziz, B. A., Deraman, M. R. ve Ismail, N. A. (2017). A review of rare earth mineral processing technology, *Chemical Engineering Research Bulletin*, 19, 20-35. Erişim adresi: <https://doi.org/10.3329/cerb.v19i0.33773>
- Terzi, M. (2017). Isparta Yöresi nadir toprak elementlerinin kazanımı için yeni proseslerin geliştirilmesi (Doktora Tezi). Yöktez Erişim No: 483710, İstanbul: İstanbul Üniversitesi.
- U.S. Geological Survey, 2021. Mineral Commodity Summaries 2021. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- Vaccarella, V. ve Anderson, C. (2018). Beneficiation and leaching study of Norra Kärr ödalit mineral. In H. K. al., Rare Metal Technology, The Minerals, Metals & Materials Society.
- Wall, F. (2014). 13. Rare earth elements. Gunn, G. (Der). *Critical metals handbook*, pp. 312-340.
- Yang, X., Satur, J. V., Sanematsu, K., Laukkanen, J. ve Saastamoinen, T. (2015). Beneficiation studies of a complex REE ore. *Minerals Engineering*, 71, 55-64.
- Yıldız, N. (2016). Nadir toprak elementleri. Ankara.
- Zhang, Y. (2016). Froth flotation of xenotime. (YL Tezi). Colorado School of Mines, Arthur Lakes Library. Erişim adresi: <http://hdl.handle.net/11124/170057>
- Zhang, W., Noble, A., Yang, X. ve Honaker, R. (2020). A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials. *Minerals*. doi:10.3390/min10050451




## Hidrometalurjik Yöntemlerle Nadir Toprak Elementlerinin Kazanılması

Mehmet Kayra Tanaydın<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal Prosesler Bölümü, Tunceli, Türkiye

<sup>2</sup>Munzur Üniversitesi, Nadir Toprak Elementleri Araştırma ve Uygulama Merkezi, Tunceli, Türkiye

mtanaydin@munzur.edu.tr 

Makale gönderme tarihi: 03.04.2021, Makale kabul tarihi: 24.06.2021

### Öz

Dünya’da nadir toprak elementlerine olan talep hızla artmakta, buna karşın Çin hükümetinin dayattığı ihracat kotaları ve yasadışı madencilik operasyonları nedeniyle bu elementlerin arz miktarları azalmaktadır. Birçok ülke önlemler olarak gelecekteki ihtiyaçlarını karşılamak için nadir toprak elementlerini birincil ve ikincil kaynaklardan kazanmaya yönelik çalışmalarını hızlandırmıştır. Nadir toprak elementleri, hem günlük yaşamımızda kullandığımız yüksek teknoloji ürünlerinin tasarlanması ve geliştirilmesi hem de modern endüstrinin ilerlemesi için gerekli olan en önemli bileşenlerdir. Hayatımızın vazgeçilmez malzemeleri haline gelen bu elementler doğada genellikle saf halde değil, cevherlerde kompleks yapıda bulunurlar. Nadir toprak elementleri 250’ye yakın bilinen minerale sahiptir ancak bunlardan bastnazit, monazit ve ksenotim gibi cevherler ticari olarak işletilmektedir. Bastnazit, monazit ve ksenotim konsantreleri elde etmek için genellikle flotasyon, gravite, elektrostatik veya manyetik ayırma işlemleri ile fiziksel olarak zenginleştirilirler. Uygulanabilir ve çevre dostu prosesler geliştirmek için, nadir toprak elementlerinin liç çözeltilerinden (klorür, nitrat, sülfat, tiyosiyanat, vb. ortamlarda) ekstraksiyonu, çözültü ortamına bağlı olarak farklı katyonik, anyonik ve nötr ekstraktantların kullanılmasına yönelik çalışmalar yürütülmektedir. Nadir toprak elementlerinin ticari ekstraksiyonu D<sub>2</sub>EHPA, Cyanex 272, PC-88A, Versatic 10, TBP, Aliquat 336 vb. farklı ekstraktantlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu makalede, nadir toprak elementlerinin birincil kaynaklardan kazanılması için kullanılan hidrometalurjik yöntemler incelenmiştir. Bu yöntemler, asitler ve alkaliler ile liç ve ardından solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi veya çöktürme ve indirgenme gibi proseslerden oluşan hidrometalurjik yöntemlerdir. Hidrometalurjik proseslerin uygulanmasıyla çeşitli şartlar altında nadir toprak elementlerinin kazanımı için yararlı olabilecek prosesler değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrometalurji, liç, solvent ekstraksiyonu, nadir toprak elementleri

## Recovery of Rare Earth Elements by Hydrometallurgical Methods

### Abstract

The demand for rare earth elements in the world is increasing rapidly, but the supply amounts of these elements are decreasing due to export quotas imposed by the Chinese government and illegal mining operations. Many countries have accelerated their efforts to obtain rare earth elements from primary and secondary sources in order to meet their future needs by taking measures. Rare earth elements are the most important components necessary both for the design and development of high-tech products that we use in our daily lives and for the advancement of modern industry. These elements, which have become indispensable materials of our lives, are generally not found in pure form in nature, but in complex structures in ores. Rare earth elements have close to 250 known minerals, but ores such as bastnasite, monazite and xenotime are commercially exploited. It is usually physically enriched by flotation, gravity, electrostatic or magnetic separation processes to obtain bastnasite, monazite and xenotime concentrates. In order to develop viable and environmentally friendly processes, studies are carried out for the extraction of rare earth elements from leaching solutions (chloride, nitrate, sulfate, thiocyanate, etc.) and the use of different cationic, anionic and neutral extractants depending on the solution medium. Commercial extraction of rare earth elements D<sub>2</sub>EHPA, Cyanex 272, PC-88A, Versatic 10, TBP, Aliquat 336 etc. carried out using different extractants. In this work, hydrometallurgical methods used for the recovery of rare earth elements from primary sources are examined. These methods are hydrometallurgical methods consisting of leaching with acids and alkalis followed by processes such as solvent extraction, ion exchange or precipitation and reduction. With the application of hydrometallurgical processes, processes that may be beneficial for the recovery of rare earth elements under various conditions have been evaluated.



**Keywords:** Hydrometallurgy, leaching, solvent extraction, rare earth elements

## GİRİŞ

Özgün fiziksel, kimyasal özellikleri ve uygulamaları nedeniyle son yıllarda nadir toprak elementlerine (NTE'lerine) olan talepte artış gözlenmiştir. Günümüzde Çin toplam NTE'lerinin %80'ninden fazlasını üreten dünyanın en büyük tedarikçisi haline gelmiştir (Mancheri ve ark., 2019). NTE'leri ilave edilen ürünlerin kararlı, yüksek sıcaklığa, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olmalarını sağlamaktadır (Voncken, 2016b). NTE'leri elektrokimyasal, optik, manyetik, nükleer, alaşım, lüminesans, katalitik vs. proseslerinde kullanılmalarından dolayı giderek daha önemli kaynaklar haline gelmektedir. Elektrikli araçlar, yeşil enerji üretimi, elektronik cihazlar ve yüksek performanslı uçaklar gibi birçok son teknoloji ürünlerin bileşenlerinde veya ekipmanlarda kullanılmalarından dolayı NTE'leri son derece önemlidir (Jowitt ve ark., 2018).

NTE'lerinin yerine konabilecek ikame malzemeler henüz bulunmamaktadır. Kullanıldığı ürünlerin ana hammaddesi olmayıp genellikle belirli oranlarda katkı maddesi olarak ilave edilmekte ve bu malzemelerin üstün özellikler kazanmasını sağlamaktadır (Lucas ve ark., 2014; Voncken, 2016b). NTE'leri benzer kimyasal özelliklerinden dolayı ayırma ve saflaştırma zorluklarına sahiptir. NTE'lerin sahip olduğu bu benzer özelliklerinden dolayı; yumuşak, dövülebilir, sünek, yoğun ve oda şartlarında havadan aynı şekilde etkilenmezler. Bazıları çok hızlı aşınırken (Eu) bazıları yıllarca bozulmadan kalabilir (La) (Voncken, 2016a).

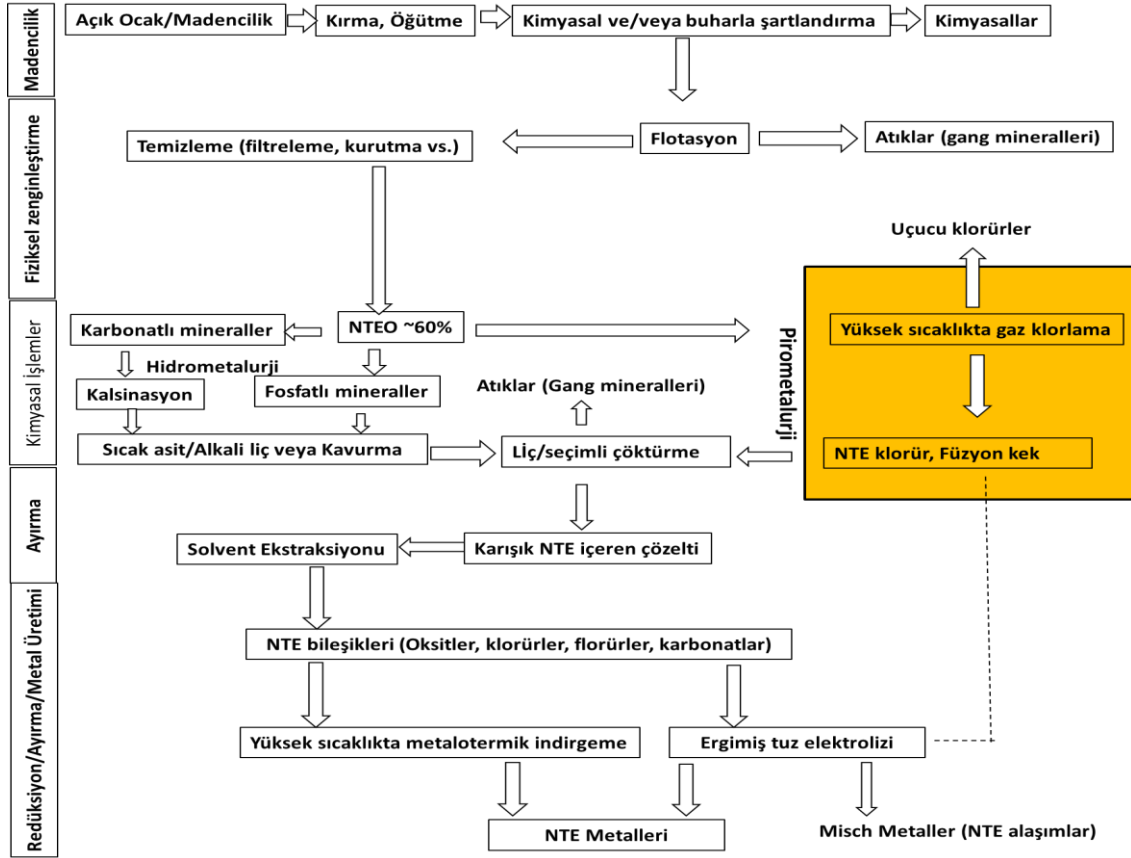
Periyodik tabloda NTE'leri kimyasal açıdan benzer özellikte olan ve lantanitler olarak da adlandırılan, atom numarası 57 olan lantanumdan (La), 71 olan lutesyuma (Lu) kadar olan elementler ayrı bir grubun birleşiminden oluşmaktadır. Periyodik tabloda 21 atom numaralı skandiyum ve 39 atom numaralı itriyum da benzer kimyasal özellik göstermelerinden dolayı lantanitler arasında yer almaktadır. Prometyum (atom numarası: 61) radyoaktif bir element olup, uygulamalar için yapay olarak elde edilmektedir. NTE'leri, atom numaraları

57-64 atom numaraları aralığındaki elementler hafif NTE'leri (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) ve atom numarası 65-71 aralığındaki elementler ağır nadir toprak elementleri (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) alt gruplarına ayrılmaktadır (Kogel ve ark., 2006).

Avrupa komisyonunun 2017 yılında hazırladığı raporda nadir toprak elementlerini kritik malzemeler grubuna dahil etmiştir. Bu raporda hafif NTE'lerini de ağır NTE'leri kadar kritik malzemeler seviyesine yükseltmiştir (European Commission, 2017). Yerkabuğunda NTE'lerinin ortalama içeriği %0.015'e yakın olduğu ve NTE'i içeren yaklaşık 250'den fazla mineral bilinmektedir (Hu ve ark., 2004). Jeolojik araştırmalara göre, monazit [(Ce, La)PO<sub>4</sub>], bastnazit [(Ce,La)(CO<sub>3</sub>)F], ve ksenotim, NTE'leri ile zenginleştirilmiş ve ticarileştirme için uygun olan üç ana mineraldir (Arslan Topal ve Elitok, 2018; Bakıcı Tanaydın ve ark., 2020; Golev ve ark., 2014; Kastori ve ark., 2010).

Dünyadaki NTE'i rezervlerinin neredeyse %95'ine katkıda bulunan ticari NTE'i mineral kaynakları bastnazit (%53-79 NTEO'leri), monazit (%35-71 NTEO'leri), ksenotim (%43-65 NTEO'leri) olarak bilinmektedir (Migaszewski ve Gałuszka, 2015). Dünyada yaklaşık 130 milyon ton nadir toprak element rezervi bulunmaktadır. Bu rezervin %33'ü Çin, %17'si Brezilya, %17'si Vietnam, %13'ü Rusya ve %20'lik kısmı da diğer ülkelerde bulunmaktadır (Balaram, 2019).

Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin (oksit olarak) yaklaşık %80'i bastnazit, %4'ü monazit ve ksenotim, geriye kalanı da diğer kaynaklardan üretilmektedir (Kanazawa ve Kamitani, 2006). Cevherlerinden NTE'lerini kazanmak için kullanılan en önemli yöntem hidrometalurji olarak bilinmektedir. Hidrometalurjik prosesler genellikle fiziksel zenginleştirme (manyetik, yerçekimi ile, elektrostatik ve flotasyon prosesleri), kavurma, liç (kimyasal prosesler), ayırma (solvent ekstraksiyonu, iyon değişim, çöktürme vs.), saflaştırma ve kazanma basamaklarını içermektedir. Şekil 1'de görüldüğü gibi NTE



**Şekil 1.** Yaygın bir şekilde kullanılan nadir toprak element metalurji prosesi (NTE: Nadir Toprak Elementleri, NTEO: Nadir Toprak Element Oksitleri) (Ismail ve ark., 2019)

metalurjisi, madencilik, fiziksel zenginleştirme, kimyasal işlemler, ayırma ve arıtma işlemleri gibi sürekli birbirini takip eden proses hattı üzerinden yürümektedir (Ismail ve ark., 2019).

### Liç İşlemi

NTE'i içeren konsantrelerin kimyasal işlemde geçirilmesi, safsızlıkları giderdiği gibi NTEO konsantrisini de yaklaşık %90'a çıkarabilmektedir. Fiziksel olarak zenginleştirilmiş konsantreler, NTE değerlerini kazanmak için genellikle ısı işlem ve ardından liç, çöktürme, solvent ekstraksiyonu (SX) ve iyon değişiminden oluşan pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik işlemlerle gerçekleştirilmektedir. Minerallerin NTE içeren kısımlarını çözmek için fiziksel olarak zenginleştirilmiş konsantrinin uygun asidik veya alkali çözeltilerle doğrudan veya ısı işleminden sonra liç edilmesi gerekmektedir. Liç çözeltileri, farklı pH koşulları altında oluşan nadir toprak komplekslerini belirlemede kullanılmaktadır. Bayan Obo prosesinde NTE'lerinin kazanılması için

kullanılan ana işlem, konsantrce cevherin %98'lik  $H_2SO_4$  çözeltisi ile birkaç saat yaklaşık  $500^\circ C$ 'ye ısıtılarak bastnazitin sülfürik asitle kavrulmasıdır. Bu işlem, NTE'leri sülfatlarına dönüştüren florokarbonat matrisini ayrıştırır ve son derece tehlikeli olan ve bu nedenle dikkatle işlenmesi gereken  $CO_2$  ve HF gazlarını serbest bırakmaktadır (Jha ve ark., 2016). Şekil 2'de Çin'deki Baotou NTE konsantreleri için uygulanan liç işlemine ait bir akış şeması verilmiştir.

Bastnazite benzer şekilde, monazit, içinde bulunan metalleri liç etmek için uygun koşullar gerektirmektedir. Yüksek toryum içeriği, monazit prosesinin ana dezavantajıdır. Liç işleminden önce konsantrce cevherin öğütülmesi gerekmektedir. Monaziti ayrıştırmak için,  $150^\circ C$ 'de sülfürik asit veya sodyum hidroksit ile liç işleminin uygulanması gerekebilir. İşlem sonrası NTE'leri ve toryum hidroksit içeren kek konsantrcesi, sıcak bir asidik çözelti ile liç edilerek, daha sonraki safhalarda NTE'lerini ayırmak için uygun hale getirilmektedir. Alkali liç işleminin bir yan ürünü olan trisodyum

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.908824

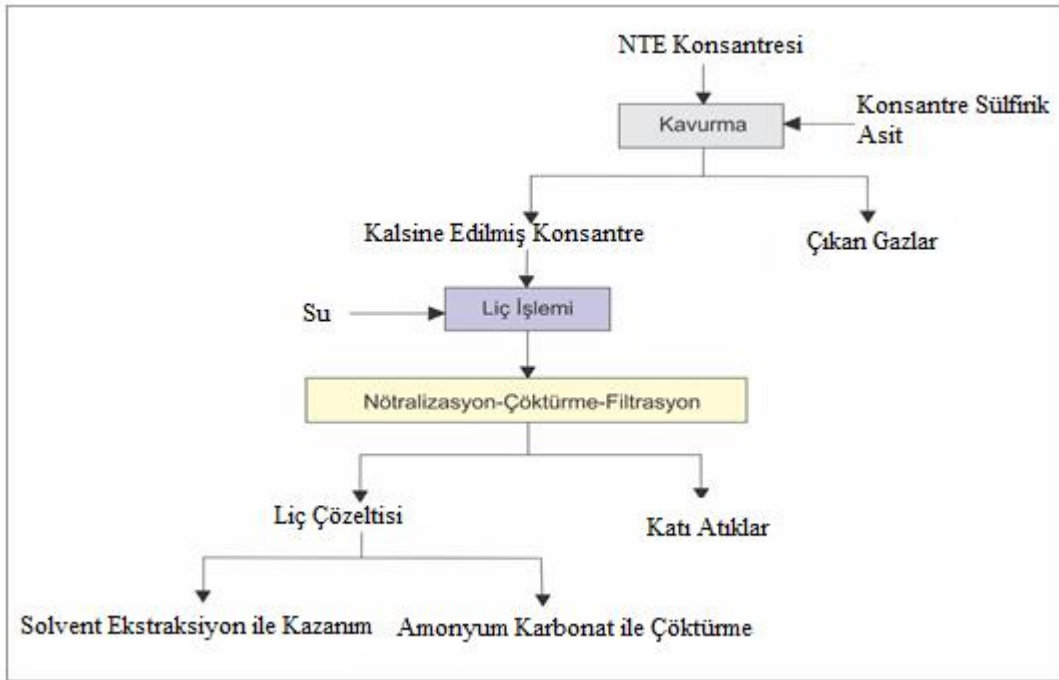
fosfat geri kazanılarak satılabilir bir ürün haline getirilmektedir. Bununla birlikte, toryum eşzamanlı olarak liç edilebilir, ancak bu safhada radyoaktif ürünlerde oluşabileceği için proses tasarımı sırasında gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

Monazit cevherini işlemek için kullanılan diğer bir yöntem, indirgeyici ve sülfitleştirici bir atmosfer altında  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{CaCO}_3$  ile ısıtılmasıdır. NTE fosfatlarının NTE oksisülfürlere ( $\text{NTE}_2\text{O}_2\text{S}$ ) ve oksiklorürlere (NTEOCl) dönüşmesine yol açarak kararlı bir toryum oksit ve kloropatit ( $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ) oluşturmaktadır. NTE'leri karışımından %3'lük HCl asit çözeltisi ile seçici olarak liç edilebilmektedir. Böylece toryumun neden olduğu çevresel tehdit ortadan kaldırılabılır. Ancak NTE'leri geri kazanım oranı alkali yöntemden daha düşüktür ve değerli bir yan ürün olan  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bu proseste üretilmemektedir.

NTE'lerinin ksenotimden kazanımı için liç prosesleri uygulanmaktadır.

Ksenotim genellikle monazitin fiziksel zenginleştirilmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmektedir. Ksenotimden NTE'lerinin ekstraksiyonu için sülfürik asit veya alkali liç prosesi kullanılmaktadır (Habashi, 2013).

Bastnazit mineralinde bulunan karbonatı uzaklaştırmak ve asit tüketimini azaltmak için, liç öncesi konsantrenin kavrulması gerekmektedir. Bastnazit mineral içeriğinin yarısı Ce olduğundan, ekstraksiyondan önce uzaklaştırılması, diğer NTE'lerinin seçimli olarak ayırmak için solvent ekstraksiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltmaktadır. Kalsinasyon ile konsantreler başlangıçta Ce(III)'ün Ce(IV)'e dönüştürülmekte ve diğer nadir toprak elementleri NTE(III) formunda kalmaktadır.



Şekil 2. Bastnazit için uygulanan liç prosesi (NTE: Nadir toprak elementleri) (Jha ve ark., 2016).

Hidroklorik asit ilave edilerek seryumun çökmesi sağlanmakta ve filtre edilerek kazanılmaktadır. Diğer tüm nadir toprak elementleri çözültüye geçmektedir. Elde edilen liç çözeltisi ayrıca saf NTE bileşikleri elde etmek için çok kademeli solvent ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ayırma maliyetlerini azaltmak için

Ce, asidik ortamda çözünmesini önleyen kavurma işlemine tabi tutularak  $\text{CeO}_2$ 'ye oksitlenir (Xie ve ark., 2014). Kimyasal proses reaktifleri arasında inorganik asitler sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, alkaliler ( $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ve tuzlar ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ve  $\text{NaCl}$ ) bulunabilir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve bazik kimyasallar genellikle monazit ve bastnazit gibi

fosfat ve karbonat-florür cevherleri için kullanılmaktadır (Zhang ve Edwards, 2013). Bastnazit'in amonyum klorür ile kavruarak elde edilen formu sıcak suyla kolayca liç edilerek NTE klorürleri elde edilmiştir (Chi ve ark., 2004).

### Nadir Toprak Elementlerini Ayırma ve Saflaştırma

NTE'lerinin sulu çözeltiden kazanımı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin büyük benzerliğinden dolayı birçok zorluk ortaya çıkarmaktadır. NTE oksitlerinin ticari değeri, her bir elementin etkin bir şekilde ayrılmasına dayanan bileşiğin saflığına ve kalitesine bağlıdır. Bu nedenle, liç çözeltilerinden saf NTE geri kazanımı için, seçici oksidasyon/indirgeme, fraksiyonel çöktürme, kristalizasyon, iyon değişimi ve SX işlemleri için sulu fazdaki türlerin bazikliği ve oluşumundaki farklılıklardan yararlanılarak ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Fraksiyonel kristallendirme ile karışımdaki bir veya daha fazla NTE'i, buharlaşma veya sıcaklık kontrolü yoluyla çözelti içindeki tuz konsantrasyonları değiştirilerek çöktürülür. Fraksiyonel çöktürme, bir metalin çözeltiden seçici bir şekilde uzaklaştırılması için bir çöktürücü reaktifin ilave edilmesini içermektedir.

NTE'lerinin çöktürülmesi, daha az çözünür bir bileşik oluşturmak için kimyasal bir reaktif ilave edilerek bu elementlerin bir kısmının çözeltiden ekstraksiyonunu ifade eder. NTE'lerinin çöktürme yoluyla ayrılması için hidroksitler ve çift sülfatlar yaygın olarak kullanılmaktadır. NTE'leri çift sülfatlar  $NTE_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot nH_2O$  genellikle konsantre çözeltiye sodyum sülfat ilavesiyle çöktürülür. Lantanyum, seryum, praseodiyum, neodmiyum ve samaryum gibi hafif NTE'leri az çözünür çift sülfatlardan elde edilirken, tüm ağır NTE'leri kompleksleri genel olarak çözünmektedir. NTE'lerinin çift olarak çökmesi sülfatları tipik olarak nadir toprak hidroksitlerine ( $NTE(OH)_3$ ) ve daha sonra metatez reaksiyonu yoluyla NTEO'lerine dönüştürülmektedir (Jha ve ark., 2016; Krishnamurthy ve Gupta, 2015).

NTE'lerinin seçimli çöktürülmesi genellikle okzalatlara sağlanmaktadır. Örneğin toryum ve lantanitlerin monazit ve ksenotim konsantrasyonlarının sülfürik süzütüsünden ayrılması genellikle okzalatlara çöktürülmesine dayanmaktadır. Toryum ve nadir toprak elementleri okzalatlara ( $Th(C_2O_4)_2$  ve

$NTE(C_2O_4)_3$ ) NaOH ile reaksiyona sokularak hidroksitlerine dönüştürülür. Oksitleri elde etmek için kalsine edilir ve SX yoluyla toryumun daha sonra ayrılması için kuvvetli asidik çözeltilerde çözülmektedir (Habashi, 2013). Çöktürme prosesine ait bazı çalışmalar Tablo 1'de verilmiştir (Jha ve ark., 2016).

İyon değişim yöntemi, iki elektrolit arasında veya bir elektrolit ile organik bir kompleks arasında iyon değişiminden oluşur. 1960'larda endüstriyel ölçekli SX'nun ortaya çıkmasından önce, iyon değiştirici reçine teknolojisi NTE'leri büyük miktarlarda ayırmanın tek pratik yolu olarak kullanılmıştır (Kumar, Thomas, ve Liz-Marzán, 2016; B. R. Reddy, Kumar, ve Radhika, 2009; W. D. Jamrack, 1964). Genellikle az miktarlarda oldukça saf NTE'i üretmek için kullanılır ve yüksek hacimli üretim için uygun değildir. Günümüzde iyon değişimi, yalnızca elektronik veya analitik uygulamalar için az miktarda yüksek saflıkta nadir toprak elementi elde etmek için kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler fonksiyonel grupların cinsine göre dört farklı gruba sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma i) Katyon değiştirici reçineler (asidik fonksiyonel gruplar (-SO<sub>3</sub>H, -COOH), ii) Anyon değiştirici reçineler (bazik fonksiyonel gruplar) (-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>OH, -NH<sub>2</sub>, =NH, ≡N), iii) Amfoterik değiştirici reçineler (asidik ve bazik fonksiyonel gruplar), iv) Şelat yapıcı reçineler (şelat yapan fonksiyonel gruplar) (-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> olarak verilebilir. Saflıkları %99.999'u aşan NTE oksitlerini elde etmek için kullanılan iyon değişim yöntemidir, ancak daha az ekonomiktir (McGill, 2000). NTE'lerini sulu çözeltiden kazanmak için Tulsion CH-96, Amberlite XAD-4, T-PAR, Dowex I-28 ve D152 gibi birçok reçine kullanılmıştır. Tüm bu hidrometalurjik yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan solvent ekstraksiyon prosesidir. SX genellikle daha az miktarda seyreltik liç çözeltisinin işlenebilmesi nedeniyle NTE'lerini ayırmak için en uygun ticari teknoloji olarak kabul edilmektedir. Ekstraktantların seçimi NTE'lerinin sulu çözeltideki kimyasal formuna (NTE klorür, nitrat, sülfat veya oksitler) bağlıdır (Krishnamurthy ve Gupta, 2015; Reddy ve ark., 1993). Bu ayırma prosesinde, baziklikteki küçük farklılıklardan yararlanılır ve bu adımla NTE oksit içeriği %99'dan fazla olabilmektedir.

**Tablo 1.** Çöktürme proselerine ait bazı çalışmalar

Kullanılan reaktif	Açıklama	Kaynak
Sodyum sülfat	Nadir toprak elementleri çift sülfat karışımı 50°C sıcaklıkta, stoikiyometrik Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> miktarının 1.25 katı kullanılarak üretilmiştir. Toplam nadir toprak elementleri çift sülfat içeriği, az miktarda diğer safsızlıklar ile birlikte >% 90'dır.	(Kul ve ark., 2008)
Okzalik asit	Diğer safsızlıklarla beraber NTE içeren liç çözeltisi okzalik asit ile çöktürülerek NTE'lerinin okzalikli çökelekleri elde edilmiştir. Bu çökelek 900°C'de 1.5 saat kavrularak NTEO elde edilmiştir.	(Chi ve ark., 2000)
Hidroksit-Okzalik karışımı	Kavrulmuş ön-konsantre bastnazit cevherinin liç edilmesiyle toplamda %89'luk NTE içeren filtrat elde edilmiştir. NTE içeriğinin %93.6'sı hidroksit-okzalik karışımı ile çöktürülmüş ve 900°C'de 2 saat kavrularak NTEO dönüştürülmüştür.	(Yörükoğlu ve ark., 2003)
Amonyum hidroksit	Amonyum hidroksit, 7.9 ila 9.6 arasında değişen pH'larda lantanyum hidroksit olarak lantanyumu çöktürmek için kullanılmıştır. Üç kez çöktürme yapılarak %96'lık lantanyum oksit kazanılmıştır.	(Lwin Thuza Shwe, Nwe Nwe Soe, 2008)
Amonyak	Lantanyum nitrat suda çözülmüş ve pH ~ 10'a ulaşıncaya kadar 2 M'lık amonyak çözeltisi damla damla ilave edilerek lantantum hidroksite ve oksit hazırlanmıştır.	(Kim ve ark., 2008)
Sodyum hidroksit, amonyum hidroksit ve potasyum hidroksit	Neodimyumun çift tuzu, sodyum hidroksit, amonyum hidroksit ve potasyum hidroksit kullanılarak elde edilmiştir; Ayrıca neodimyum florür oluşturmak için HF asit ile liç edilmiştir.	(Lyman ve Palmer, 1993)

Bununla birlikte, NTE'leri arasındaki baziklik farkları küçük olduğu için, her bir NTE oksitlerini ayırmak hem zaman alıcı hem de maliyetli olmaktadır. Her bir NTE'lerini ayırmak için çok kademeli SX prosesi oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. NTE oksitleri Y'nin ayrılması, Ce ekstraksiyonu (Ce<sup>4+</sup>) ve Eu (Eu<sup>2+</sup>) ayrılması, istenen her bir NTE'nin ayrılması yoluyla üç aşamada SX'yla kazanılmaktadır (Krishnamurthy ve Gupta, 2015).

Solvent ekstraksiyon işleminde, asidik/alkali liç çözeltilerinden NTE'leri ayrılması ve saflaştırılması sırasında oluşan ürünlerin kalitesini etkileyen Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, vb. gibi safsızlıklar çöktürme yöntemiyle uzaklaştırılmaktadır (Krishnamurthy ve Gupta, 2015). Tablo 2'de verilen Tulsion CH-96, Tulsion CH-93, T-PAR ve IR-120P gibi farklı iyon değişim reçineleri kullanarak NTE'lerini ekstrakte etmek için çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir (Jha ve ark., 2016). Liç çözeltileri genellikle birden fazla metal iyonu içerir. Solvent ekstraksiyon prosesi liç çözeltilerinden seçimli olarak metal iyonlarının kazanılmasında veya çözeltinin saflaştırılması için kullanılan yöntemlerden biridir.

Solvent ekstraksiyon tekniklerine dayalı ayırma işlemleri, yüksek saflıkta NTE'leri içeren çözeltileri veya bileşikleri üretmek için geliştirilmiştir (Xie ve ark., 2014). SX genellikle NTE'lerini ayırmak için en uygun ticari teknolojik proses olarak kabul edilmektedir. Metal iyonlarını sulu fazdan organik faza transfer etmek için çok sayıda temas gerekir. Bu aynı zamanda, yüklü organik fazın, değerli türlerin geri kazanılması ve kütle dengesinin oluşması için sulu bir çözelti ile temas ettiği sıyırma aşaması için de geçerlidir. SX, ekstrakte edici, seyreltici, modifiye edici ve sinerjistik olmak üzere dört bileşene bölünmüştür. Ekstraktant veya kompleks yapıcı ligand, ekstraksiyon işleminde aktif rol oynayan ana ekstraktant olup organik fazın solvent odak bileşenidir. Seyrelticinin işlevi, ekstraktantın viskozitesini azaltmak ve böylece sistemin hidrodinamik özelliklerini iyileştirmektir (Chiranjib Kumar Gupta, 2003). Toluen, karbon tetraklorür, ksilen, kloroform, propanol, kerosen ve heptan gibi tipik seyrelticiler yüksek buhar basıncına sahiptir ve yanıcıdır (Li ve ark., 2007; Sarangi, Reddy, ve Das, 1999; Shariati ve Yamini, 2006). Bu geleneksel seyrelticilere alternatif olarak, daha sonra



[C4mim][NTf2] (Rout ve Binnemans, 2014) ve [A336][NO3] (Sun ve ark., 2011) gibi iyonik sıvılar ile yer değiştirmiştir. İyonik sıvıların ihmal edilebilir buhar basıncına sahiptir, ancak maliyet ve viskozite açısından yüksek değerlere sahiptir. Seyreltici, ekstraktant ile homojen olmalı, ancak kirlenmeyi önlemek için sulu çözelti içinde karışmamalıdır (Atanassova ve ark., 2016; Sun, Luo, ve Dai, 2012). Modifiye edici, ekstraksiyon aşamasında üçüncü faz veya emülsiyon oluşumunu önlemek için kullanılan bir çözücüdür (Gupta, 2003). Emülsiyon normalde iki karışmayan çözücü karıştırıldığında ve çalkalandığında oluşmaktadır (Pospiech ve Kujawski, 2015; Sun ve ark., 2012). Sürekli bir sistemde emülsiyon, zayıf akış hızı ve zayıf viskozite kontrolünden kaynaklanmaktadır. NaNO<sub>3</sub>, üçüncü faz oluşumunu stabilize etmek için sulu çözeltiye ilave edilmektedir (Rout ve Binnemans, 2014). İzodekanol, 2-etilheksanol, nonilfenol ve tributil fosfat (nötr ekstraktant) gibi uzun zincirli alkil alkoller de modifiye edici kimyasallara örnek olarak verilebilir (Gupta, 2003). Sinerjik ekstraktant son zamanlarda ayırmayı, seçiciliği arttırmak ve emülsiyon oluşumunu önlediği için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sinerjistik ekstraktant, yeni bir dinamik çözücü oluşturmak için iki veya daha fazla çözücünün bir kombinasyonudur. Sinerjistik

ekstraktant, bireysel ekstraktantlara kıyasla daha iyi ekstraksiyon ve seçicilik verimliliği sağladığı tespit edilen iki işlevli çözücü olarak da bilinmektedir. CA-12-Cyanex272, HEHEHP- D2EHPA; Cyanex 272-D<sub>2</sub>EHPA ve Cyanex 302-D<sub>2</sub>EHPA, NTE ekstraksiyonunda kullanılan sinerjistik ekstraktant örnekleridir. Sinerjistik ekstraktant SX, modifiye edici ve seyreltici bir kombinasyonu da olabilir. SX'nun ana dezavantajı, ekstraksiyonda yüksek bir verimlilik ve istenen elementin seçiciliğine ulaşmadaki zorluktur (Hidayah ve Abidin, 2017; Xie ve ark., 2014).

#### ekstraktantların sınıflandırılması:

Asidik ekstraktantlar, nötr ekstraktantlar ve bazik ekstraktantlar olmak üzere üç ana ekstraktant sınıfının tümü, NTE'lerini ayırmak için kullanılmıştır. Tablo 3'de SX'nda kullanılan bazı ticari ekstraktantlar verilmiştir (Xie ve ark., 2014). SX'nu niceliksel olarak tanımlamak için yaygın olarak kullanılan dağılım katsayısı (Eşitlik 7) ve ayırma faktörü (Eşitlik 8) olmak üzere iki terimi tanımlamak yararlı olacaktır. Bir metal iyonunun dağılım katsayısı D<sub>M</sub>, organik fazdaki metal iyonunun molar derişimi [M]<sub>org</sub>, sulu fazdaki metal iyonunun derişimi [M]<sub>aq</sub> temsil etmektedir.

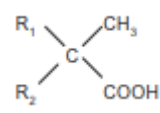
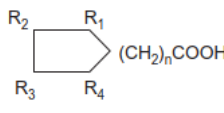
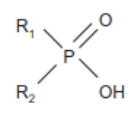
**Tablo 2.** İyon değişim prosesi kullanılarak nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonu

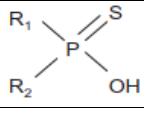
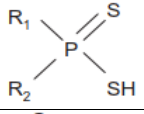
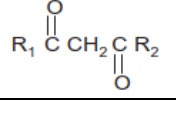
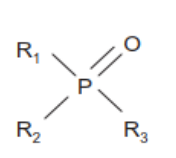
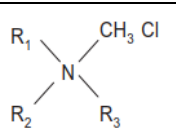
Ticari olarak kullanılan reçine adı	Belirgin özellikleri	Kaynaklar
Tulsion CH-96 and T-PAR	Tulsion CH-96 ve T-PAR reçineleri kullanılarak fosforik asitten Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb ve Lu gibi ağır nadir toprak elementlerinin ekstrakte edildiği belirtilmiştir.	(Nagaphani Kumar ve ark., 2010)
IR-120P	IR-120P katyon değişimli polimerik reçine kullanılarak klorürlü ortamından Y ve nadir toprak elementlerinin kazanımı rapor edilmiştir.	(Pinto ve Martins, 2001)
N-metilimidazolyum işlevselleştirilmiş anyon değişim reçinesi	Ce <sup>4+</sup> 'ün nitrik asitli ortamından Ce <sup>3+</sup> 'e indirgenerek adsorpsiyonu için N-metilimidazolyum fonksiyonelleştirilmiş anyon değişim reçinesi kullanılmıştır.	(Zhu ve Chen, 2011)
Tulsion CH-93	Tulsion CH-93 (Amino fosfonik asit reçinesi) kullanılarak fosforik asitli ortamından Gd'nin ekstrakte edildiği belirlenmiştir.	(Radhika ve ark., 2012)
Dowex I-X8 anion-exchange resin	Dowex-I-X8 reçinesinin kullanıldığı iyon değişim kromatografisi ile nadir toprak elementlerinin ayrılması için yeterli olduğu bulunmuştur.	(Alstad ve Brunfelt, 1967)



D113-III resin	D113-III reçenesi kullanılarak Er(III) iyonunun adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları incelenmiştir. Er (III) iyonunun D113-III üzerine yüklenmesi, başlangıç derişiminin artmasıyla artmıştır.	(XIONG ve ark., 2009)
D72 (acid ion exchange resin)	Pr(III) iyonlarının adsorpsiyonu çözeltinin pH değerine ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı- ikinci dereceden kinetik modele uyduğu, 298 K'de langmuir modeli için adsorpsiyon kapasitesi 294 mg.g <sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.	(Xiong ve ark., 2012)
D151 resin	Ce <sup>3+</sup> 'ün D151 reçenesi üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları HAc-NaAc ortamında pH 6.50'da elde edilmiştir. Ce <sup>3+</sup> 'ün maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298 K'de 392 mg.g <sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.	(Yao, 2010)
Bio-Rad AG 50W-X2 cation-exchange resin	Bio-Rad AG 50W-X2 reçenesi kullanılarak Y ve nadir toprak elementlerinin mono- ve di-floro kompleksleri için kararlılık sabitlerini belirlemek için yeni bir yöntem ortaya konmuştur.	(Schijf ve Byrne, 1999)
Amberlite XAD-4	La <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> ve Sm <sup>3+</sup> iyonlarını içeren sentetik bir çözeltisi ön konsantrasyonu ve ayrılması, monoazadibenzo 18-taç-6 eter ile Amberlite XAD-4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbe edilmiş nadir toprak elementleri, 2 M HCl ile sıyrılmıştır.	(Dave ve ark., 2010)

**Tablo 3.** Nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonunda kullanılan bazı ticari ekstraktantlar

Reaktif sınıfı	Yapısı	Ekstraktantlar
Kation değiştirici (asidik) ekstraktantlar Karboksilik asitler		Versatik asitler R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub> =C <sub>7</sub> , Versatic 10 R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub> =C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> , Versatic 911 Cyanex 272
		Naftenik asit R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub> = çeşitli alkil grupları
Organofosfor asitler		Fosforik asitler: R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> O-, D <sub>2</sub> EHPA Fosfonik asitler: R <sub>1</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> O-, R <sub>2</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> -, 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHEHPA, HEHEHP, P507, PC88A) Fosfonik asitler: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> -, di-2-ethylhexylphosphonic acid (P229)

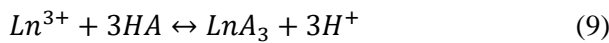
		$R_1 = R_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ , di-2,4,4-trimethylpentylphosphinic acid (Cyanex 272)
		Monotiyofosforöz asitler: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ , di-2,4,4-trimethylpentyl-monothiofosforöz asitler (Cyanex 302)
		Ditiyofosforöz asitler: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ , di-2,4,4-trimethylpentyl-ditiyofosforöz asitler (Cyanex 301)
Şelatlayıcı ekstraktantlar		$\beta$ -diketonlar: $R_1 = \text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$ , $R_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$ , R: bilinmeyen alkil grubu, (LIX 54, Kelex 100)
Nötral (Solvasyon) ekstraktantlar		Fosforöz esterler: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-$ , tri-n-butyl-phosphate (TBP) $R_1 = R_2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-$ , $R_3 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$ , dibutylbutylphosphonate (DBBP) Fosfin oksit ekstraktantlar: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$ , tri-n-octylphosphine oxide (TOPO, Cyanex 921)
Anyonik (bazik) ekstraktantlar	$\text{RNH}_2$	Birincil aminler: $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (Primene JMT, N1923)
		Kuaterner aminler: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{C}_8-\text{C}_{10}$ mixture (Aliquat 336, Adogen 464)

$$D_M = \frac{[M]_{org.}}{[M]_{aq.}} \quad (7)$$

İki farklı metal iyonunun ayırma faktörü ise şu şekilde tanımlanır:

$$\beta_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (8)$$

NTE'lerinin, sulu ortamdan katyonik ekstraktantları ile genel ekstraksiyonu genel olarak şu şekilde ifade edilebilir (Xie ve ark., 2014):



Burada, Ln herhangi bir NTE'i türünü, A organik anyonu ve organik fazda bulunan türleri temsil etmektedir. Dünya'da farklı çözelti ortamlarından nadir toprak elementlerini etkin bir şekilde ayırmak için farklı organik ekstraktantlar kullanılarak solvent ekstraksiyon prosesiyle nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonu için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. NTE'lerinin katyonik ekstraktantlarla ekstraksiyonunun sulu faz pH'ının artmasıyla artmaktadır, ekstraksiyon reaksiyonunu tersine çeviren sıyırma işleminin ise sulu sıyırma çözeltisinin asitliğini artırarak desteklenmektedir.

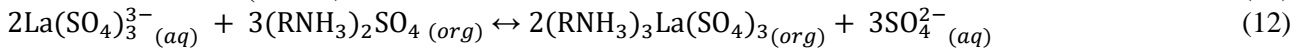
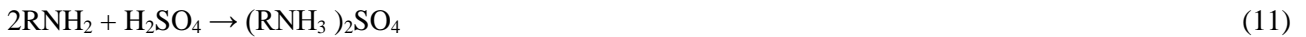
Nadir toprak elementlerini ayırmaları için karboksilik asitler, organofosfor asitler ve glikol amit asit türevleri kullanılabilir. Bu ekstraktantlar diğer sınıflara kıyasla yüksek verimliliğe sahiptir. NTE'lerinin ekstraksiyonu 3 ila 5 pH değerlerinin altında gerçekleştirilir ve bu nedenle,  $\text{H}^+$  çakışması genellikle sulu çözeltiden asidik alanlar ile asidik katyonik ekstraktantlarda bulunan bağlanma bölgeleri arasında meydana gelir ve sonuç olarak metal iyonlarının ekstraksiyonunu etkilemektedir (Hidayah ve Abidin, 2017). Karboksilik asitler pH 6–7.5 altında ekstraksiyon oldukça etkilidir. Karboksilik asit ayrışması çok düşük pH'lı bir çözeltide zayıftır (Gupta, 1981). Bununla birlikte, karboksilik asit geniş bir ekstraksiyon seçeneğine sahiptir ve ana malzemeler ve ticari isimlere göre sınıflandırılmaktadır. NTE'lerinin ekstraksiyonunda genellikle naftenik asit, versatik asit ve asetik asit gibi karboksilik asitler kullanılmaktadır.. Versatic 10 genellikle N,N-dioktildiglikol amik asit (DODGAA) ile karşılaştırılır çünkü her iki çözücü de karbon, hidrojen, oksijen ve nitrojen (CHON) bazlı ekstraktantlardır (Shimojo, Nakai, Okamura, Ohashi, ve Naganawa, 2013). Versatic 911, La-Ce ve Ce-Pr

için sırasıyla 3 ve 1.6 ayırma faktörüne ve tributil fosfattan (TBP) daha iyi performansa sahip olduğu (Krishnamurthy ve Gupta, 2015), ancak, sırasıyla 3.95 ve 1.64 ayırma faktörü ile Versatic 10 ile karşılaştırıldığında daha az etkili olduğu belirlenmiştir (Singh, Singh, ve Mathur, 2006). Nötr ekstraktantlar kullanılarak yapılan ekstraksiyonda, ekstraksiyon maddesi hidrofobik türler oluşturmak için metal iyonunun hidrasyon kabuğundan koordineli su moleküllerini değiştirmekte ve böylece onları organik faza taşınır. NTE'leri için bu durum Eşitlik 10 ile ifade edilmektedir:



M'nin üç değerlikli lantanit olduğu durumda, A, Cl<sup>-</sup>, NO<sup>3-</sup>, SO<sup>4 2-</sup> gibi anyonları göstermektedir ve S, çözücü veya nötr ekstraktantı temsil etmektedir. Lantanit komplekslerinin stabilitesi ve bunların ekstrakte edilme eğilimleri La<sup>3+</sup> 'dan Lu<sup>3+</sup> 'e yükselir. Bu durum, katyonik yarıçaptaki azalmaya atfedilmektedir (A Akcil, 2019), çünkü metal iyonu ile ligand arasındaki elektrostatik etkileşim, katyonik yarıçap ile ters orantılı olarak değişmektedir. Sterik etki, belirli bir katyon boyutundan sonra elektrostatik etkilere ağır basmaktadır. Nötr organofosfor bileşiklerinin ekstraksiyon verimliliği genellikle şu sırayı takip eder: fosfin oksitler> fosfinatlar> fosfonatlar> fosfatlar. Üç alkil grubunun kümülatif pozitif indüktif etkilerinden dolayı fosfin oksitteki fosforil oksijenin bazikliğindeki artışa atfedilmektedir (A Akcil, 2019). Nötr ekstraktantlar olarak sınıflandırılan fosfin oksitler, NTE'lerinin ayrıştırılması ve saflaştırılmasında büyük önem taşımaktadır. Daha fazla stabilite, daha az suda çözünürlük ve hızlı faz ayrılması sergilerler. Cyanex 923 kullanılarak itriyum ile birlikte üç değerlikli nadir

toprak iyonlarının ekstraksiyon performansı değerlendirilmiş ve ortaya çıkan kompleksi Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2Cyanex 923 olarak önerilmiştir (B. Gupta, Malik, ve Deep, 2003). Toluende seyreltilmiş Cyanex 921 yardımıyla nitrat çözeltisinden Eu<sup>3+</sup> 'ün sıvı-sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir (Awwad, Gad, ve Aly, 2008). Anyon değiştirici ekstraktantlar, metal iyonlarını anyonik kompleksler olarak çıktığı ve güçlü iyonik çözücülerin varlığında etkili olduğu belirtilmiştir (Krishnamurthy ve Gupta, 2015). Sıvı anyon değiştiriciler uzun zincirli alkali aminler olarak bilinmektedir ve birincil (RNH<sub>2</sub>), ikincil (R<sub>2</sub>NH), üçüncül (R<sub>3</sub>N) ve kuaterner amonyum halojenürler olarak sınıflandırılmaktadır. Birincil ve üçüncül amin kullanan anyon değiştiricinin seçicilik etkinliği, klorür ortamında zayıf kabul edilmekte, ancak ayırma performansı sülfat ortamında dah iyi olduğu belirtilmiştir. Aminlerin anyon değiştiricileri olarak hareket edebilmeleri için protonasyona ihtiyaçlarından kaynaklanmaktadır (Chiranjib Kumar Gupta, 2003). Anyon değiştiricilerden Aliquat 336 (A336) hafif NTE'lerini ağır NTE'lerinden daha iyi ekstrakte ettiği tespit edilmiştir (Xie ve ark., 2014). A336, katyonik ve nötral ekstraktantlar ile karşılaştırıldığında NTE'i ekstraksiyonunda zıt seçicilik ekstraksiyon etkisine sahip olmaktadır (Xie ve ark., 2014). Birincil ve ikincil aminler genellikle NTE'leri için zayıf ekstraksiyon maddeleridir ve etkili ayırma için yüksek asit ve tuz molariteleri gerekmektedir (Bauer, 1966). Tersiyer aminler de etkili ekstraktantlar olmadığı ifade edilmektedir (A Akcil, 2019). La(III)'ün sülfat çözeltisinden, amino grubunun bir üçüncül karbon atomuna bağlı olduğu Primen JMT ticari birincil amin karışımı ile ekstraksiyonu çalışması aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir:



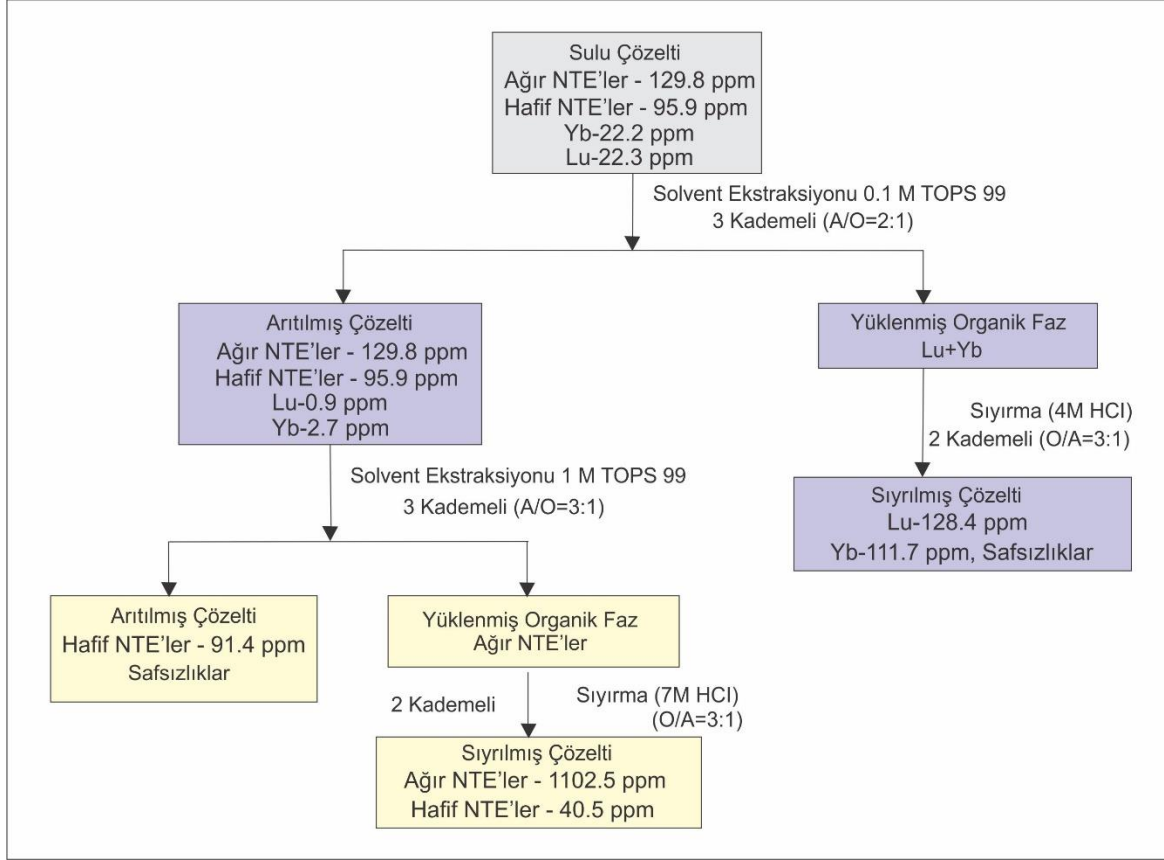
Metal ekstraksiyonunda şelatlayıcı ekstraktantlar yaygın olarak kullanılmakta, ancak NTE ekstraksiyonunda uygulamada pratik olmadığı için tercih edilmemektedir. Şelatlayıcı ekstraktantın temel özelliği, ekstraktant molekül içinde metal iyonlarına ligand görevi gören halka yapısının varlığıdır. 2-thenoyltri fluoroaseton (HTTA) ve 4-benzoil-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on (HP) şelatlayıcı ekstraktantlara örnek olarak verilmektedir. Bununla

birlikte, şelatlayıcı ekstraktant NTE ekstraksiyonunda katyonik ekstraktanta kıyasla zayıf performansa sahiptir (Xie ve ark., 2014). Bu ekstraktantlar, ekstraktantın etki ettiği zamana kıyasla 4-(2-piridilazo)-resorsin ile sinerjistik etkisi ile daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir (Atanassova, 2006). Ağır NTE'lerinin ve hafif NTE'lerinin damıtılmış kerosende TOPS 99 yardımıyla fosforik

asit çözeltisinden ayrılması için bir işlem akış şeması Şekil 3’de sunulmuştur (Radhika ve ark., 2011).

NTE’lerinin solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanımı için, di-2-etilheksil-fosforik asit (D<sub>2</sub>EHPA veya P204), 2-etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil ester (HEH/EHP, PC-88A, P507, Ionquest 801) (Chang ve ark., 2010; Radhika ve ark., 2011; Wang ve ark., 2014), naftenik asit, versatik asit, trialkil-metil amonyum klorür (Aliquat 336), Bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272), tributil fosfat (TBP), vb. ekstraktantları endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. D<sub>2</sub>EHPA nitrat, sülfat, klorür ve perklorat içeren çözeltilerinden NTE’lerinin ayrımı için en çok çalışılan ekstraktantlardan biridir. NTE’lerini sulu çözeltilerden ekstraksiyon için, sabunlaştırılmış PC-88A’nın klorür çözeltilerinde, nitratlı çözeltilerde tributil fosfat (TBP) kullanılmıştır (Krishnamurthy ve Gupta, 2015; Thakur, 2000). Sulu çözeltiden NTE’lerinin oluşturduğu anyonik kompleksler, amin-bazlı ekstraktantlar kullanılarak ekstrakte edilir. Bazı NTE’leri (Eu ve Ce) seçici olarak ayrılması, sulu çözeltideki değerlik durumlarına göre yapılmaktadır. Uzun zincirli quaterner amonyum tuzları, yüksek saflıkta itriyumun (Y) ayırma ve saflaştırma için ticari ölçekte kullanılmıştır. Farklı hafif ve ağır NTE’lerinin (Dy, Y, Gd, Er, Ho, vb.) katyonik, anyonik ve solvate ekstraktantlar ile klorürlü ortamlardan ayrılması kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Katyonik ekstraktantlar söz konusu olduğunda, NTE’lerinin ekstraksiyonu, çözeltilerin

asitliğine bağlıdır. D<sub>2</sub>EHPA ve PC-88A, NTE’lerinin klorür içeren ortamdan ayrılması için en uygun ekstraktantlar olarak kabul edilmiştir. Lantanitlerin metal iyonlarının önemli ölçüde ekstraksiyonu ve ayrılması, üçüncül ve dördüncül aminler kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Ayrıca, bir metal iyonunun ekstraksiyon etkinliğinin, özellikle Y(III) ve ağır NTE’leri arasında trialkil fosfin oksit ilavesi üzerine arttığı belirlenmiştir. Alkil ve aril sülfoksitler, tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO) ve 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA)’nın, tiosiyanat çözeltisinden Ce ekstraksiyonu, La için ise TOPO ve Dibenzyl sulphoxide (DBSO) kullanılarak ekstraksiyonlarının uygun olduğu ifade edilmiş (Guru ve ark., 2011), NTE(III) iyonlarının, tiosiyanat çözelti ortamında ekstraksiyonu, nitratlı ortamdan ekstraksiyonlarına kıyasla daha iyi seçicilik sağladığı ve etkin bir şekilde ayırmanın yapıldığını çalışmalar göstermiştir (A. S. Reddy ve Reddy, 1977). Fosforik asitli ortamdan TOPS-99, PC-88A ve Cyanex 272 ekstraktantları kullanılarak ağır nadir toprak elementlerini (Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb ve Lu) ve hafif ağır nadir toprak elementlerini (La, Ce, Pr, Nd) ayırmak için yapılan solvent ekstraksiyon çalışmalarında, ekstraksiyon verimliliğinin TOPS-99 > PC-88A > Cyanex 272 sıralamasına göre etkin olduğu belirlenmiştir (Radhika ve ark., 2010). Ekstraktantların genellikle sulu faz ile iyi temas sağlamak için farklı taşıyıcı ortamlarda karışmaları sağlanmıştır. Solvent ekstraksiyon sisteminin



**Şekil 3.** Ağır NTE'lerinin ve hafif NTE'lerinin fosforik asit çözeltisinden ayrılması için işlem akış şeması (NTE: Nadir toprak element) (Radhika ve ark., 2011).

hidrodinamiğini geliştirmek için organik faza genellikle bir düzenleyici ilave edilmektedir. NTE iyonlarının ekstraksiyonu için naftenik ve versatik asitler kullanılmıştır. İtiryumun ekstraksiyon davranışı bu reaktifler için farklılık göstermektedir. İtiryum versatic 10 ile NTE'leri La < Ce < Nd < Gd < Y < Ho < Yb ile sırasına göre ekstrakte edilirken, naftenik asit ile hafif nadir toprak elementleri La < Ce < Y < Nd < Gd < Ho < Yb sırası ile ekstrakte edilmiştir (Preston ve Du Preez, 1992; Zheng, Gray, ve Stevens, 1991). Ekstraksiyon davranışının ekstraktantın asitliği ile ilişkili olduğunu, karboksilik asitlerin yapısının ve nadir toprak element iyonlarının atom numarasının neden olduğu sterik engele bağlı olduğu belirtilmiştir (Zheng ve ark., 1991).

Düz zincirli ve engellenmemiş asitlerle, itiryumun davranışı, hafif lantanitlerinkine (örneğin, Ce veya Pr) çok benzerken, sterik olarak engellenmiş asitler için itiryumun davranışı, lantanitlerinkine

(örneğin, Gd veya Tb) çok benzemektedir. Daihachi tarafından Çin'in Baotou kentindeki ticari ayırma tesislerinde HEHEHP ekstraktantı kullanarak nadir toprak elementlerini ayırmak için bir proses geliştirilerek uygulanmıştır. NTE'lerinin klorürlü ve nitratlı ortamlarda HEHEHP ile ekstraksiyonu La < Ce < Pr < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < Dy (Y) < Ho < Er < Tm < Yb < Lu sıralandığı belirtilmiştir (Sato, 1989). Düz zincirli ve engellenmemiş asitlerle, itiryumun davranışı, hafif lantanitlerinkine (örneğin, Ce veya Pr) çok benzerken, sterik olarak engellenmiş asitler için itiryumun davranışı, lantanitlere (örneğin, Gd veya Tb) çok benzemektedir.

#### Nadir Toprak Elementlerinin Kazanılması

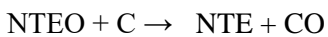
NTE oksitleri son derece karardır. NTE'lerinin metale indirgenmeleri oldukça zordur. Bu nedenle nadir toprak element oksitlerden ziyade NTE halojenür yapılarının indirgenmesi daha etkili bir yol olarak görülmektedir. Reaktif refrakter metallerin



üretimine uygulanan erimiş (fused) tuz elektrolizi ile nadir toprak metallere hazırlanması için de etkili olabilir. Nadir toprak metallere çoğunun nispeten düşük erime noktası burada bir avantaj olarak değerlendirilebilir. Ayrırma işleminden sonra, NTE oksitleri indirgeme, arıtma ve saflaştırma prosesleri gelmektedir (C. K. Gupta ve Krishnamurthy, 2013; Waseda ve Isshiki, 2002)

NTE'leri için indirgeyici ajan olarak işlev görebilen malzemelerin sayısı sınırlıdır. Standart koşullar altında, oksitler arasında stabilite sıralaması azalan bir şekilde  $\text{CaO} > \text{RE}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$  olarak bilinmektedir. Bu durum florürler içinde benzer olmakta ve yine stabilite sıralaması  $\text{CaF}_2 > \text{REF}_3 > \text{LiF} > \text{NaF} > \text{MgF}_2 > \text{AlF}_3$ 'tür. Bir atmosfer basınçta sadece kalsiyum (Ca) nadir toprak element oksitlerini ve flüorürlerini indirgeyebilmektedir. Konvansiyonel indirgenme sıcaklıklarında NTE klorürlerini hidrojen indirgemeyebilir. Elementlerin saflıkları uygulanan her bir kademeye, elemente ve uygulamaya bağlı olarak %99,99 veya daha fazla olabilmektedir (Blakely ve ark., 2012). İndirgeme için, farklı saflıklarda NTE'leri üretmek için kullanılacak birkaç işlem bulunmaktadır. Endüstriyel ölçekte, bu genellikle ergimiş (molten)  $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{Na} \rightarrow 3\text{CaO} + 2\text{Nd}$  (13)  
 $\text{CaCl}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Ca} + 2\text{NaCl}$  (14)  
 $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 6\text{Na} \rightarrow 3\text{CaO} + 2\text{Nd} + 6\text{NaCl}$  (15)

NTE'lerinin arıtılması ve saflaştırılması için, tek bir tekniğin saf NTE'lerin elde edilmesine yeterli gelmemektedir. Bundan dolayı ergimiş tuz elektrolizi, katı-hal elektron taşınması, bölgesel eritme (zone refining) vb. prosesler kullanılmıştır. Uygulamaya bağlı olarak istenen saflık seviyesi, belirli ürünler için sağlanabilirken diğerleri için yetersiz olabilmektedir. Örneğin Nd daha fazla saflaştırılması için bir yöntem, bölgesel eritme ve katı-hal elektrolizi yoluyla gerçekleştirilebilir



Nadir toprak metal oksitler, karbonatlar, fosfatlar, silikatlar, florokarbonatlardan karbotermik indirgeme yoluyla nadir toprak elementi içeren metal alaşımlar üretilebilir. Nadir toprak metallere cevher veya cevher konsantreleri şeklindeki bileşikler nispeten saf malzemelerin yanısıra kullanılabilir. Bununla birlikte, ticari olarak temin edilebilen nadir toprak metal bileşikleri, genellikle, tozlanma

tuz veya erimiş (fused) tuz elektrolizindeki (elektro-kazanım) metalotermik indirgeme ile elde edilmektedir. Nadir toprak elementi saflığının %99,99'a ulaşabileceği erimiş tuz elektrolizi, ergimiş tuz oksit indirgeme, metalotermik indirgeme, bölge (zone) eritme, katı-hal (solid-state) taşıma (katı-hal elektrolizi), vb. işlemler uygulanmaktadır (Krishnamurthy ve Gupta, 2015; Waseda ve Isshiki, 2002). Susuz klorürlerin veya flüoritlerin indirgenmesi, nadir toprak element oksitlerin indirgenmesi ve ergimiş nadir toprak elementli oksit-flüorit karışımlarının veya klorür tuzlarının elektrolizini içermektedir (Gupta ve Krishnamurthy, 2005). Örneğin  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  için ergimiş tuzdaki metalotermik indirgemeye ait reaksiyonlar Eşitlik (13-15)'de verilmiştir (Gupta ve Krishnamurthy 2005). 710 ila 790°C arasındaki sıcaklıklarda Ca ile  $\text{CaCl}_2$ -NaCl eriyiğinde gerçekleştirilmektedir. Nadir toprak elementi metali, bir ergimiş Nd-Zn alaşım havuzuna ekstraksiyon yoluyla  $\text{CaCl}_2$ -NaCl eriyiğinden geri kazanılmaktadır. Nd metalinin ergime sıcaklığı 1021°C'de ve Zn metali 907°C'de kaynadığı için Zn alaşımdan vakumla damıtılarak ekstrakte edilmektedir.

(Waseda ve Isshiki, 2002). Nd'nin daha fazla saflaştırılması için bölgesel eritme ve katı-hal elektron transferi yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla gerçekleştirilebilir. NTE'lerini kaynaklarından metal değerleri çıkarmak için karbondan yararlanılabilir. İndirgeme işlemi, genel reaksiyona göre 1900°C'yi aşan sıcaklıklar gerektiğinden, ark fırını içerisine daldırılmış karbon elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilebilir:

nedeniyle metal değerlerin kaybı olmaksızın bir indirgeme fırınına ince toz biçiminde olduklarından eklenmeleri zor olabilir. Bu nedenle, karbotermik indirgmeden önce ince nadir toprak metal bileşiklerinin topaklaştırılması (aglomerasyon) arzu edilebilir.



## SONUÇLAR

NTE'lerinin ayırmak ve saflaştırmak uzun zamandır üretimlerinin en zor yönü olarak kabul edilmektedir ve artan küresel talep bu alanda artan araştırma ve uygulamalara yol açacaktır. Cevherlerinden NTE'lerinin kazanımı genellikle fiziksel zenginleştirme proseslerini takiben hidrometalurjik yöntemlerin uygulanmasıyla yapılmaktadır. Özgül ağırlık farkıyla, manyetik, elektrostatik ve flotasyon gibi proseslerin kombinasyonları ile cevherlerinden NTE'lerinin konsantreleri elde edilmektedir. Fiziksel zenginleştirme ile ekonomik değeri olan NTE'i içermeyen diğer minerallerin de konsantreleri elde edilerek ekonomiye kazandırılabilir. Konsantrce cevher genellikle pirometalurjik bir yöntem olan kavurma ile ön işlemden geçmektedir. Böylece daha az reaktif tüketimi sağlanmaktadır. NTE'leri kazanımından elde edilen U ve Th gibi diğer elementlerde çöktürme ve solvent ekstraksiyon prosesleriyle daha da saflaştırılabilir. Liç, SX, iyon değişimi, çöktürme ve indirgeme gibi hidrometalurjik prosesler kullanılarak nadir toprak metallerinin etkili bir şekilde ekstraksiyonu ve birincil kaynaklardan ayrılması, kazanılması için küresel olarak yürütülen kapsamlı çalışmalar devam etmektedir. NTE'lerinin oluşumu, mineralojisine ve mühendislik fizibilitesine bağlı olarak birincil kaynaklar için çeşitli liç teknolojileri geliştirilmiştir. Hem asit hem de alkali liç prosesleri, cevherlerden NTE'leri ekstraksiyonu için etkileşimli olarak kullanılır; bunların arasında alkali liç işleminin endüstriyel açıdan kabul edilebilir olduğu belirlenmiştir. Elde edilen liç çözeltilerinden nadir toprak elementlerin ekstraksiyonu için katyonik, anyonik ve nötr gibi farklı organik ekstraktantlar kullanılarak solvent ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Ticari olarak, D2EHPA, HEHEHP, Versatik 10, TBP ve Aliquat 336, NTE'lerini ayırmak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Cevherlerin bileşimine bağlı olarak, farklı ekstraksiyon yöntemleri uygulanabilir. Ayrıca NTE'i işleme teknolojilerini geliştirmek ve NTE'lerini geri dönüştürmek için çabalar sürmektedir. SX'nun yanı sıra, NTE ekstraksiyonu için iyon değişimi ve çöktürme de incelenmiştir.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

## ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar/Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Akcil, A. (2019). Critical and Rare Earth Elements. In Ata Akcil (Ed.), *Critical and Rare Earth Elements*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429023545>
- Alstad, J., ve Brunfelt, A. O. (1967). Adsorption of the rare-earth elements on an anion-exchange resin from nitric acid-acetone mixtures. *Analytica Chimica Acta*, 38(C), 185–192. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)80576-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80576-6)
- Arslan Topal, E. I., ve Elitok, Z. (2018). Seasonal Monitoring of Cu and Zn in the Sewage Sludge of Malatya Advanced Biological Wastewater Treatment Plant. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 4(1), 51–60. <https://doi.org/10.29132/ijpas.365425>
- Atanassova, M. (2006). Solvent extraction and separation of lanthanoids with mixtures of chelating extractant and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Separation and Purification Technology*, 49(1), 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.001>
- Atanassova, M., Kurteva, V., Lubenov, L., ve Billard, I. (2016). Solvent extraction and separation of light lanthanoids with mixtures of two chelating extractants: Benzene vs. ionic liquid. *Separation Science and Technology*, 51(2), 290–299. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1088028>
- Awwad, N. S., Gad, H. M. H., ve Aly, H. F. (2008). Extraction of Eu(III) from nitrate medium by CYANEX921 using solvent extraction technique. *International Journal of Physical Sciences*, 3(1), 22–27. Retrieved from <http://www.academicjournals.org/IJPS>
- Bakıcı Tanaydın, Z., Tanaydın, M. K., Demirkıran, N., ve İnce, M. (2020). Adsorption of Copper and Cadmium with Perlite and Comparison of Adsorption Properties. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2), 208–218. <https://doi.org/10.29132/ijpas.746970>
- Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Bauer, D. J. (1966). Extraction and separation of selected lanthanides with a tertiary amine. In *RI 6809 (US Bureau of Mines)*. Washington.
- Blakely, C., Cooter, J., Khaitan, A., Sincer, I., ve Williams, R. (2012). Rare {Earth} {Metals} ve {China}. *Ann Arbor, MI: Gerald R. Ford School of Public Policy.*, 0–19.

- Chang, H., Li, M., Liu, Z., Hu, Y., ve Zhang, F. (2010). Study on separation of rare earth elements in complex system. *Journal of Rare Earths*, 28(SUPPL. 1), 116–119. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60270-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60270-0)
- Chi, R., Zhang, X., Zhu, G., Zhou, Z., Wu, Y., Wang, C., ve Yu, F. (2004). Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation. *Minerals Engineering*, 17(9–10), 1037–1043. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.010>
- Chi, R., Zhu, G., Zhou, Z., ve Xu, Z. (2000). A novel process for recovering rare earth from weathered black earth. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(1), 191–196. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0144-6>
- Dave, S. R., Kaur, H., ve Menon, S. K. (2010). Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with azacrown ether. *Reactive and Functional Polymers*, 70(9), 692–698. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.05.011>
- European Commission. (2017). Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Critical Raw Materials Factsheets. In *European Commission*. <https://doi.org/10.2873/876644>
- Golev, A., Scott, M., Erskine, P. D., Ali, S. H., ve Ballantyne, G. R. (2014). Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. *Resources Policy*, 41(1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2014.03.004>
- Gupta, B., Malik, P., ve Deep, A. (2003). Solvent extraction and separation of tervalent Lanthanides and Yttrium using Cyanex 923. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 21(2), 239–258. <https://doi.org/10.1081/SEI-120018948>
- Gupta, C. K., ve Krishnamurthy, N. (2013). Oxide reduction processes in the preparation of rare-earth metals. *Mining, Metallurgy ve Exploration*, 30(1), 38–44. <https://doi.org/10.1007/BF03402339>
- Gupta, Chiranjib Kumar. (2003). *Chemical Metallurgy*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602003>
- Guru, P., Reddy, P., Reddy, G. V. S., Raja, L., ve Reddy, M. (2011). Solvent Extraction of Lanthanum (III) from Tri-n-Octyl Phosphine oxide and Dibenzyl sulphoxide in ammoniumthiocyanate. *International Journal of Science and Advanced Technology*, 1(3), 2221–8386. Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/f1c8/f4546f37586338e86f2c08521b83b38de5d2.pdf>
- Habashi, F. (2013). Extractive metallurgy of rare earths. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 52(3), 224–233. <https://doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000081>
- Hidayah, N. N., ve Abidin, S. Z. (2017). The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 112, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.014>
- Hu, Z., Richter, H., Sparovek, G., ve Schnug, E. (2004). Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. *Journal of Plant Nutrition*, 27(1), 183–220. <https://doi.org/10.1081/PLN-120027555>
- Ismail, N. A., Aziz, M. A. A., Yunus, M. Y. M., ve Hisyam, A. (2019). Selection of extractant in rare earth solvent extraction system: A review. *International Journal of Recent Technology and Engineering*, 8(1), 728–743. Retrieved from [https://www.researchgate.net/profile/Nurul\\_Ismail36/publication/333479263\\_Selection\\_of\\_Extractant\\_in\\_Rare\\_Earth\\_Solvent\\_Extraction\\_System\\_A\\_Review/links/5d5ca3e6299bf1b97cfa1ebd/Selection-of-Extractant-in-Rare-Earth-Solvent-Extraction-System-A-Review.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Nurul_Ismail36/publication/333479263_Selection_of_Extractant_in_Rare_Earth_Solvent_Extraction_System_A_Review/links/5d5ca3e6299bf1b97cfa1ebd/Selection-of-Extractant-in-Rare-Earth-Solvent-Extraction-System-A-Review.pdf)
- Jha, M. K., Kumari, A., Panda, R., Rajesh Kumar, J., Yoo, K., ve Lee, J. Y. (2016). Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, 165, 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>
- Jowitt, S. M., Werner, T. T., Weng, Z., ve Mudd, G. M. (2018, October 1). Recycling of the rare earth elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 13, pp. 1–7. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
- Kanazawa, Y., ve Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412(412), 1339–1343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>
- Kastori, R., Maksimovic, I., Zeremski-Skoric, T., ve Putnik-Delic, M. (2010). Rare earth elements: Yttrium and higher plants. *Zbornik Matice Srpske Za Prirodne Nauke*, (118), 87–98. <https://doi.org/10.2298/ZMSPN1018087K>
- Kim, S. J., Han, W. K., Kang, S. G., Han, M. S., ve Cheong, Y. H. (2008). Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation. *Solid State Phenomena*, 135, 23–26. Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.135.23>
- Kogel, J., Trivedi, N., Barker, J., ve Krukowski, S. (2006). Industrial minerals ve rocks: commodities, markets, and uses. *Choice Reviews Online*, 44(03), 44-1280-44–1280. <https://doi.org/10.5860/choice.44-1280>
- Krishnamurthy, N., ve Gupta, C. K. (2015). Extractive Metallurgy of Rare Earths. In *Extractive Metallurgy of Rare Earths, Second Edition*. CRC Press.

- <https://doi.org/10.1201/b19055>
- Kul, M., Topkaya, Y., ve Karakaya, İ. (2008). Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite. *Hydrometallurgy*, 93(3–4), 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.008>
- Kumar, J., Thomas, K. G., ve Liz-Marzán, L. M. (2016). Nanoscale chirality in metal and semiconductor nanoparticles. *Chemical Communications*, 52(85), 12555–12569. <https://doi.org/10.1039/C6CC05613J>
- Li, W., Wang, X., Meng, S., Li, D., ve Xiong, Y. (2007). Extraction and separation of yttrium from the rare earths with sec-octylphenoxy acetic acid in chloride media. *Separation and Purification Technology*, 54(2), 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.08.029>
- Lucas, J., Lucas, P., Mercier, T. Le, Rollat, A., Le Mercier, T., Rollat, A., ve Davenport, W. (2014). Rare Earths: Science, Technology, Production and Use. In *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-02577-X>
- Lwin Thuza Shwe, Nwe Nwe Soe, K. T. L. (2008). Study on Extraction of ceric oxide from monzite concentrate. *International Journal of Material and Metallurgical Engineering*, 2(12), 370–372. Retrieved from <https://staffsites.sohag-univ.edu.eg/uploads/99/1538863575-10.1.1.193.6243.pdf>
- Lyman, J. W., ve Palmer, G. R. (1993). Recycling of Rare Earths and Iron from NdFeB Magnet Scrap. *High Temperature Materials and Processes*, 11(1–4), 175–188. <https://doi.org/10.1515/HTMP.1993.11.1-4.175>
- Mancheri, N. A., Sprecher, B., Bailey, G., Ge, J., ve Tukker, A. (2019). Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience. *Resources, Conservation and Recycling*, 142, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.017>
- McGill, I. (2000). Rare Earth Elements. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH ve Co. KGaA. [https://doi.org/10.1002/14356007.a22\\_607](https://doi.org/10.1002/14356007.a22_607)
- Migaszewski, Z. M., ve Gałuszka, A. (2015). The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(5), 429–471. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>
- Nagaphani Kumar, B., Radhika, S., ve Ramachandra Reddy, B. (2010). Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.021>
- Pinto, D. V. B. ., ve Martins, A. . (2001). Electrochemical elution of a cation-exchange polymeric resin for yttrium and rare earth recovery using a statistical approach. *Hydrometallurgy*, 60(1), 99–104. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00156-0)
- Pospiech, B., ve Kujawski, W. (2015). Ionic liquids as selective extractants and ion carriers of heavy metal ions from aqueous solutions utilized in extraction and membrane separation. *Reviews in Chemical Engineering*, 31(2), 179–191. <https://doi.org/10.1515/revce-2014-0048>
- Preston, J. S., ve Du Preez, A. C. (1992). Solvent-extraction processes for the separation of the rare-earth metals. *Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'90*, 883–894. Japan.
- Radhika, S., Kumar, B. N., Kantam, M. L., ve Reddy, B. R. (2010). Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.018>
- Radhika, S., Nagaphani Kumar, B., Lakshmi Kantam, M., ve Ramachandra Reddy, B. (2011). Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99. *Hydrometallurgy*, 110(1–4), 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.08.004>
- Radhika, S., Nagaraju, V., Nagaphani Kumar, B., Kantam, M. L., ve Reddy, B. R. (2012). Solid-liquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins. *Journal of Rare Earths*, 30(12), 1270–1275. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60219-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60219-1)
- Reddy, A. S., ve Reddy, L. K. (1977). Solvent extraction of cerium(III) from ammonium thiocyanate solutions by sulphoxides and their solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(9), 1683–1687. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80127-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80127-9)
- Reddy, B. R., Kumar, B. N., ve Radhika, S. (2009). Solid-Liquid extraction of terbium from phosphoric acid medium using bifunctional phosphinic acid resin, tulsion CH-96. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 27(5–6), 695–711. <https://doi.org/10.1080/07366290903270031>
- Reddy, M. L. P., Prasada Rao, T., ve Damodaran, A. D. (1993). Liquid-Liquid Extraction Processes for the Separation and Purification of Rare Earths. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 12(2–4), 91–113. <https://doi.org/10.1080/08827509508935254>
- Rout, A., ve Binnemans, K. (2014). Liquid–liquid extraction of europium(iii) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid. *Dalton Trans.*, 43(4), 1862–1872.

- <https://doi.org/10.1039/C3DT52285G>
- Sarangi, K., Reddy, B. R., ve Das, R. P. (1999). Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 52(3), 253–265. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00025-0)
- Sato, T. (1989). Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy*, 22(1–2), 121–140. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90045-5)
- Schijf, J., ve Byrne, R. H. (1999). Determination of stability constants for the mono- and difluoro-complexes of Y and the REE, using a cation-exchange resin and ICP-MS. *Polyhedron*, 18(22), 2839–2844. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00205-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00205-3)
- Shariati, S., ve Yamini, Y. (2006). Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1), 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.005>
- Shimojo, K., Nakai, A., Okamura, H., Ohashi, A., ve Naganawa, H. (2013). Extraction Behavior and Selective Separation of Lead(II) Using N,N-Dioctyldiglycol Amic Acid. *Analytical Sciences*, 29(1), 147–150. <https://doi.org/10.2116/analsci.29.147>
- Singh, D. K., Singh, H., ve Mathur, J. N. (2006). Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids. *Hydrometallurgy*, 81(3–4), 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.12.002>
- Sun, X., Ji, Y., Guo, L., Chen, J., ve Li, D. (2011). A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides. *Separation and Purification Technology*, 81(1), 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.034>
- Sun, X., Luo, H., ve Dai, S. (2012). Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids. *Talanta*, 90, 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.069>
- Thakur, N. V. (2000). Separation of Rare Earths by Solvent Extraction. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21(1–5), 277–306. <https://doi.org/10.1080/08827500008914171>
- Voncken, J. H. L. (2016a). *Physical and Chemical Properties of the Rare Earths*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5_3)
- Voncken, J. H. L. (2016b). *The Rare Earth Elements*. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5>
- W. D. Jamrack. (1964). *Rare metal extraction by chemical engineering techniques*. Oxford: Pergamon Press. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85019-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85019-3)
- Wang, L., Huang, X., Yu, Y., ve 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. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.007>
- Waseda, Y., ve Isshiki, M. (2002). Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals. In *Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56255-6>
- Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D., ve Doyle, F. (2014). A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
- Xiong, C., Meng, Y., Yao, C., ve Shen, C. (2009). Adsorption of erbium(III) on D113-III resin from aqueous solutions: batch and column studies. *Journal of Rare Earths*, 27(6), 923–931. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60364-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60364-6)
- Xiong, C., Zhu, J., Shen, C., ve Chen, Q. (2012). Adsorption and desorption of praseodymium (III) from aqueous solution using D72 resin. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(5), 823–830. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(12\)60405-4](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(12)60405-4)
- Yao, C. (2010). Adsorption and desorption properties of D151 resin for Ce(III). *Journal of Rare Earths*, 28(SUPPL. 1), 183–188. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60324-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60324-9)
- Yörükoğlu, A., Obut, A., ve Girgin, İ. (2003). Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite. *Hydrometallurgy*, 68(1–3), 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00199-8)
- Zhang, J., ve Edwards, C. (2013). Mineral decomposition and leaching processes for treating rare earth ore concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 52(3), 243–248. <https://doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000084>
- Zheng, D., Gray, N. B., ve Stevens, G. W. (1991). Comparison of naphthenic acid, versatic acid and d2ehpa for the separation of rare earths. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 9(1), 85–102. <https://doi.org/10.1080/07366299108918044>
- Zhu, L., ve Chen, J. (2011). Adsorption of Ce(IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin. *Journal of Rare Earths*, 29(10), 969–973. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60580-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60580-7)



## Rare Earth Element Doped ZnO Thin Films and Applications

Yeliz İpek<sup>1,2\*</sup>, Nagihan Karaarslan Ayhan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Munzur University, Tunceli Vocational School, Chemical and Chemical Processing Technologies Department, Tunceli, Turkey

<sup>2</sup> Munzur University, Rare Earth Elements Research and Application Center, Tunceli, Turkey

\*yelizipek@munzur.edu.tr , nkaraarslan@munzur.edu.tr 

Received date: 29.05.2021, Accepted date: 28.06.2021

### Abstract

In this review, general information has been given about the recent studies on thin film coating techniques, zinc oxide (ZnO) thin films and zinc oxide films doped with rare earth elements (REE). As a thin film coating method, the sol-gel method is widely used due to its economical nature. However, it has been seen that the magnetron sputter technique is also very popular due to its ease of application. Zinc oxide is a semiconductor with a wide band gap and is easy to produce and to supply. In addition, it does not have negative effects on the environment and human health. All these properties have led to intensive studies on zinc oxide. Due to its optical and electrical properties, it has found many different uses such as solar cells, light emitting diodes, gas sensors and flat panel displays. Recently, various studies have been carried out to improve the properties of zinc oxide and to create new areas of use by doping with rare earth elements.

**Keywords:** Rare earth element, REE-doped, thin film, coating, ZnO

## Nadir Toprak Elementleri Katkılı ZnO İnce Filmler ve Uygulamaları

### Öz

Bu derleme çalışmasında ince film kaplama teknikleri, çinko oksit ince filmler ve nadir toprak elementleri (NTE) katkılanmış çinko oksit (ZnO) filmler konusunda son yıllarda yapılan çalışmalar hakkında genel bilgilendirme yapılmıştır. İnce film kaplama metodu olarak, sol-jel metodu ekonomik olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte magnetron sputter tekniğinin de uygulama kolaylığı nedeniyle oldukça popüler olduğu görülmüştür. Çinko oksit geniş bant aralığına sahip bir yarıiletken ve hem üretimi hem de temin edilmesi kolay bir malzemedir. Bunun yanında çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri bulunmamaktadır. Bütün bu özellikleri çinko oksit üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına yol açmıştır. Optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar, gaz sensörleri ve düz panel ekranlar gibi çok farklı kullanım alanları bulmuştur. Son zamanlarda, nadir toprak elementleri katkılanma yapılarak çinko oksitin özelliklerini daha da üstün bir konuma getirme ve yeni kullanım alanları oluşturmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Nadir toprak elementi, NTE-katkılı, ince film, kaplama, ZnO

### INTRODUCTION

Thin film is a layer of thicknesses from a few micrometers to several Å. Thin films, which have gained momentum among the research and development studies carried out in recent years, particularly form the basis of electronic device technology. With the development of technology, novel methods are developed in scientific studies and innovative materials and technologies can be produced as a result of these studies. Thin film coating techniques have also reached an important status with the development of technology in recent

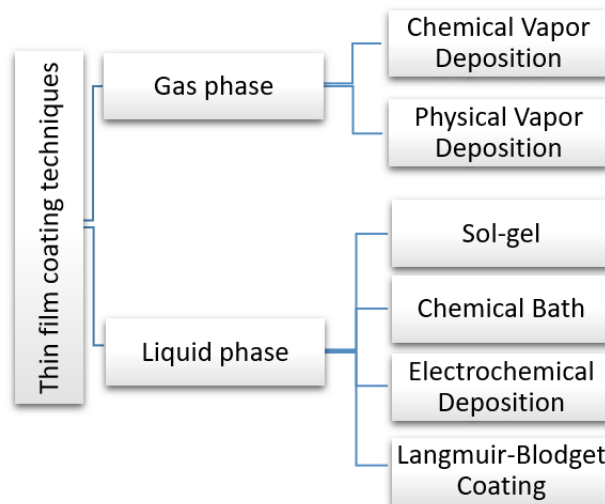
years. Thin films that can be produced in angstroms or nano thicknesses that are too thin to be seen with the naked eye can sometimes be used as a sensor, as a solar cell or as a functional element of optical systems. In addition to its wide band gap feature, its UV absorber feature and its antibacterial nature make zinc oxide a very interesting material (Manikandan et al., 2017).



Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.944792

## THIN FILM COATING TECHNIQUES

There are various taxonomies related to thin film coating techniques in the literature, the most commonly used methods are summarized in Figure 1.



**Figure 1.** Thin film coating techniques.

### Gas Phase

Among the thin film coating methods, when the material to be coated is in the gas phase, two types of coating techniques have been developed: Chemical vapor deposition and the physical vapor deposition methods.

### Chemical vapor deposition

Chemical vapor deposition (CVD) method is the storage of vapor phase reactants on the substrate surface in the reactor by heat or magnetic effect. In this method, film formation can be done even at low temperatures. This technique is also used for high purity nanoparticle synthesis. Chemical vapor deposition involves flowing precursor gas or gases into a chamber containing one or more heated objects to be coated. Chemical reaction occurs on and near the hot surfaces resulting in the deposition of thin film on the surface. Chemical by-product gases and unreacted gases exhausted out of the reactor. Chemical vapor deposition is done in hot-wall reactors, cold-wall reactors, sub-torr pressured reactors and above-atmospheric pressured

reactors with or without carrier gasses at temperatures in a wide range such as 200–1600 °C (Creighton and Ho, 2001). Even though there are different process configurations for the chemical vapor deposition method, they all have some common points:

1. Reactant gases are injected into the system and the reaction takes place on the substrate.
2. The temperature of the substrate is always under control.
3. The reactions of gaseous reactants on the substrate surface form the desired solid thin film.
4. By-products should be removed from the reactor environment as they will create impurities (Dopkin and Zuraw, 2003).

### Physical vapor deposition

Physical vapor deposition (PVD) technique is applied by evaporating or sputtering materials under vacuum. The process is based on the principle of separating atoms from the surface of a material that will be coated and adsorbing to the surface of the substrate to be coated.

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.944792

Physical vapor deposition processes are applied with two ways including evaporation and sputtering methods. The evaporation method is to deposit the coating material, which is evaporated by a heater in a vacuum environment, as a thin film layer on the material to be coated. The vapor phase required for PVD coatings is obtained by resistance, induction, electron bombardment and cathodic arc evaporation methods (Türküz, 2006). The evaporation process is generally carried out under  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  torr vacuum (Bunshah, 1980).

In the sputtering method, the solid raw material is ionized with aid of high energy and reactive gases and transformed into plasma to be adhered on the material to be coated in a controlled manner. The disadvantages of the system are the low deposition rate and low ionization effect in the plasma and the increase of the substrate temperature in the sputtering technique. In recent years, the effect of these disadvantages has been reduced by applying magnetic fields in sputtering technology (Smallman et al., 2007). The most important advantage of the sputtering method is that alloys with different evaporation rates at different vapor pressures can be successfully deposited without changing their composition. The high consumption of electricity causes the cost of the method to be higher than the evaporation method (Sönmezoğlu et al., 2012).

Recently, Mundra et al. (2021) developed an integrated deposition system comprising Physical Vapour Deposition (PVD) and Chemical Vapour Deposition (CVD) as sub systems to achieve a wide range of thin film depositions. The developed system can find applications to develop thin films of a range of material on various substrate materials.

### Liquid Phase

Liquid phase deposition techniques are classified as sol–gel coating, chemical bath coating, electrochemical deposition method and Langmuir–Blodgett coating method. Liquid phase coating methods are low cost methods and appropriate for large scale coatings with any geometry.

### Sol–gel deposition

Sol–gel coating process (soft chemistry) is based on the principle of adsorbing the solution of the substance to be coated on a surface and converting it into a solid phase by using dip coating, spin coating and spray coating methods (Toygun et

al., 2013). In sol–gel methods hydrolysis and condensation of molecular precursors is used to prepare organic and inorganic materials or thin films. The most important factors affecting the rate of hydrolysis and condensation reactions are pH, water ratio, temperature, catalyst type and concentration (Türhan, 2000). The applicability of the sol–gel process at room temperature and the ability to obtain products in various shapes, sizes and compositions have led to the increasing use of this technology in various scientific and engineering fields. Beside its good application under laboratory conditions, its use is gradually increasing for large–scale productions (Pierre, 1998).

Dip coating method is based on the principle of immersion and extraction of the substrate at the same speed. The dip coating method takes place in five stages: dipping, drawing up, coating, percolation, and evaporation. In the dipping stage, the substrate is dipped into the solution at a constant speed. It is kept in the solution for a short time. Subsequently, the substrate is pulled up at the same speed. In the coating stage, the parts of the substrate that come out of the solution are covered with the solution (Özer, 2007). In the flow–through stage, the solution coated on the substrate flows down dropwise. In the evaporation stage; the excess solution that cannot drip evaporates away from the surface and a dry gel is obtained on the substrate. The dry gel formed on the substrate becomes a film after oven drying.

Spin coating method is based on the principle that the solution is dropped on the substrate while rotating it around an axis horizontally and the solution spreads on the substrate surface by the effect of the centrifugal force. The spin coating method consists of 5 steps. In the drip step, the solution is dropped onto the substrate fixed on the rotating surface. The initially standing substrate is rotated at a certain speed and for a certain time. The substrate should reach the desired rotational speed in the shortest possible time. Because the rotational speed affects the uniform thickness of the film. During rotation, the solution dropped onto the substrate is spread over the entire surface of the substrate by centrifugal force. If the solution is dripped more than necessary, the excess solution is blown over the substrate. During the rotation, the thickness of the film decreases. At the end of the rotation, the thickness of the film becomes uniform over the entire surface of the substrate. After

evaporation and oven drying, a thin film is obtained (Brinker and Sherer, 1990).

In the spray coating method, the solution prepared to be coated is spread on the substrate surface with the help of a pressurized inert gas or air. After this process, thin film is obtained by applying evaporation and oven drying processes.

### **Chemical bath deposition**

The chemical bath deposition (CBD) method consists of a heated magnetic stirrer, a water bath, substrate and substrate holder, a thermometer and a pH meter.

The chemical bath deposition method is based on slowing down the reaction of the ions that will form the film in solution. The cleaned glass substrate is immersed in the prepared solution for a certain time to form thin films on the surface of the glass. Among the techniques used to prepare the thin film, CBD is a relatively inexpensive and simple method (Canci, 2009). In this system, we can list the parameters affecting the film quality and film thickness: pH value of the solution, temperature and reaction time of the solution, solvent concentration, structure and concentration of the catalysts used, annealing temperature and time, drying and drying atmosphere.

The most important advantages of the CBD method are that it can be applied at low temperature and atmospheric pressure, does not require expensive equipment, and is suitable for coating film on large surfaces (Sönmezoğlu et al., 2012).

### **Electrochemical deposition**

Metal coating or conductive polymer coating studies can be performed in the electrochemical coating technique (Aslan et al., 2016). By applying electrochemical polymerization process for the conductive polymer coating, the monomers in the solution can be polymerized on the electrode surface and coated on the surface. In electrochemical polymerization, the monomer is scanned in the anodic region by cyclic voltammetry or coated with a constant potential/current. The main factor in not performing polymerization in the cathodic region is polymerization. It is generally not achieved as a result of the instability of the radical anion consisting of monomers in this region. Electrochemical polymerization is carried out through a 3-electrode system. These are the working electrode, reference electrode and auxiliary

electrode. In the selection of the working electrode and auxiliary electrode, factors such as the type of monomer to be studied and the purpose of the study should be taken into account. If the spectroelectrochemical behavior of the polymer film in the visible region is to be examined, a transparent indium tin oxide (ITO) coated glass electrode should be used as the working electrode. Platinum (Pt) electrodes are generally used as auxiliary electrodes due to their inertness and high conductivity. Silver wire, Ag/AgCl and standard calomel electrode (SCE) are the most commonly used reference electrodes.

### **Langmuir–Blodgett coating**

This method was invented by Irving Langmuir and Katharine Blodgett for creating highly ordered monolayer films at the air/water interface and transferring these films to substrate surfaces. The Langmuir–Blodgett (LB) method entails the use of amphiphilic molecules with a polar "head group" and a hydrophobic "tail". When such amphiphilic molecules are dispersed onto the surface of water, the head groups point down, because they are strongly solvated by water, and the hydrophobic tails point up. The LB method has recently been used to coat substrate surface with monolayer and, after multiple transfers, multilayer films. Although setup of the coating process is difficult and there is a need of amphiphilic material for coating, excellent film thickness control, homogenous film formation and multilayer structures with varying layer compositions are possible with LB coating method (İpek, 2015).

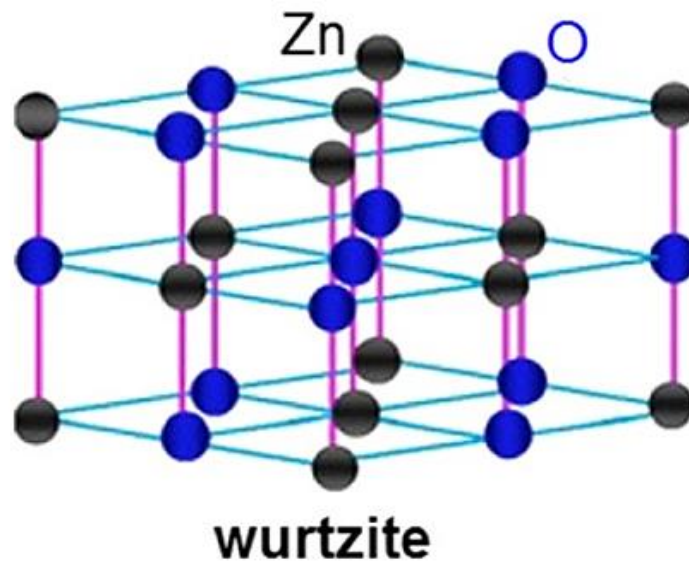
While two surfaces are covered with dip coating and Langmuir–Blodgett technique, a single surface can be covered in spin coating. In spray coating and electrochemical coating techniques, a single surface or both surfaces can be coated optionally. Plating with dip coating technique and Langmuir–Blodgett method is generally similar. However, with the Langmuir–Blodgett method, a more precise, controlled and nano-metric thickness or molecular size coating can be obtained. It is more difficult to make a molecular size sensitive coating in the dip coating technique. Both techniques involve the immersion of the substrate in the solution, and the speed of dipping and removal in both techniques is an important parameter for the smoothness of the coating.

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.944792

### ZnO THIN FILMS

In recent years, wide band gap semiconductor materials have attracted great attention from researchers and industry. The structural, electronic and optical properties of semiconductor materials used in many areas can be changed depending on the control of doped elements (Üzar, 2018). Doping process is carried out depending on the dopant concentration of the host material (Gottardi et al., 2013). ZnO, a semiconductor material, has an optical band gap of 3.37 eV and a large exciton

binding energy of 60 meV. ZnO has ideal properties such as low processing cost, being abundant in nature and non-toxic elements, resistance to radiation, high mechanical and thermal stability (Gezgin and Gündoğdu, 2021). ZnO is often called II–VI semiconductor because zinc and oxygen belong to groups 2 and 6 of the periodic table, respectively. It is known that II and VI group double compound semiconductors crystallize either in cubic zinc sulfide or in hexagonal wurtzite structure (Figure 2) where each anion is surrounded by four cations at the corner of a tetrahedron (Şener, 2019).



**Figure 2.** ZnO wurtzite structure (Kung and Sreenivas, 2016).

ZnO is preferred for use in many technological areas such as solar cells, light emitting diodes, gas sensors and flat panel displays due to its good optic and electrical properties, as well as its non-toxic, low cost, easy production (Anand et al., 2018a; Frieiro et al., 2020; Gottardi et al., 2013; Üzar, 2018). In addition, it is used in different applications such as blue luminescent devices, solar cell windows, laser diodes, optical sensors (Kayani et al., 2020). It is known that transition metal and rare earth element doped ZnO are called diluted magnetic semiconductors and these semiconductors are used in different areas due to their structural, electrical, magnetic and optical properties (Asikuzun et al., 2017). Rare earth ions are particularly interesting for areas such as photovoltaic photocatalysis, optoelectronic devices, and flat panel displays (Gottardi et al., 2013) and it is also known that the

optical activity of the material doped with rare earth ions is increased (Petersen et al., 2010).

### REE DOPED ZnO THIN FILMS

Gd and Al co-doped ZnO thin films for optoelectronic applications were obtained by Anand et al., (2018), and these films were prepared using nebulizer spray method. The films were determined to have an optical transmittance above 86% and good crystallinity. It has been stated that Gd co-doped thin film can produce high optical and good electrical conductivity for optoelectronic applications (Anand et al., 2018b). In a study carried out by Siraj et al., (2015), it has been reported that Y-doped ZnO thin films obtained by pulsed laser deposition have high transparency in visible region and can also be used in optoelectronic devices like solar cells, thin film transistors. Fenwich et al.,

Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.944792

(2007) investigated optical, magnetic, and structural behavior of transition metal and rare earth-doped (Gd, Eu, Tb) ZnO thin films. It was stated that rare earth-doped samples could be useful for optoelectronic applications. Minami et al., (2000) investigated the transparency and conductivity properties of Sc and Y doped thin ZnO films prepared using magnetron sputtering. It was determined that ZnO: Sc thin films had lower resistance than ZnO: Y thin films, and also an average transmittance of over 85% in the visible range were obtained for both of the thin films. Dielectric and magnetic properties of Ce-doped ZnO thin films prepared using sol-gel dip coating method were investigated by Kayani et al., (2020). It was found that the magnetic properties of thin films obtained with different Ce concentrations were better at 1% addition ratio of Ce, but the dielectric properties of these films were better at 5% of Ce. In a study, undoped ZnO and rare earth-doped ZnO thin films were prepared by sol-gel spin coating method (Üzar, 2018). The structural, optical, electrical properties and solar cell performances of undoped ZnO, Yb-doped ZnO, Eu-doped ZnO, Eu/Yb co-doped ZnO thin films were investigated. The average optical transmittance of the rare earth doped ZnO samples was found to be 98% at different regions in the visible light. The resistivity of the rare earth-doped ZnO samples was increased, and the solar cell performance of the ZnO nanostructures was improved with doping Yb and Eu elements. Er-doped ZnO thin films were obtained by spin coating method, and the structural and optical properties of these films depending on Er concentration and annealing temperature were investigated by Vettumperumal et al. (2015). It was reported that the average crystal size of 27.44 nm at 500 °C and 29.28 nm at 600 °C were obtained and the average transmission was to 80% with the calculated value of optical band gap being 3.26–3.32 eV. In the study reported by Llusca et al., (2014), Er doped ZnO and Er, Yb co-doped ZnO thin films were prepared with RF magnetron sputtering under different O<sub>2</sub>-rich atmospheres. It has been determined that the atmosphere during deposition affects the optical activity and the optical activity of erbium ions increases under the flow of oxygen. Also, visible up-conversion emission increased with the addition of Yb. Sm and Al co-doped ZnO thin films for opto-electronic applications were investigated by Anand et al., (2018a). These films

were deposited on the glass substrate using nebulizer spray pyrolysis method. Sm and Al co-doped ZnO thin films were showed high transparency (around 90%). Thin films have been found to be highly suitable for opto-electronic device applications (Anand et al., 2018a). Ce, Tb and Eu doped ZnO thin films were prepared by Frieiro et al., (2020) using RF magnetron sputtering and they developed monochromatic light emitting devices in blue for Ce, green for Tb and red for Eu (Frieiro et al., 2020). Luo et al. (2012) investigated photoluminescence properties of undoped and Ce-doped ZnO films prepared by DC magnetron sputtering. They compared the structural, optical, and photoluminescence properties of Ce doped ZnO thin films and undoped ZnO thin films. In addition, Ce-doped ZnO thin film showed a wide blue luminescence, and it was determined that these films could be used for potential applications in optoelectronic devices. Petersen et al., (2010) studied the structural and optical properties of Eu-doped ZnO thin films. These films were prepared using sol-gel method and magnetron reactive sputtering. When the structural studies of the films were evaluated, it was determined that the films prepared with magnetron reactive sputtering had better structural quality than the films prepared with sol-gel technique. In the study reported by Soumahoro et al., (2011), Yb-doped ZnO thin films were prepared by spray pyrolysis technique. It was determined that the thin films, which were evaluated for structural, optical, and electrical properties, had a visible transmittance of around 75–90% at about 375 nm for the main absorption edge at 3.3 eV. Er-doped ZnO nano thin films were prepared by sol-gel method and microstructure and electrical properties of the films prepared with different Er concentrations were examined by Asikuzun et al., (2017). It was observed that the microstructural, electrical and optical properties of ZnO films were improved with the contribution of rare earth element. Microstructure and chemical structure of undoped and Nd-doped ZnO thin films prepared by RF co-sputtering were studied by Gottardi et al. (2013). As a result of the changes in the film composition, structural changes were determined especially at low Nd atomic concentration ( $Nd \leq 3$  at.%). Transparent, antibacterial and conductive thin films can be achieved with REE doped ZnO thin film coating (Minami et al., 2000).



Review article/Derleme makale  
 DOI: 10.29132/ijpas.944792

## CONCLUSION

In summary, especially in the 2000s, it has been observed that many studies have been carried out on rare earth element doped zinc oxide thin film coatings. Sol-gel technique and magnetron sputtering method were preferred as thin film coating methods. The sol-gel technique has been preferred because it is economical and does not require special conditions. The magnetron sputtering method has been applied by many researchers because it produces smoother and higher quality thin films. However, it is very difficult to cover very large surface areas with the magnetron sputtering method as in the sol-gel method. Magnetron sputtering method is more suitable for coating small surfaces. As a result of the studies, an improvement in the desired direction has been observed in the electro-optical properties of ZnO thin films doped with rare earth element. On the other hand, doping the ZnO thin film with rare earth ions increased the optical activity of the material. ZnO thin film having high optical and good electrical conductivity for optoelectronic applications were achieved and the solar cell performance of the ZnO nanostructures was improved. Also, additive ratio of the REE ions affected the physical properties of ZnO films.

## CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article.

## RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

## REFERENCES

- Anand, V., Sakthivelu, A., Kumar, K.D.A., Valanarasu, S., Kathalingam, A., Ganesh, V., Shkir, M., AlFaify, S., Yahia, I.S. (2018a), Rare earth Sm<sup>3+</sup> co-doped AZO thin films for opto-electronic application prepared by spray pyrolysis, *Ceramics International*, 44(6), 6730–6738.
- Anand, V., Sakthivelu, A., Kumar, K.D.A., Valanarasu, S., Ganesh, V., Shkir, M., Kathalingam, A., AlFaify, S. (2018b), Novel rare earth Gd and Al co-doped ZnO thin films prepared by nebulizer spray method for optoelectronic applications, *Superlattices and Microstructures*, 123, 311–322.
- Asikuzun, E., Ozturk, O., Arda, L., Terzioglu, C. (2017), Microstructural and electrical characterizations of transparent Er-doped ZnO nano thin films prepared by sol-gel process, *Journal of Materials Science–Materials in Electronics*, 28(19), 14314–14322.
- Aslan, N., Başman, N., Uzun, O. (2016), Investigation of Optical, Morphological and Mechanical Properties of Diamond-Like Carbon Films Synthesized by Electrodeposition Technique Using Formic Acid, *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 2(2), 57–63.
- Brinker, C.J., Sherer, G.W. (1990), *Sol-Gel Science*, San Diego: Academic Press.
- Bunshah, R.F. (1980), High Rate PVD Processes. Agard Lecture Series No: 106, *Materials Coating Techniques*, pp. 21–26, London: Harford House.
- Canci, U. (2009), Determination of Electrical and Optical Properties of Doped and Undoped CdS Thin Films Prepared by CBD Method, Master Thesis, Gebze Institute of Technology, Institute of Engineering and Science, Gebze, Kocaeli.
- Creighton, J.R., Ho, P. (2001), *Chemical Vapor Deposition, Introduction to Chemical Vapor Deposition*, Editor: Jong-Hee Park, USA: ASM International.
- Dopkin, D.M., Zuraw, M.K. (2003), *Principles of Chemical Vapor Deposition*, Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers.
- Fenwick, W.E., Kane, M.H., Varatharajan, R., Zaidi, T., Fang, Z., Nemeth, B., Keeble, D.J., El-Mkami, H., Smith, G.M., Nause, J., Summers C.J., Ferguson I.T. (2007), Transition metal and rare earth-doped ZnO: a comparison of optical, magnetic, and structural behavior of bulk and thin films, *Zinc Oxide Materials and Devices II, Proceedings of SPIE*, Article number: 64741Q.
- Frieiro, J.L., Guillaume, C., Lopez-Vidrier, J., Blazquez, O., Gonzalez-Torres, S., Labbe, C., Hernandez, S., Portier, X., Garrido, B. (2020), Toward RGB LEDs based on rare earth-doped ZnO, *Nanotechnology*, 31(46), Article number: 465207.
- Gezgin, B. (2021), Production of N-ZnO/P-Si Heterojunction Diode Structures and Determination of Electrical Characteristics

- Depending on the Thickness of the ZnO Thin Film under the Illumination and Dark Environments, Master thesis, The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University, Konya.
- Gottardi, G., Pandiyan, R., Micheli, V., Pepponi, G., Gennaro, S., Bartali, R., Laidani, N. (2013), Effect of  $\text{Nd}^{3+}$  incorporation on the microstructure and chemical structure of RF sputtered ZnO thin films, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 178(9), 609–616.
- İpek, Y. (2015), Development of Electrochemical Sensors for Pesticide Detection, PhD Thesis, Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, Marmara Univ., İstanbul.
- Kayani, Z.N., Chaudhry, T., Riaz, S., Naseem S. (2020), Dielectric and magnetic properties of rare-earth metal Ce-doped ZnO thin films, *Journal of Electronic Materials*, 49(5), 3114–3123.
- Kung, S., Sreenivas, K. (2016), Defect free C-axis oriented zinc oxide (ZnO) films grown at room temperature using RF magnetron sputtering, *AIP Conference Proceedings*, 1731.
- Llusca, M., Lopez-Vidrier, J., Antony, A., Hernandez, S., Garrido, B., Bertomeu, J. (2014), Up-conversion effect of Er- and Yb-doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 562, 456–461.
- Luo, Q., Wang, L.S., Guo, H.Z., Lin, K.Q., Chen, Y., Yue, G.H., Peng D.L. (2012), Blue luminescence from Ce-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 108(1), 239–245.
- Manikandan, A., Manikandan, E., Meenatchi, B., Vadivel, S., Jaganathan, S.K., Ladchumanandasivam, R., Henini, M., Maaza, M., Aanand, J.S. (2017), Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La:ZnO) nanomaterials: Synthesis structural optical and antibacterial studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 1155–1161.
- Minami, T., Yamamoto, T., Miyata, T. (2000), Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 366(1–2), 63–68.
- Mundra, S.S., Pardeshi, S.S., Bhavikatti, S.S., Nagras, A. (2021), Development of an integrated physical vapour deposition and chemical vapour deposition system, *Materials Today: Proceedings*, ISSN 2214–7853.
- Özer, F.B. (2007), Surface Modification of Titanium and Its Alloys by Sol–Gel Dip Method, Master Thesis, I.T.U., Institute of Science and Technology, Istanbul.
- Petersen, J., Brimont, C., Gallart, M., Schmerber, G., Gilliot, P., Ulhaq–Bouillet, C., Rehspringer, J.L., Colis, S., Becker, C., Sloui, A., Dinia A. (2010), Correlation of structural properties with energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol–gel process and magnetron reactive sputtering, *Journal of Applied Physics*, 107(12), Article Number: 123522.
- Pierre, A.C. (1998), Introduction to Sol–Gel Processing, Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers.
- Siraj, K., Hashmi, J.Z., Naseem, S., Rafique, M.S., Shaukat, S. (2015), Microstructure and optical properties of rare-earth doped ZnO thin films, *Materials Today–Proceedings*, 2(10), 5365–5372.
- Smallman, R.E., Ngan, A.H.W. (2007), Physical Metallurgy and Advanced Materials, Seventh Edition, pp. 672, UK: Butterworth–Heinemann.
- Soumahoro, I., Schmerber, G., Douayar, A., Colis, S., Abd–Lefdil, M., Hassanain, N., Berrada, A., Muller, D., Slaoui, A., Rinnert H., Dinia A. (2011), Structural, optical, and electrical properties of Yb-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method, *Journal of Applied Physics*, 109(3), Article Number: 033708.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. (2012), Thin film production techniques, *Erciyes University Journal of the Institute of Science*, 28(5), 389–401.
- Şener, E. (2019), The Investigation of the Effect of the Annealing Temperature and the Nickel Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films, Master thesis, Atatürk University Graduate School of Natural and Applied Science Department of Nanoscience and Nanoengineering Department of Nanomaterials, Erzurum.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013), General Principles of Sol–Gel, *Sigma*, 31, 456–476.
- Türhan, İ. (2000), Preparation and Characterization of  $\text{TiO}_2$  and Doped  $\text{TiO}_2$  Thin Films, Master

Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.944792

Thesis, I.T.U. Institute of Science and Technology, Istanbul.


Türküz, M.C. (2006), Investigation and Optimization of Coating Parameters of Zirconium Nitride Thin Film Coating Made by Physical Vapor Deposition Method, Ph.D., Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology.

Üzar N. (2018), Investigation of detailed physical properties and solar cell performances of various type rare earth elements doped ZnO thin films, *Journal of Materials Science–Materials in Electronics*, 29(12), 10471–10479.

Vettumperumal, R., Kalyanaraman, S., Thangavel R. (2015), Optical constants and near infrared emission of Er doped ZnO sol–gel thin films, *Journal of Luminescence*, 158, 493–500.

## Hafif Nadir Toprak Elementi $^{144}\text{Sm}$ İzotopunun Foto-Nötron Tesir Kesiti Hesabı

**Deniz Canbula**

Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Alternatif Enerji Kaynakları Teknolojisi Programı, Manisa, Türkiye  
deniz.canbula@cbu.edu.tr 

Makale gönderme tarihi: 12.02.2021, Makale kabul tarihi: 24.06.2021

### Öz

Periyodik tabloda on yedi adet nadir toprak elementi bulunur ve bunlardan on beş tanesi lantanitler grubunda yer alır. Diğer iki tanesi ise skandinyum ve itriyumdur. Bu çalışmada, hafif ve ağır olarak iki gruba ayrılan nadir toprak elementlerinden hafif grubuna dahil olan samaryum izotopunun fotonükleer reaksiyonuna ait tesir kesiti değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar, farklı nükleer seviye yoğunluğu modelleri (Geri-kaydırılmış Fermi gaz modeli-BSFGM, Sabit sıcaklık modeli- CTM, Genelleştirilmiş süperakışkan modelGSM, Kollektif yarı-klasik Fermi gaz modeli-CSCFGM) kullanılarak TALYS 1.95 bilgisayar programı ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar EXFOR (Uluslararası Nükleer Veri Merkezi) deneysel veri tabanından alınan deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, kollektif yarı-klasik Fermi gaz modelinin (CSCFGM) deneysel verileri tahmin etmede ve açıklamada daha başarılı olduğu ve nadir toprak elementlerinin fotonükleer reaksiyonlarının tesir kesiti hesaplamalarında güvenle kullanılabilceği gösterilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Fotonükleer reaksiyon, nükleer seviye yoğunluğu, nadir toprak elementi, tesir kesiti, TALYS 1.95

## Calculation of Photonuclear Cross Section of Light Rare Earth Element $^{144}\text{Sm}$

### Abstract

There are seventeen rare earth elements in the periodic table and fifteen of them are in the group of lanthanides. The other two are scandium and yttrium. In this work, cross section of photonuclear reaction of samarium isotope, which is in the light group of rare earth elements divided into two groups as light and heavy, are calculated. The calculations are performed by using different nuclear level density models (BSFGM, CTM, GSM, CSCFGM) with TALYS 1.95 computer program. The obtained results are compared with experimental data taken from EXFOR experimental data base. When the results are examined, it has been shown that collective semi-classical Fermi gas model (CSCFGM) is more successful in predicting and explaining the experimental data and can be safely used in cross section calculations of photonuclear reactions of rare earth elements.

**Keywords:** Fotonuclear reaction, nuclear level density, rare earth element, cross section, TALYS 1.95

### GİRİŞ

Fotonükleer reaksiyon çalışmaları uzun yıllardır ilgi çekici konulardan bir tanesi olmuştur. Fotonların çekirdek ile olan etkileşimlerinin incelenmesi, temel nükleer yapı çalışmalarından bir nükleer reaktörün iç işleyişine, bir yıldızdaki iç süreçleri incelemeye kadar oldukça geniş bir alana yayılmaktadır. Nükleer reaktörler ile ilgili olarak fotonükleer reaksiyonlar reaktörün genel performansına katkı sağlarlar.

Nükleer astrofizik konuları ise fotonlar ile ilgili birçok reaksiyonu içerir. Aslında, fotonükleer reaksiyonlar gözlenen çok sayıda element üretimi yapan nükleosentez işlemlerinin çoğunda önemli yere sahiptir (Mathews ve ark.,1992;Rauscher ve ark.,2002). Ek olarak, fotonükleer reaksiyonlar foto-aktivasyon çalışmalarında da sıkça kullanılmıştır (Chen, ve ark.,1999). Temel ve uygulamalı fizik

alanlarında kendisine oldukça geniş bir çalışma alanı bulan fotonükleer reaksiyonlar aktif çalışma alanlarını kolaylaştırarak çalışmalarını ilginç hale getirmektedir.

Fotonükleer reaksiyonlarda, özellikle 30 MeV altındaki enerjilerde çekirdeklerin temel özelliklerine duyarlılık gösteren dev dipol rezonansın (GDR) baskındır. GDR ağır çekirdekler için 10-15 MeV, hafif çekirdeklere için 20-25 MeV enerji bölgesindedir. GDR enerjisinde maksimum fotoabsorpsiyon ve diğer fotonükleer reaksiyonların tesir kesitlerinin meydana geldiği bilinmektedir (Kawano, ve ark.,2020). Dolayısıyla, GDR'nin baskın olduğu enerjilerde gerçekleşen fotonükleer reaksiyonlar ayrıca önemlidir. Samaryum doğada yedi izotopun birleşiminden oluşur. Bunlar  $^{144}\text{Sm}$  (%3.1),  $^{147}\text{Sm}$  (%15),  $^{148}\text{Sm}$  (%11.2),  $^{149}\text{Sm}$  (%13.8),  $^{150}\text{Sm}$  (%7.4),  $^{152}\text{Sm}$  (%26.7) ve  $^{154}\text{Sm}$  (%22.8) dir ve bunların içinde 144, 149, 150, 152, 154 kütle numaralı Samaryum izotopları kararlıdır. Samaryum izotoplarının en yaygın kullanım alanı kalıcı mıknatıslar ve lazerlerdir. Samaryum izotopları içerisinde en kararlı ve yarı-sihirli olan  $^{144}\text{Sm}$  izotopu, radyasyon kalkanı uygulamalarında (Florez ve ark.,2018) kullanılmaktadır. Ağır bir izotop olan  $^{144}\text{Sm}$  izotopunun GDR'nin baskın olduğu enerji aralığında (10-13 MeV) bir reaksiyonunun tercih edilmesi ve incelenmesi literatür açısından önem arz etmektedir.

Nükleer reaksiyonların tesir kesiti hesaplamalarında özellikle hafif parçacıklar (proton, nötron, triton, gama gibi) ile indüklenerek oluşan reaksiyonlarda yapılmış birçok deneysel (Vagena ve Stoulos,2017) ve teorik (Kaplan ve ark.,2014; Aydın ve ark.,2015; Kaplan ve ark.,2015; Canbula, 2017; Özdoğan ve ark.,2018 ; Yiğit,2018; Artun,2018; Artun,2019; Sarpün ve ark.,2019; Şekerci ve ark.,2019; Canbula, 2020a; Canbula, 2020b; Özdoğan ve ark.,2020) çalışma literatürde mevcuttur. Yapılan teorik çalışmalarda farklı bilgisayar programları kullanılarak tesir kesir kesiti değerleri elde edilmiş ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada, hafif nadir toprak elementlerinden birisi olan  $^{144}\text{Sm}$  izotopunun fotonükleer reaksiyonuna ait tesir kesiti değerleri farklı nükleer seviye yoğunluğu modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda TALYS1.95 (Koning ve ark.,2008) bilgisayar kodunun en güncel versiyonu tercih edilmiştir. Elde edilen teorik sonuçlar EXFOR (Uluslararası Deneysel Veri

Merkezi) deneysel veri tabanından alınan reaksiyona ait deneysel veriler (Filipescu ve ark.,2014) ile karşılaştırılmıştır. Tercih edilen dört adet nükleer seviye yoğunluğu modelleri ile aynı anda hesap yapılabilen ve karşılaştırılabilen nadir toprak elementi  $^{144}\text{Sm}$  olduğu için bu çalışmada sadece bu izotop tercih edilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan modellerin detayları Materyal ve Metot, elde edilen sonuçlar Bulgular ve sonuçların yorumlanması Sonuçlar ve Tartışma bölümlerinde sunulmuştur.

## MATERYAL VE METOT

Nükleer seviye yoğunluğu, belirli bir enerji aralığında bulunan uyarılmış seviyelerin sayısı olarak tanımlanır ve yaklaşık 80 yıldır üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Hesaplamalarda, literatürde güncel olarak kullanılan dört adet nükleer seviye yoğunluğu modeli kullanılmıştır.

### Geri-Kaydırılmış Fermi Gaz Modeli (BSFGM)

BSFGM, seviye yoğunluğunu tanımlamak için Fermi gaz modelini kullanarak modifiye edilmiş bir modeldir (Dilg ve ark.,1973).

Uyarılma enerjisi (E), spin (J) ve pariteye ( $\Pi$ ) bağlı seviye yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(E, J, \Pi) = \frac{1}{2} \frac{2J+1}{2\sqrt{2\pi\sigma^3}} \exp \left[ -\frac{(J+1/2)^2}{2\sigma^2} \right] \frac{\sqrt{\pi}}{12} \frac{\exp [2\sqrt{a}U]}{a^{1/4}U^{5/4}} \quad (1)$$

ile verilir. Burada,  $\sigma^2$  spin eşik parametresi,  $U = E - \Delta$  etkin uyarılma enerjisi ve  $\Delta = \delta + n \frac{12}{\sqrt{A}}$  enerji kaymasıdır. Tek- tek çekirdekler için  $n = -1$ , çift-çift çekirdekler için  $n = 1$  ve tek çekirdekler için  $n = 0$  alınır ve  $\delta$  ayarlanabilir bir parametredir.  $a$ , seviye yoğunluğu fonksiyonunun en temel bileşeni olan seviye yoğunluğu parametresidir ve düşük enerjilerde kabuk etkilerinin varlığını ve bunların yüksek enerjilerde ortadan kaybolmasını fenomenolojik bir şekilde hesaba katar.

$$a = \tilde{a} \left( 1 + \delta W \frac{1 - \exp [-\gamma U]}{U} \right) \quad (2)$$

Etkin uyarılma enerjisinin sıfıra gittiği durumda ortaya çıkan diverjans problemi giderildikten sonra (Grossjean ve ark.,1985) toplam seviye yoğunluğu fonksiyonu



$$\rho^{top}(U) = \frac{1}{12\sqrt{2}\sigma} \frac{\exp[2\sqrt{aU}]}{a^{1/4}U^{5/4}} \quad (3)$$

şeklinde elde edilir.

### Sabit Sıcaklık Modeli (CTM)

Gilbert ve Cameron tarafından 1965 yılında önerilen (Gilbert ve Cameron,1965) bu modelde, uyarılma enerjisi iki bölümde ele alınır. 0 MeV'den bir  $E_M$  eşleşme enerjisine kadar sabit sıcaklık parametresini eşleştirerek ve  $E_M$  enerjisinden yüksek uyarılma enerjilerin de Fermi gaz modelini kullanarak sorunun çözülmesi amaçlanmıştır. Fermi gaz modeli, tek parçacık durumlarının uyarılmış çekirdek seviyelerine eşit aralıklarla yerleştiğini ve kollektif seviyelerin olmadığını kabul eder. Böylece, toplam seviye yoğunluğu

$$\rho_{CTM}^{top}(E) = \begin{cases} \rho_T^{top}, & E \leq E_M \\ \rho_F^{top}, & E > E_M \end{cases} \quad (4)$$

şeklinde bulunur. Düşük uyarılma enerjisi için, CTM,  $N(E)$  ilk ayrık seviyelerinin eksponansiyel bir ifade ile yeniden üretilebileceğine dair deneysel kanıtlar mevcuttur. Bu yasa sabit sıcaklık yasasıdır ve

$$N(E) = \exp\left(\frac{E-E_0}{T}\right) \quad (5)$$

ile tanımlanır.  $T$  nükleer sıcaklık ve  $E_0$  ifadeleri formülü ayrık seviyelere ayarlamaya yarayan parametrelerdir. Buna göre, toplam seviye yoğunluğunun sabit sıcaklık kısmı

$$\rho_T^{top}(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{1}{T} \exp\left(\frac{E-E_0}{T}\right) \quad (6)$$

olur.

### Genelleştirilmiş Süperakışkan Model (GSM)

Genelleştirilmiş süperakışkan model, BCS teorisini (Ignatyuk,1979;Ignatyuk,1993) temel alan çiftlenme korelasyonlarını hesaba katar. Bu çiftlenme korelasyonları, düşük enerjilerde süperakışkan davranıştan Fermi gaz modeli ile açıklanan yüksek enerjili bölgeye bir faz geçişi ile karakterize edilirler. Bu modelde, parametrelendirmede çözülmemiş sorun yoktur. Çiftlenme korelasyonları ve kollektif (vibrasyonel ve rotasyonel) etkileri BCS teorisine göre hesaba katan toplam seviye yoğunluğu

$$\rho^{top}(E) = \rho_{qp}(E)K_{vib}(E)K_{rot}(E) \quad (7)$$

ile verilir. Burada  $\rho_{qp}$ , quasi-parçacık (sanki-parçacık) seviye yoğunluğu,  $K_{vib}$  vibrasyonel,  $K_{rot}$  rotasyonel etkilerdir.

### Kollektif Yarı-Klasik Fermi Gaz Modeli (CSCFGM)

Fermi gaz modeline dayalı yakın zamanda önerilen nükleer seviye yoğunluğu modeli CSCFGM (Canbula,2014), kollektif etkileri en temelde seviye yoğunluğu fonksiyonuna dahil eder. Bu modele göre seviye yoğunluğu parametresi bir Laplace dağılıma karşılık gelir ve  $U$  etkin uyarılma enerjisine bağlı olarak

$$a(U) = \tilde{a} \left(1 + A_c \frac{S_n \exp(-|U-E_0|/\sigma_c'^3)}{\sigma_c'^3}\right) \quad (8)$$

ifadesi ile verilir. Burada,  $S_n$  nötron ayrılma enerjisi,  $E_0$  çift-çift çekirdeklerin  $2^+$  seviyelerine karşılık gelen uyarılma enerjisi değeridir.  $A_c$  kollektif şiddettir ve  $T_c$  kritik sıcaklığındaki şekil bağımlısı kabuk düzeltme enerjisi olarak tanımlanır.

$$T_c = \frac{S_n}{\tilde{a}} \quad (9)$$

$$A_c = [M_{den} - M_{LDM}] \frac{\tau_c}{\sinh\tau_c} \quad (10)$$

Burada  $\tau_c = 2\pi^2 T_c / \hbar\omega$  ( $\hbar\omega = 41A^{1/3} \text{MeV}$ ),  $M_{den}$  deneysel kütle ve  $M_{LDM}$  sıvı damlası modeline karşılık gelen kütlelerdir.

### TALYS Bilgisayar Programı

TALYS, nükleer reaksiyonların tesir kesiti hesaplamaları için yaygın olarak kullanılan bilgisayar programlarından bir tanesidir. Protonlar, nötronlar, döteronlar, tritonlar, alfa parçacıkları ve gama ışınlarını içeren nükleer reaksiyonları 1 keV ile 1 GeV enerji aralığında simüle edebilen bir programdır. TALYS hem temel hem de uygulamalı bilimlerde tercih edilmektedir. Fortran 77 programlama dili ile yazılan TALYS, son 10 yıllık süreçte 5 binden fazla bilimsel çalışmada kullanılmıştır. Zaman içerisinde sürekli olarak güncellemeler yapılarak TALYS üzerinde görülen eksiklikler giderilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada da TALYS'in en son versiyonu kullanılarak farklı nükleer seviye yoğunluğu

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.879068

modelleri program içerisine birer opsiyonel girdi olarak dahil edilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalar yapılırken CSCFGM'nin diğer modellerden en büyük farkı ayarlanabilir parametre içermemesi olduğu için (yani global bir parametrisasyona sahip olması) diğer modeller TALYS içinde tanımlanıp hesaplamalar yapılırken onlar içinde global parametrisasyon seçimi yapılmıştır. Böylece modellerin birbirleri ve deneysel veriler ile adil bir karşılaştırılması sunulmuştur.

## BULGULAR

Bu çalışmada hafif nadir toprak elementlerinden bir tanesi olan  $^{144}\text{Sm}$  izotopunun fotonükleer tesir

kesiti değerleri literatürde güncel olarak kullanılan dört farklı nükleer seviye yoğunluğu modeli kullanılarak TALYS 1.95 bilgisayar programı yardımıyla hesaplanmıştır. Modellere ait elde edilen tüm teorik sonuçlar hem birbirleriyle hem de reaksiyona ait deneysel veriler ile karşılaştırılmış ve şekil üzerinde sunulmuştur. Sonuçlar ayrıca, tablo halinde tüm modeller ve deneysel çalışma şeklinde sunulmuştur.

Sonuçlar incelendiğinde, literatürdeki en eski modeller olan BSFGM, CTM ve GSM'nin deneysel verilere uzak sonuçlar verdiği açıkça görülmektedir. Bu modeller içerisinde, sadece CTM'nin artan

**Tablo**  $^{144}\text{Sm}(\gamma, n)^{143}\text{Sm}$  reaksiyonunun 10-13 MeV enerji aralığında tesir kesiti değerleri için teorik modellerin ve deneysel çalışmanın sonuçları (mb cinsinden)

Geri kaydırılmış Fermi gaz modeli (BSFGM)	Sabit sıcaklık modeli (CTM)	Genelleştirilmiş süperakışkan model (GSM)	Kollektif yarı-klasik Fermi gaz modeli (CSCFGM)	Deneysel veriler
5,21885	7,22498	5,07393	10,4777	21,42±1,42
13,1748	17,1644	12,7643	23,1747	37,75±2,08
19,7187	24,4609	19,0613	31,4102	42,73±2,45
24,0182	28,9254	23,1511	36,2922	55,92±2,72
27,0279	31,9349	25,9572	39,6998	69,43±3,76
29,2811	34,1317	27,9968	42,3716	95,72±4,41
31,0524	35,8227	29,5398	44,6244	
32,5341	37,2631	30,8038	46,6646	
33,7601	38,4035	31,7928	48,4845	
34,7717	39,2867	32,5402	50,1329	
35,6430	40,0487	33,1443	51,7036	
36,8035	41,2106	34,0887	53,5821	
38,0808	42,4099	35,1224	55,5528	
39,1994	43,3610	35,9469	57,3868	
40,3640	44,3294	36,7867	59,2980	
42,3314	46,5804	38,5997	62,2160	
50,9414	55,1477	46,6531	71,4437	
61,6005	62,2191	57,0003	82,6317	
81,4833	69,3968	77,0778	89,6552	
97,0962	70,0177	92,7269	96,0194	
109,978	84,9402	105,633	102,625	
121,430	92,8113	117,077	109,480	
132,140	100,508	127,727	116,587	
142,579	108,427	138,100	124,172	
153,053	117,321	148,561	132,788	

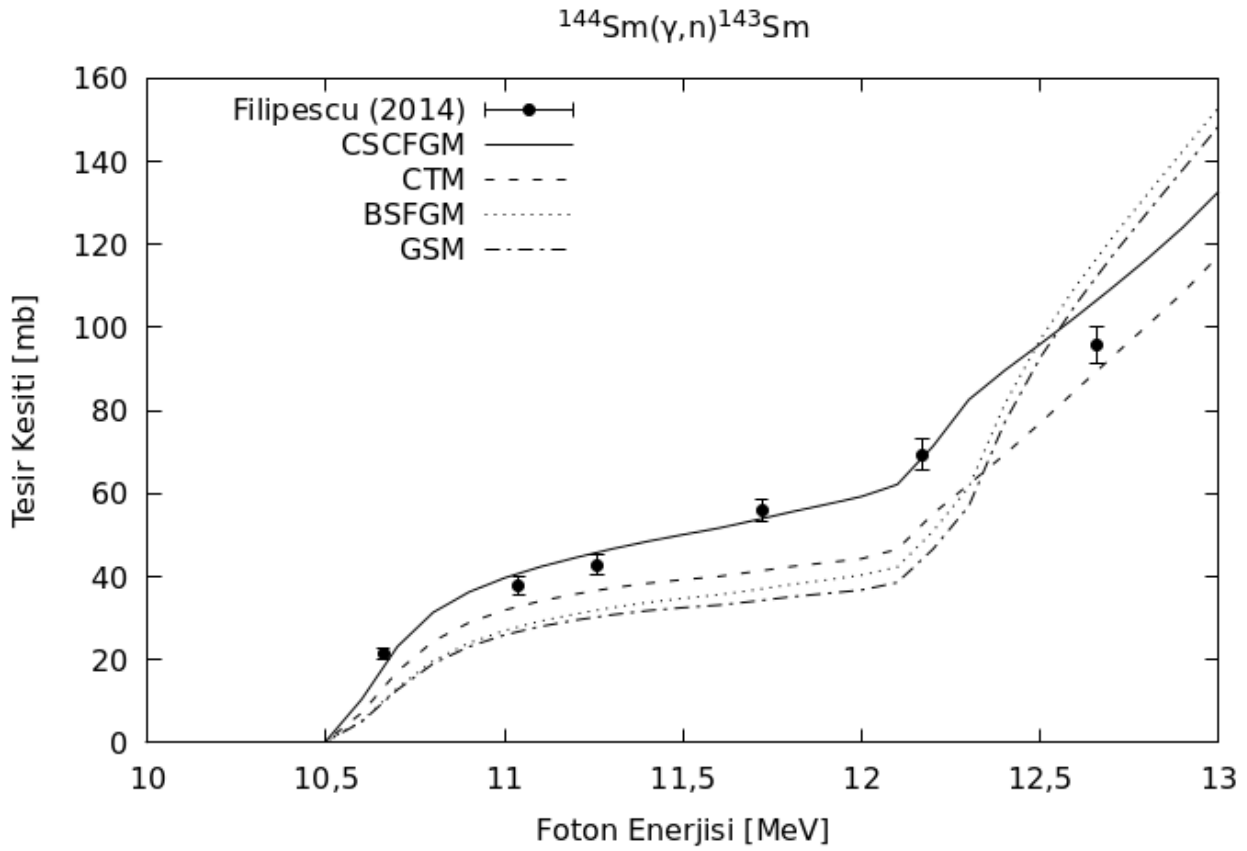
enerjilerde biraz daha deneysel verilerin eğilimine doğru olduğu söylenebilir. Şekil üzerinde düz kırmızı

çizgi ile gösterilen diğer modellere göre çok daha yakın zamanda ortaya konmuş olan CSCFGM'nin

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.879068

deneysel verileri tekrar sağlamada oldukça başarılı olduğu görülmektedir. CSCFGM'nin diğer modellerden en büyük farkı, çekirdeğin kollektif etkilerinin nükleer seviye yoğunluğu fonksiyonuna sonradan bir çarpan olarak eklemek yerine en temelde fonksiyonun içerisine dahil edilmiş olması ve ayarlanabilir parametre içermemesidir. Bu durumda, literatürde 1930'lu yıllardan beri kabul görmüş ve

güncel olarak kullanılan nükleer seviye yoğunluğu modellerinin (BSFGM,CTM,GSM) belirgin bir eksikliğinin bu son model (CSCFGM) ile giderilmiş olmasının bir uygulaması olarak yapılan bu çalışmada sonuçlar gösteriyor ki, CSCFGM  $^{144}\text{Sm}$  izotopunun fotonötron reaksiyonlarının tesir kesiti hesaplamalarında güvenle kullanılabilir.



Şekil (renkli)  $^{144}\text{Sm}(g,n)^{143}\text{Sm}$  fotonükleer reaksiyonuna ait tesir kesiti değerlerinin farklı nükleer seviye yoğunluğu modelleri kullanılarak elde edilen sonuçların birbirleri ve deneysel veriler ile karşılaştırılması.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma sonuçlarımızı özetlersek,

- $^{144}\text{Sm}(g,n)^{143}\text{Sm}$  reaksiyonu için elde edilen teorik sonuçlar içerisinde deneysel verilere en yakın sonucu veren modelin CSCFGM olduğu görülmüştür.
- Değerlendirme sonucunda deneysel verilere en uzak tahmin veren model GSM olmuştur. Bu modelin düşük enerjilerde göz önüne aldığı süperakışkan davranışın  $^{144}\text{Sm}$  izotopunun fotonötron

tesir kesiti hesabı için iyi sonuç vermediği bu çalışma ile ortaya konmuştur.

Nükleer reaksiyonlar için yapılan teorik çalışmaların en önemli amaçlarından birisi de deneysel verilerin bulunmadığı enerji aralıklarına reaksiyonların genişletilebileceğini gösteren hesaplamalar ortaya koyabilmektir. Bu sayede ileride nükleer reaksiyonlar ile ilgili yapılacak deneysel ve teorik çalışmalara ön bilgi sağlanmaktadır. Bu çalışmada, literatürde en son kabul gören nükleer seviye yoğunluğu modeli

Research article/Araştırma makalesi  
 DOI: 10.29132/ijpas.879068

olan CSCFGM'nin de  $^{144}\text{Sm}$  izotopunun fotonötron reaksiyonu tesir kesiti hesabı için güvenle kullanılabilir bir araç olduğu sunulmuştur.

### ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar bu çalışmada herhangi bir şekilde çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

### ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyduğunu beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Mathews, G.J., Howard, W.M. vd., (1992). R-process nucleosynthesis in the high-entropy supernova bubble. *The Astrophysical Journal*, 399, 656-664.
- Rauscher, T., Heger, A., Hoffman, R.D., Woosley, S.E. (2002). Nucleosynthesis in massive stars with improved nuclear and stellar physics. *The Astrophysical Journal*, 576, 323-348.
- Chen, W., Xu, B., Li, Y., (1999). Production of several neutron deficient nuclides through photonuclear reactions. *Journal of University of Science and Technology of China*, 02.
- Kawano, T. vd., (2020). IAEA photonuclear data library 2019. *Nuclear Data Sheets*, 163,109-162.
- Koning, A.J., Hilaire, S., Duijvestijn, M.C., (2019). Talys 1.95 A nuclear reaction program. <http://www.talys.eu/>
- Exfor, Brookhaven National Laboratory, National Nuclear Data Center, EXFOR/CSISRS (Experimental Nuclear Reaction Data File). (<http://www.nndc.bnl.gov/exfor/>)
- Filipescu, D.M. vd., (2014). Photoneutron cross sections for samarium isotopes: Toward a unified understanding of  $(\gamma, n)$  and  $(n, \gamma)$  reactions in the rare earth region. *Physical Review C*, 90, 064616.
- Florez, R., Colorado, H.A., Giraldo, C.H., Alajo, A., (2018). Preparation of characterization of Portland cement pastes with Sm203 microparticle additions for neutron shielding applications. *Construction and Building Materials*, 191, 498-506.
- Kaplan, A., Özdoğan, H., Aydın, A., ve Tel, E. (2014). Photo-neutron cross-section calculations of 142,143,144,145,146,150 Nd rare-earth isotopes for  $(\gamma, n)$  reaction. *Physics of Atomic Nuclei*, 77(11), 1371-1377.
- Aydın, A., Pekdoğan, H., Kaplan, A., Sarpün, İ. H., Tel, E., ve Demir, B. (2015). Comparison of level density models for the 60, 61, 62, 64 Ni (p, n) reactions of structural fusion material nickel from threshold to 30 MeV. *Journal of Fusion Energy*, 34(5), 1105-1108.
- Kaplan, A., Sarpün, İ. H., Aydın, A., Tel, E., Çapalı, V., & Özdoğan, H. (2015).  $(\gamma, 2n)$ -Reaction cross-section calculations of several even-even lanthanide nuclei using different level density models. *Physics of Atomic Nuclei*, 78(1), 53-64.
- Vagena, E., ve Stoulos, S. (2017). Average cross section measurement for  $^{162}\text{Er}(\gamma, n)$  reaction compared with theoretical calculations using TALYS. *Nuclear Physics A*, 957, 259-273.
- Özdoğan, H., Şekerci, M., Sarpün, İ. H., ve Kaplan, A. (2018). Investigation of level density parameter effects on (p, n) and (p, 2n) reaction cross-sections for the fusion structural materials  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{90}\text{Zr}$ . *Applied Radiation and Isotopes*, 140, 29-34.
- Yiğit, M. (2018). A review of (n, p) and (n,  $\alpha$ ) nuclear cross sections on palladium nuclei using different level density models and empirical formulas. *Applied Radiation and Isotopes*, 140, 355-362.
- Artun, O. (2018). Calculation of productions of PET radioisotopes via phenomenological level density models. *Radiation Physics and Chemistry*, 149, 73-83.
- Artun, O. (2019). Calculation of productions of medical  $^{201}\text{Pb}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{186}\text{Re}$ ,  $^{111}\text{Ag}$ ,  $^{103}\text{Pd}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{77}\text{Kr}$ ,  $^{77}\text{As}$ ,  $^{67}\text{Cu}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{47}\text{Sc}$  and  $^{32}\text{P}$  nuclei used in cancer therapy via phenomenological and microscopic level density models. *Applied Radiation and Isotopes*, 144, 64-79.
- Sarpün, İ. H., Özdoğan, H., Taşdöven, K., Yalim, H. A., ve Kaplan, A. (2019). Theoretical photoneutron cross-section calculations on Osmium isotopes by Talys and Empire codes. *Modern Physics Letters A*, 34(26), 1950210.
- Şekerci, M., Özdoğan, H., ve Kaplan, A. (2019). Investigation on the Different Production Routes of  $^{67}\text{Ga}$  Radioisotope by Using Different Level Density Models. *Moscow University Physics Bulletin*, 74(3), 277-281.
- Özdoğan, H., Şekerci, M., ve Kaplan, A. (2020). Photoneutron cross-section calculations of  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$  and  $^{107}\text{Ag}$  Isotopes with newly obtained Giant Dipole Resonance parameters. *Applied Radiation and Isotopes*, 165, 109356.
- Dilg, W. vd., (1973). Level density parameters for the back-shifted fermi gas model in the mass range  $40 < A < 250$ . *Nuclear Physics Section A*, 217, 269,298.
- Grossjean, M.K., ve Feldmeier, H., (1985). Level density of a Fermi gas with pairing interactions. *Nuclear Physics A*, 444, 113.
- Gilbert, A., ve Cameron, A.G.W., (1965). A composite nuclear level density formula with shell corrections. *Canadian Journal of Physics*, 43, 1446-1496.
- Ignatyuk, A.V. vd., (1993). Density of discrete levels in  $^{116}\text{Sn}$ . *Physical Review C*, 47, 1504.
- Ignatyuk, A.V., Istekov, K.K., ve Smirenkin, G.N. (1979). Yadernaja Fizika English translation: *Soviet Journal Nuclear Physics*, 29(4), 875.

Research article/Araştırma makalesi  
DOI: 10.29132/ijpas.879068

- Canbula, B., vd., (2014). A Laplace like formula for the energy dependence of the nuclear level density parameter. *Nuclear Physics A*, 929, 54-70.
- Canbula, B., (2017). Collective effects in deuteron induced reactions of aluminum. *Nuclear Instruments and Methods Section B*, 391, 73-77.
- Canbula, B., (2020). 55Mn izotopunun fotonükleer tesir kesitleri üzerinde kolektif nükleer seviye yoğunluğunun etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24, 138-142.
- Canbula, D., (2020). Cross section analysis of proton-induced nuclear reactions of thorium. *Nuclear Instruments and Methods Section B*, 478, 229-232.



## Nadir Toprak Minerallerinin Fiziksel Ayrılması ve Flotasyonu: Derleme

Ayşe Erdem\*, Yurdaer Babuçoğlu, Haydar Güneş, Hüseyin Eren Obuz, Elif Özdemir, Çiğdem Kara, Şölen Diktepe, Mekkiye Betül Akgül, Buse Özen İlik, Hasan Akçay

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi, 06530, Ankara, Türkiye

\*ayse.erdem@mta.gov.tr<sup>ID</sup>, yurdaer.babuccuoglu@mta.gov.tr<sup>ID</sup>, haydargunes35@gmail.com<sup>ID</sup>,

h.eren.obuz@gmail.com<sup>ID</sup>, elif.ozdemir@mta.gov.tr<sup>ID</sup>, cgdmrhl92@gmail.com<sup>ID</sup>,

diktepesolen@gmail.com<sup>ID</sup>, mbetul.akgul@gmail.com<sup>ID</sup>, buseozen9@gmail.com<sup>ID</sup>,

hasan.akcay@mta.gov.tr<sup>ID</sup>

Makale gönderme tarihi: 28.04.2021, Makale kabul tarihi: 11.07.2021

### Öz

Nadir toprak elementleri (NTE) skandiyum, itriyum ve lantanit serisinde yer alan 17 adet metalik elementi içermekte ve kimyasal olarak birbirine benzer özellikler göstermektedir. Bu elementler 250'den fazla mineralin içerisinde bulunmakta ve bu minerallerden bastnazit, monazit ve ksenotim işletilmektedir. Günümüzde bu elementleri içeren maden yataklarının keşifleri devam etmekte ve yeni yataklar bulunmaktadır. NTE yatakları karbonatlar, alkali/peralkali magmatik kayalar, plaser ve iyon adsorpsiyon killeri olmak üzere 4 farklı sınıfa ayrılmaktadır. Bu çalışmada, NTE hakkında genel bilgi, kullanım alanları, rezerv durumu ve üretim miktarı ile ilgili veriler verilmiştir. Ayrıca, NTE minerallerinin fiziksel zenginleştirme yöntemlerinden bahsedilmiştir. Bu yöntemlerden ön zenginleştirmede en sık kullanılan flotasyon yöntemi üzerine yapılan çalışmalar, kullanılan reaktifler ve mekanizmaları incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bastnazit, fiziksel zenginleştirme, flotasyon, monazit, Nadir toprak elementleri

## Physical Separation and Flotation of Rare Earth Minerals: Review

### Abstract

Rare-earth elements (REE) defined as 17 metallic elements includes scandium, yttrium and lanthanide series and have similar chemically properties. REE are found in more than 250 minerals, however only a few them used for productions such as bastnasite, monazite and xenotime. Nowadays, exploration of ore deposits containing REE continues and new deposits are discovered. REE ore deposits can be divided into 4 different groups as carbonates, alkali/peralkaline igneous rocks, placer and ion adsorption clays. In this study, general information about REE, usage areas, reserve situation and production amount are given. Physical separation methods information are also given. Among these methods, studies on the most commonly used flotation method, used reagents and their mechanisms were examined.

**Keywords:** Bastnasite, physical separation, flotation, monazite, rare earth elements

### GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE) terimi skandiyum, itriyum ve lantanit serisinde yer alan ve kimyasal özellikleri benzer olan toplam 17 adet metalik elementi tanımlamaktadır. Bu 17 elementten sadece Pm sembolüne sahip prometyum sentetik olarak üretilmiş olup geri kalan 16 element doğada bulunmaktadır. Kimyasal olarak birbirlerine benzer özellikte olduklarından dolayı mineralde ve cevher yataklarında sürekli bir arada bulunmaktadır (Krishnamurthy & Gupta, 2015). NTE temelde iki alt gruba ayrılmaktadır. Bunlar; hafif nadir toprak elementleri (hNTE) ve

ağır nadir toprak elementleridir (aNTE). hNTE seryum grubu olarak bilinmekte ve lantandan başlayarak evropiyuma kadar gitmektedir. aNTE ise itriyum grubu olarak bilinmekte ve gadolinyumdan başlayarak lütesyuma kadar olan elementleri ve ek olarak itriyumu da içermektedir. Skandiyum ve itriyumun NTE içerisinde yer almalarının nedeni, NTE ile benzer çekirdek yapısı özelliklerini göstermeleridir. NTE keşfedilmesi ile birlikte ticari, endüstriyel, tıbbi, uzay uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. NTE'nin elektromanyetik, manyetik ve kimyasal

özellikleri sayesinde bu alanlarda önemli bir yere sahip olmuştur (Jha, 2014; Obuz vd., 2018).

NTE mineralleri, doğada tek başına bulunmazlar. Genellikle, bir mineralin içerisinde birden fazla NTE birlikte bulunabilmektedir. Bugüne kadar 250'den fazla NTE içeren mineral tespit edilmiştir. Buna rağmen en fazla 10-12 tane NTE içeren mineral değerli olarak görülmektedir. Bu mineraller sırasıyla; bastnazit, monazit, ksenotim, flosorit, parisit, fergusonit, gadolinit, sinçisit, polikraz ve loparittir (Zhang vd., 2016).

Bu çalışma kapsamında NTE içeren karbonatlı, oksitli, fosfatlı ve silikatlı mineraller incelenmiştir. Çalışma içeriğinde geçen karbonatlı mineraller ansilit ( $(\text{Sr}(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O})$ ), basnazit ( $(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$ ), parisit ( $(\text{Ca}(\text{Ce},\text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2)$ ) ve sinçisit ( $(\text{Ca}(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)_2\text{F})$ ). NTE içeren oksitli mineraller sırasıyla, kolumbit ( $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), fergusonit ( $\text{YNbO}_4$ ), loparit ( $(\text{Ce},\text{Na},\text{Ca})(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ ) ve piroklordur ( $(\text{Na},\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ ). NTE içeren fosfatlı mineraller apatit ( $(\text{Ca},\text{NTE})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ ), monazit ( $(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4$ ) ve ksenotimdir ( $\text{YPO}_4$ ). NTE içeren silikat mineralleri allanit ( $(\text{Ca},\text{Ce},\text{Y})_2(\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ ), gadolinit ( $(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Y})_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ), steenstupine ( $\text{Na}_{14}\text{Ce}_6\text{Mn}_2\text{Fe}_2(\text{Zr},\text{Th})(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{PO}_4)_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), titanit ( $(\text{Ca}(\text{Ti},\text{NTE})\text{SiO}_5)$ ) ve zirkondur ( $(\text{Zr},\text{NTE})\text{SiO}_4$ ) (Krishnamurthy & Gupta, 2015).

NTE'nin ağırlık, yoğunluk, ergime noktası, kaynama noktası gibi fiziksel kimyasal ve termal özellikleri Ek 1'de verilmiştir. Tabloda bahsedilen özelliklerden, NTE'nin birbirleri içerisinde çok benzer olduğunu göstermektedir. Bu benzerliklerin bir sonucu olarak NTE ayırımının zor olduğu söylenebilmektedir.

### Kullanım Alanları

NTE benzersiz manyetik, fosforesan ve katalitik özellikleri sayesinde günümüzde büyük stratejik öneme sahiptir. Yeni nesil motor üreticileri, manyetik ayırıcı, taşımacılık ve elektronik endüstrileri bu elementleri talep etmektedir. Ayrıca, içerisinde buldukları malzemeyi hafifletmekte ve yüksek sıcaklığa karşı direncini artırmaktadır. Sc-Al, Sc-Mg, Y-Al, Y-Mg ve Nd-Mn gibi nadir toprak alaşımları, yüksek sıcaklıklarda korozyon direncini artırmaları ve kuvvetli oksitlenmeyi önleyici rolleri sayesinde,

metalurjide ve birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin bu elementler cep telefonları ve televizyonlar, LED ampuller ve rüzgar türbinleri teknolojilerinde kritik öneme sahiptir (Balaram, 2019; Güneş vd., 2018)

Son otuz yıl boyunca bilgisayar belleği, DVD'ler, şarj edilebilir piller, oto katalitik konvertörler, süper mıknaşlar, cep telefonları, LED aydınlatma, süper iletkenler, cam katkı maddeleri gibi çeşitli teknoloji cihazlarında, floresan malzemeleri, fosfat bağlama maddeleri, güneş panelleri ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) malzemelerin üretiminde NTE kullanılmaktadır. NTE'nin dolmamış 4f elektronik yapılarından kaynaklanan eşsiz fiziksel, kimyasal, manyetik ve parlaklık özellikleri nedeniyle, birçok teknolojik üretimde avantaj sağlamaktadır. Örneğin, düşük enerji tüketimi, yüksek verimlilik, minyatürleştirme, hız, dayanıklılık ve termal kararlılık gibi birçok teknolojik avantaj sağlamaya yardımcı olur. Tüm yüksek teknoloji cihazlarında son derece önemli bileşenler olduklarından, bu elementlere "Modern Endüstrinin Vitaminleri" denilmektedir (Balaram, 2019).

Yıllık yaklaşık 240 bin ton üretim/kullanım miktarına sahip NTE, mıknaş (yeni nesil otomobillerde), katalizör (araç emisyonları ve petrol parçalama), cam temizleme tozu (televizyon ekranları için), cam veri depolama sürücülerini, yeniden şarj edilebilir piller (özellikle hibrit araçlarda kullanılan) ve fotonikler (luminisans, floresans ve ışık güçlendirici ekipmanlar) gibi kullanım alanlarına sahiptir (Lucas vd., 2014; USGS, 2021).

NTE'nin en yaygın kullanım alanları; kalıcı mıknaşlar, katalizörler, parlatma tozları, tekrar şarj edilebilir bataryalar, metalurji, fosfor, cam katkı malzemelerinde ve seramiklerdir. Bu alanlarda en fazla NTE kullanımı %29 ile kalıcı mıknaş üretimi, %21 ile katalizörler, %13 parlatma tozları ve %12 cam ve seramikler, %8 metalurji ve %7 bataryalar olarak belirtilmiştir (Roskill, 2021).

Nadir toprak elementleri, CO<sub>2</sub> ve diğer emisyonları azaltmaya yardımcı olan rüzgar türbinleri, elektrikli araba pilleri ve enerji tasarruflu ışıklar da dâhil olmak üzere birçok gelişmiş enerji teknolojisinde kullanılır. Nadir toprak elementleri kompakt floresan aydınlatma (CFL'ler), LED aydınlatma ve fiber optik için

Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.922811

gereklidir. Nadir toprak mknatıslarını kullanan yeni bir teknoloji olan manyetik soğutma, ev ve ticari kullanım için buzdolaplarının enerji verimliliğini potansiyel olarak artırabilir. Nadir toprak elementleri, yeni enerji teknolojilerimiz için kritik öneme sahiptir. Nadir toprak elementlerinin sektörlere göre ve elementlere göre olan kullanım alanı tablosu Tablo 1’de sunulmaktadır (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2017).

NTE en fazla tüketen iki ülke %78,22 ile Çin ve %15,00 ile Avustralya’dır. Diğer ülkelerde tüketim bu iki ülkeye oranla çok düşük kalmaktadır. Bu iki ülkede sonra en çok tüketenler sırasıyla Rusya, Brezilya, Tayland, Vietnamdır (Balaram, 2019).

### Rezerv Durumu ve Üretim Miktarları

NTE’nin bilinen rezerv durumları incelendiğinde en yüksek rezerve 44 milyon ton ile Çin, arından 22 milyon ton ile Vietnam, 21 milyon ton ile Brezilya gelmektedir. Çin, Vietnam ve Avustralya Dünya rezervinin %56’sına sahiptir. Bu ülkelerden sonra bilinen en çok rezerve sahip ülkeler sırasıyla Rusya, Hindistan, Avustralya, Amerika, Grönland, Türkiye, Tanzanya ve Kanada şeklinde devam etmektedir. Türkiye’de ise bilinen NTE rezervi 953 bin tondur. Dünyada bilinen toplam NTE rezervi 116 milyon tondur (USGS, 2021).

Dünyada NTE üretimi veya NTE maden üretimi yapan firmalar, işletme modelleri, üretim kapasiteleri ve çalıştıkları saha hakkındaki bilgiler Tablo 2’de sunulmaktadır.

### FİZİKSEL YÖNTEMLERLE NTE ZENGİNLEŞTİRME

NTE minerallerinin fiziksel yöntemlerle zenginleştirilmesinde birlikte bulunduğu gang minerallerinin yüzey kimyası (flotasyon), özgül ağırlık, manyetik ve elektriksel özelliklerindeki farklılıklar kullanılmaktadır. Literatürde NTE flotasyonu; manyetik ayırma, elektrostatik ayırma ve gravite yardımıyla ayırma yöntemleri ile zenginleştirilmesinden daha fazla yer tutmaktadır.

Nadir toprak minerallerinin ön zenginleştirilmesinde fiziksel yöntemler, ekonomik olduğundan yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Plaser yataklardaki NTE’nin kazanımı için kuru ve yaş yöntemler beraber uygulanmaktadır.

İnce tane boyutlarında (-100 $\mu$ ) zenginleştirilmesine gereksinim olduğu hallerde, cevherin yerçekimi yöntemiyle zenginleştirilmesi zor olduğundan bu boyuttaki mineraller flotasyonla zenginleştirilmektedir.

### Manyetik Ayırma

Manyetik ayırmayla zenginleştirme yönteminde, ilgili mineralin ve gang minerallerinin manyetik duyarlılıklarındaki farklılıklar yardımıyla ayırma yapılır. Mineraller manyetik alan davranışlarına göre üç farklı kategoride gruplandırılabilir; paramanyetik, diyamanyetik ve ferromanyetik. Paramanyetik mineraller manyetik alanların daha yoğun olduğu noktalara çekilirken, diyamanyetik mineraller manyetik alanlardan itilir. Ferromanyetik mineraller, daha düşük manyetik alan şiddetlerinde bile manyetize olurlar (Krishnamurthy & Gupta, 2015).

Minerallerin manyetik duyarlılık değerlerine bakılarak bu ayırım yapılmaktadır. Diyamanyetik mineraller negatif manyetik duyarlılığa sahipken paramanyetik ve ferromanyetik mineraller pozitif duyarlılığa sahiptir. Ferromanyetik minerallerin manyetik duyarlılığı, paramanyetik minerallere göre oldukça yüksektir (Krishnamurthy & Gupta, 2015).

Elektron dizilimleri gereği, tamamlanmış 4f alt kabuğundaki manyetik momentler birbirlerini sönmeler, fakat tamamlanmadığı durumlarda farklılık manyetik özellikler göstermektedir. NTE ise genellikle, 4f alt kabuğunda bir miktar manyetik momente sahiptir. Bu da bir dereceye kadar manyetikleşmiş minerallerin varlığını sağlar. La, Sc, Yb, Lu ve Y hariç tüm NTE’ler güçlü paramanyetiktir. Dolayısıyla NTE mineralleri, paramanyetik veya diyamanyetik elementlerin varlığına bağlı olarak değişen manyetik özelliklere sahiptir. Düşük sıcaklıklarda paramanyetik özelliklere sahip olan NTE, manyetik alanlara maruz kaldığında ferromanyetik davranış sergilemektedirler (Krishnamurthy & Gupta, 2015).

NTE’nin manyetik özellikleri Jensen ve Mackintosh (1991) tarafından çalışılmış ve ağır nadir toprak elementlerinin hafif nadir toprak elementlerinden daha yüksek paramanyetik değerlere sahip olduğu kanıtlanmıştır (Jensen & Mackintosh, 1991). Örneğin ksenotim, monazitten daha yüksek ağır nadir toprak elementi

Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.922811

içerdiğinden monazitten daha yüksek manyetik duyarlılığa sahiptir (Ito vd., 1991).

NTE zenginleştirmesinde flotasyon öncesi, ferromanyetik mineralleri (tipik olarak demir içeren gang mineralleri) ayırmak için manyetik ayırma kullanılır. Manyetik ayırma, plaj kumundan monazitin zenginleştirilmesi ve ayrıca monazitin manyetik olmayan gang minerallerinden ayrılmasından önce manyetitin uzaklaştırılmasında çok etkili olabilmektedir (Krishnamurthy & Gupta, 2015).

### Elektrostatik Ayırma

Bazı mineraller elektrik alanına maruz kaldıklarında iletkenlik özellikleri sergileyebilmektedirler. Elektrostatik ayırmada, mineral partiküllerinin diferansiyel çekiciliğini ve iticiliğini üretmek için elektrik alanının kuvveti kullanılır (Taggart & Behre, 1945). Ayırma temel olarak bir mineralin uygulanan yüksek voltajda elektrik yükü alma ve tutma yeteneğine bağlıdır. Yükün büyüklüğü ve polaritesi, yüklü bölgeler arasındaki mesafe ve ilgili parçacıkların dielektrik sabiti, ayırmaya etki eden faktörlerdir (Pryor, 1965).

Bu teknik, benzer özgül ağırlığa ve manyetik özelliklere sahip gang minerallerinden ksenotim ve monazitin ayrılmasında kullanılmıştır (Zhang & Edwards, 2012). Rulo tipi elektrostatik separatörle (elektrostatik alan ayarlı) ağırlıkça %0.6'ya kadar monazit içeren Mısır'da bulunan siyah kum yataklarının davranışı, separatörün farklı değişkenleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmaya göre monazit tanelerinin çoğu tersinir negatif yüke sahiptir ve pozitif yüklü statik elektrota doğru çekilmiştir (Moustafa & Abdelfattah, 2010).

### Gravite Yardımıyla Ayırma

Gravite yardımıyla ayırma, farklı özgül ağırlıktaki (yoğunluktaki) minerallerin ağır ortam, su veya viskoz bir ortamdaki parçacıklar üzerinde etkili olan kuvvetler yardımıyla birbirlerinden ayrılmasıdır. Bu kuvvetler; yerçekimi veya merkezkaç kuvveti, kaldırma kuvveti ve sürüklenme kuvvetidir. NTE mineralleri nispeten yüksek özgül ağırlıklara (4 ila 7 arasında) sahiptir, bu nedenle gravite yardımıyla ayırmada kuvars gibi düşük özgül ağırlıklı gang minerallerinden rahatlıkla ayrılabilirler. Çin'deki Maoniuping NTE yatağındaki iri taneli bastnazit sallantılı masa

vasıtasıyla konsantre edilmektedir (Zhang & Edwards, 2012). Gravite konsantrasyonu ise sahil kumu yataklarının işlenmesinde NTE zenginleştirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir çalışmada da Wifley sallantılı masası, düşük özgül ağırlığa sahip gang minerallerini ayırmak için kullanılmıştır. Gang mineralleri ayrıldıktan sonra paramanyetik monazit konsantresi elde edilmiştir. Ferromanyetik mineralleri atmak için de düşük yoğunluklu manyetik ayırma kullanılmıştır (Moustafa & Abdelfattah, 2010).

Bu çalışmalara ek olarak gravite yardımıyla ayırma yöntemi, Bayan Obo bölgesinde bulunan gang minerali olarak silikat içeren bastnazit ve monazit cevherlerine kaba flotasyon ile temizleme flotasyonu arasında kullanılmıştır (Chi vd. 2001; Jardons vd., 2013). Ayrıca santrifüj destekli gravite ayırımı kullanılarak, silikat gang minerallerinden altın gibi özgül ağırlıkta çok büyük farklılıklara sahip mineraller için çok ince parçacıkların bir miktar ayrılması sağlanabilir (Falconer, 2003; Gee vd., 2005).

Çok ince taneli cevherleşmeye sahip olan Türkiye cevherinin gravitik yöntem yardımıyla laboratuvar ölçekli çalışması Özbayoğlu ve Atalay tarafından yapılmıştır. Bu çalışmanın önemli bulgularından bir tanesi, NTE'nin çok ince tane boyutlarında (<5 µm) birikmesidir. Aşırı ince öğütmeyi önleyerek ya da ultra ince parçacıkların geri kazanarak bu durumun üstesinden gelinebilmiştir. NTO tenörünün öncelikle aşındırma ile %28 değerine daha sonra Mozley multi-gravite ayırıcı kullanılarak yapılan çalışmalarla %35 değerine çıkarılabileceği saptanmıştır (Özbayoğlu & Atalay, 2000).

Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.922811

**Tablo 1.** Nadir toprak elementlerinin sektörlere göre kullanım alanları (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2017)

Sektörler	Alt Sektörler	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
<b>Katalizör</b>	Su arıtımı, petrol rafinasyonu		X	X													
<b>Seramikler</b>	Kondansatör	X	X	X	X	X	X		X		X		X				
	Sentetik taşlar	X		X	X	X				X			X				
<b>Elektronik</b>	GPS	X							X	X	X						X
	Havacılık teknolojisi	X		X	X	X			X				X	X			
	Hard diskler				X	X					X						
	Gece görüş ekipmanı	X	X									X	X		X		
	Akıllı telefonlar	X	X	X	X	X	X			X	X						
<b>Enerji</b>	Yüksek sıcaklık süper iletkenleri	X	X			X	X	X	X		X		X	X	X	X	
	Nükleer enerji	X						X	X		X						
	Rüzgar türbinleri			X	X	X	X			X	X						
<b>Cam</b>	Boyama, ağartma, soldurma, cilalama			X	X	X							X				
	Ekran	X	X	X				X		X							
<b>Manyetizma</b>	Manyetik optik diskler					X			X	X	X						
	Daimi mıknatıslar			X	X	X	X			X	X	X					
<b>İlaç</b>	Tıbbi cihazlar ve ilaçlar	X	X		X			X	X					X			
<b>Metalurji</b>	Demir çelik, süper alaşımlar		X	X													
<b>Optik</b>	El (elektrolüminesan)			X	X		X	X		X				X			
	Floresan lamba	X	X	X				X	X	X							
	Metal halit lamba					X					X			X			
	Optik lens	X	X											X	X	X	
	Katı lazer kaynağı YAG	X				X											



**Tablo 2.** NTE üreten şirketler ve işletme modelleri (Krishnamurthy & Gupta, 2015)

İşletme adı	Ülke	İşletme Modeli	Yıllık üretim kapasitesi (ton/yıl)	Ortalama Tenör (NTO)
Molycorp Minerals	Kaliforniya, ABD	Flotasyon/Özütleme/Çöktürme ile konsantre üretimi	3000	%8.9
Lovozerky Mining Company	Kola Yarımadası , Rusya	Flotasyon ile zenginleştirme	3000-4400	%1
Solikamsk Magnesium Works	Kola Yarımadası , Rusya	Gravite ve manyetik ayırma ile yan ürün olarak NTE maden üretimi	6500	%2 - 3
Lynas Corp Mt Weld	Batı Avustralya	Flotasyon ile zenginleştirme	10500	%10 - 12
Rareco/Great Western Mineral Group	Steenkramskaal, Güney Afrika	Gravite, manyetik ayırma, flotasyon, kostik parçalama, asit özütleme, solvent ekstraksiyon, çöktürme	3000	%1
Toyota/Sojitz	Dong Pao, Vietnam	Bilgi Yok	300	%5
Toyota/Indian Rare Earths	Orissa, Hindistan	Manyetik ayırma ile monazit üretimi	5000	%0.3476
Mitsubishi/Neo Material Technologies Pitinga	Brezilya	Manyetik ayırma ile monazit üretimi	500	%0.8
Alkane Resources	Dubbo, Avustralya	Manyetik ayırma ile monazit üretimi	2600	%0.89
China Minmetals Rare Earth Co	Jiangxi, Çin	Yerinde özütleme, solvent ekstraksiyon, çöktürme	45000	%0.5 - 1
Inner Mongolia Baotou Steel	Bayan Obo, Çin	Manyetik ayırma, flotasyon, sallantılı masa, flotasyon, gravite. Sülfürik asit kavurması, özütleme, çöktürme, HCl ile özütleme Solvent ekstraksiyon, çöktürme, kalsinasyon Ergimiş tuz elektrolizi ile metal üretimi	55000	%6.9

## Flotasyon

Flotasyon, minerallerin yüzey özelliklerinden yararlanılarak mineralleri ayırmak için kullanılan çok amaçlı ve çok yönlü bir yöntemdir. Maden ve proses için ekonomik olmayan olarak sınıflandırılan düşük dereceli ve karmaşık cevherlerin kazanılmasında çok hayati olmuştur (Wills, 2006). Spesifik NTE minerallerinin yüzdürülmesi ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Mineralojik farklılıklar NTE minerallerinin yüzdürülmesinde uygulanan parametreleri ve elde edilen sonuçları etkilese bile kullanılan toplayıcıları çoğunluklu hidroksamatlar ve karboksilatlardır (yağ asitleri). Seçimli flotasyon için NTE minerallerinin yüzeyleri, yağ asitleri veya hidroksamat kullanılarak hidrofobik hale getirilirken, mevcut gang mineralleri yüzey hidrofiliğini artırmak için bastırıcılar ile kaplanır (Jordens vd., 2013).

## NTE FLOTASYONU

Nadir toprak mineralleri genel olarak beraber buldukları gang mineralleri ile benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Bu nedenden ötürü, yüksek selektifli flotasyon reaktifleri gereklidir (Bulatovic, 2010; Ren vd., 2003). Nadir toprak mineralleri flotasyonu, özellikle bastnazit ve monazit, tipik olarak hidroksamatlar, karboksilatlar ve fosforik asit esterleri gibi oksihidril toplayıcılarla yapılır (Bulatovic, 2010; Jordens vd., 2013; Ren vd., 2003). Bu sınıftaki toplayıcılar; fonksiyonel grupları oksijen anyonu ve bir metal katyonunun bağlanacağı bir çift bağlı oksijenden oluşur, oksihidril toplayıcılar olarak anılırlar ki bu üç toplayıcı arasındaki esas farklılık oksijen atomlarının bağlı olduğu atomdur (Bulatovic, 2007a). Bu toplayıcılar, cevherin mineralojisine bağlı olarak birçok değişik bastırıcı ve aktifleştirici ile beraber kullanılabilir.

## Bastnazit Flotasyonu

### Hidroksamatlar ile bastnazit flotasyonu

Bastnazitin birçok hidroksamat toplayıcılar ile yüzdürülmesi denemeleri, literatürde hem tek mineral hem de cevher kullanıldığı durumlarda başarılı sonuçlar vermiştir. Diğer karbonatlı mineraller olan parisit ve ansilit ile yapılan çalışmalar sınırlıdır. Ancak test edilen hidroksamatlar için bastnazite benzer şekilde iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir (Cui & Anderson, 2017b, 2017a; Deng & Hill, 2014; Jordens vd., 2016; Owens vd., 2018) Parisit ve senkisit, bastnazite benzer bir florokarbonat yapısına

sahiptir dolayısıyla uygulanacak toplayıcılara benzer şekilde tepki vermeleri olağandır. Ayrıca bu durum bastnazit ve parisit için kullanılan ticari hidroksamat toplayıcılar için aynı zeta potansiyeli değerini verdiğini ispatlayan Owens ve diğ. tarafından sunulmuştur (Owens vd., 2018). Tek mineral deneyleri dışında, Nechalocho maden yatağından kullanılan bir konsantre içindeki bastnazit ve sinçisit, BHA (benzohidroksamik asit) toplayıcısı ile yüzdürülmek istendiğinde benzer bir davranışı göstermiştir (Jordens vd., 2016).

Geleneksel bastnazit flotasyonunda, yağlı asitler (karboksilatlar) olarak adlandırılan toplayıcılar kullanılmıştır. Fakat bu flotasyon işlemlerinde seçiciliğin düşük olmasının bir sonucu olarak yüksek miktarda bastırıcı kullanılmadan ve sıcaklık artırılmadan kayda değer bir ayırım sağlanamamıştır (Bulatovic, 2007a; Pradip & Fuerstenau, 1991). Hidroksamat toplayıcılar ise daha yüksek seçiciliğe sahip olduklarından böyle bir dezavantaja sahip değillerdir ve alternatif olarak kullanılabilirlikleri kanıtlanmıştır (Herrera-Urbina vd., 2013).

### Karboksilatlar ile bastnazit flotasyonu

Karboksilatların endüstride en sık olarak kullanılanları; oleik asit, sodyum oleat ve tall yağı olarak adlandırılan oleik, linoleik, palmitik ve stearik asit karışımlarıdır (Bulatovic, 2007a). Daha önce de belirtildiği üzere hidroksamatlardan farklı olarak bastnazit flotasyonunda düşük seçiciliğe sahiptirler. Yine de Bayan Obo cevher yatağında ön flotasyon işlemlerinde kullanılmıştır (Bulatovic, 2010; Houot vd., 1991; Jordens vd., 2013; Zhang & Edwards, 2012).

Bastnazit yüzeyine sodyum oleat adsorpsiyonu literatürde sıklıkla çalışılmış bir konudur. Maksimum adsorpsiyon ve yüzdürülebilirlik pH 9 değerinde elde edilmiş ve kinetik açıdan kemisorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyonun gerçekleştirildiği saptanmıştır (Jordens vd., 2014b; Pavez vd., 1996). Daha yeni çalışmalar da ise pH 4 ve 8 arasında en yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği ve artan pH ile adsorpsiyonun düştüğü gözlemlenmiştir (Espiritu vd., 2018). Bu farklılığın sebebi, çalışmalarda bahsedilmemesine rağmen, bastnazit örneklerindeki farklılıklar ve küçük safsızlıklardan kaynaklanabilmektedir.

Karboksilatlarda da mineral yüzeyindeki hidroksitlenmiş NTE'lerin flotasyona konu olan esas partiküller olduğu ifade edilmiştir (Pavez vd., 1996).

Ayrıca Mountain Pass yatağındaki örneklerle yapılan çalışmalarda da sıcaklık artışının ve bastırıcı kullanımının gerekli olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışının etki etmesinin sebebi, toplayıcının çözünürlüğünün artması ile açıklanmaktadır. Çözünürlüğü artan toplayıcı, bastnazit yüzeyindeki NTE ile gang minerallere göre daha fazla etkileşime girebilmektedir. Bu aşamada kinetik faktörler devreye girmektedir. Bastnazit adsorpsiyonu, kemisorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğinden sıcaklık ile artış gösterirken gang mineraller olan kalsit ve floritin adsorpsiyonu, fiziksel adsorpsiyon davranışları sebebiyle sıcaklıkla ters orantılı olarak ilerlemektedir. Mountain Pass yatağında yapılan çalışmalarda, 75 °C kritik sıcaklığının üstüne çıkıldığında ters etkiler görülmüş ve gang minerallerin adsorpsiyonu tespit edilmiştir (Jordens vd., 2013).

Çin'deki Weishan yatağında oleik asit tipi bir toplayıcı ile %60 üzerinde bir NTE konsantrisi elde edilmekte olup, bu proses hakkında literatürde detaylı bir tanımlama bulunmamaktadır (Chi vd., 2001).

#### **Diğer toplayıcılar ile bastnazit flotasyonu**

Diğer toplayıcılar içerisinde en çok çalışılmış olanlar fosforik asit türevi toplayıcılar olsa da bu toplayıcılar bastnazit için hidroksamatlar kadar seçici bir etki göstermemektedir (Espiritu vd., 2018).

Bastnazit için alkil sülfat, sülfonat ve amin toplayıcılar ile seçici bir flotasyon davranışı gözlenmemiştir.

Bastnazit flotasyonunda kullanılan toplayıcılar Tablo 3'te sunulmuştur.

#### **Bastnazit flotasyonunda kullanılan bastırıcılar**

Literatürde, bastnazit flotasyonu çalışmalarında bastırıcı olarak sodyum silikat, lignin sülfonat, sodyum florür ve silika jel kullanılmıştır. Sodyum silikat, gang minerallerini daha iyi yanıtlar veriyor olmasına rağmen, bazı durumlarda bastnazit minerali için de bastırıcı olarak kullanılmıştır (Jordens vd., 2013). Lignin sülfonatın, bastnazit ile birlikte barit ve kalsit için de uygun bir bastırıcı olduğu görülmüştür. Ancak barit için daha yüksek bir afinite sağlamıştır. Fazla dozda lignin sülfonat kullanımı ise bastnazit flotasyonu için ters etki yaratmaktadır (Pradip & Fuerstenau, 1991). Bastırıcı olarak sodyum florür kullanılması, sülfür içermeyen mineraller tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalarda sodyum florür, silikat ve oksit minerallerinde bastırıcılık

gösterememiş ancak diğer bastırıcılar ile birlikte kullanıldığında bastırmayı iyileştirdiği gösterilmiştir (Bulatovic, 2007c). NTE flotasyonunda Silika jel gang mineralleri olan barit, florit ve kalsiti bastırmak için kullanılmıştır (Che vd., 2003). Bastnazit flotasyonunda kullanılan bastırıcılar Tablo 4'te sunulmuştur.

#### **Bastnazit flotasyonunda kullanılan yüzey düzenleyiciler**

Bastnazit flotasyonunda sodyum karbonat, çözeltideki karbonat iyonu miktarının sürekliliğini sağlamak için yaygın olarak kullanılır (Houot vd., 1991; Jordens vd., 2013; Pradip & Fuerstenau, 1991). Karbonat iyonları hem çözelti pH'ını hem de bastnazit, kalsit ve barit gibi gang minerallerinin yüzey özelliklerini etkiler. Aşırı sodyum karbonat ilavesi bastnazit flotasyonunu bastırıcaktır (Pradip & Fuerstenau, 1991).

#### **Monazit ve Ksenotim Flotasyonu Hidroksamatlar ile monazit ve ksenotim flotasyonu**

NTE'nin flotasyonunda en çok çalışılan ikincil mineral fosfat mineralleridir. Bugüne kadar hidroksamatlar kullanılarak yapılan tek mineral flotasyon çalışmalarında NTE içeren fosfatlı minerallerden sadece monazit ve ksenotim kullanılmıştır.

Cevherden flotasyon çalışmalarında monazit cevherinin temel NTE minerali olduğu çalışmaların sayısı azdır. Monazit cevheri, NTE yataklarında genellikle ikincil mineral olarak bulunmaktadır. Ancak flotasyon çalışmalarında, NTE içeren minerallerin ayrı ayrı davranışları yerine toplam NTE miktarı üzerinden incelemeler yapılmıştır. Hidroksamat tipi toplayıcılar ile monazit mineralinin yüzdürebildiği bilinmektedir fakat Nechalocho maden yatağında BHA (benzohidroksamik asit) kullanılarak flotasyon yapıldığında monazit mineralinin, bastnazit ve senkisit minerallerine göre daha düşük kazanım oranına sahip olduğu saptanmıştır (Jordens vd., 2016). Bu benzer durum, Bayan Obo cevherinin naftik hidroksamik asit toplayıcısı ile yüzdürülürken de görülmüştür (Li vd., 2018). Assis ve diğ. bu durumun açıklaması olarak minerallerin çözünebilirliği arasındaki farkın etkisi olduğu teorisini savunmuşlardır (Assis vd., 1996). Bu etkiyi kanıtlar nitelikte bir çalışma olmasa da çözünürlüğü monazitten daha fazla olan ksenotim

**Tablo 3.** Bastnazit için literatürde kullanılan toplayıcılar

Toplayıcı Türü	Toplayıcı	Gang Mineral	Diğer Kullanılanlar	pH	Referans
Hidroksamik asitler	Hidroksamatlar	Barit, Kalsit, Kuvars, Dolomit,	Sodyum Karbonat, Lignin sülfonat	8-9 9	(Pavez vd., 1996; Pradip & Fuerstenau, 1991)
	C5-C9 alkil	Barit, Florit, Kalsit	Sodyum karbonat, sodyum silikat, sodyum florosilikat	9.3	(Luo & Chen, 1984)
	Aero 6493	Kalsit, Dolomit, Kuvars		7-9 9	(Azizi vd., 2016; Sarvaramini vd., 2016)
	H205	Barit, Kalsit		8-10	(Yang vd., 2017)
	Florrea 7510	Dolomit, Kalsit	Sodyum silikat, Guar gum	8-9	(Boulanger vd., 2019)
Karboksilat	Sodyum oleat	Dolomit, Kuvars		4-8 9	(Espiritu vd., 2018; Jordens vd., 2014b; Pavez vd., 1996)
	Benzoik asit		Potasyum alüm	4-5	(Ren vd., 2000)
	Oleik asit Linoleik asit	Kalsit, Barit, Selestit	Lignin sülfonat, Sodyum karbonat, sodyum silikat	10	(Morrice & Wong, 1982)
Fosforik asitler	Flotiner 1682	Dolomit		4-8	(Espiritu vd., 2018)
	SM15	Kuvars		5-9	(Jordens vd., 2014b)

**Tablo 4.** Bastnazit flotasyonunda kullanılan bastırıcılar

Nadir Toprak Minerali	Bastırıcılar	Gang	Kaynak
Bastnasit	Sodyum Silikat	Silikat gang, tuz mineralleri (florit, barit, kalsit ve dolomit), demir mineralleri, zirkon, rutil, şörl ve staurolit	(Jordens vd., 2013)
	Lignin Sülfonat	Barit	(Pradip & Fuerstenau, 1991)
	Sodyum Florür	Sülfür içermeyen mineraller	(Bulatovic, 2007c)
	Silika Jel	Barit, florit, kalsit	(Che vd., 2003)

mineralinin OHA (oktilhidroksamik asit) ile adsorpsiyon serbest enerjisi incelendiğinde bastnazit benzeri bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir (Zhang & Honaker, 2017).

### **Karboksilatlar ile monazit ve ksenotim flotasyonu**

Monazit ve ksenotim flotasyonu için karboksilat tipi toplayıcıların kullanımı, özellikle ağır mineral kumu içeren yataklardan kazanımı da literatürde sıklıkla çalışılmış bir konudur. Bastnazit ile karşılaştırıldığında, sodyum oleatın ve oleik asidin her iki mineralin yüzeyine adsorpsiyonunun, daha geniş pH aralığında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Maksimum monazit geri kazanımları genellikle pH 6-9 aralığında meydana geldiği raporlanmıştır (Abaka-Wood vd., 2017; Abeidu, 1972; Cheng vd., 1993; Espiritu vd., 2018; Pavez vd., 1996; Pavez & Peres, 1993b). Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH aralığı için benzer eğilimler gözlenirken, flotasyon tepkisinde farklılıklar olduğu belirtilmektedir. Abeidu tarafından yapılan çalışmada 4-10 pH aralığını test etmiş ve pH 5 ile 9 arasında yüksek monazit kazanım değerleri elde ederken, maksimum kazanımı pH 7'de elde edilmiştir (Abeidu, 1972). Cheng ve diğ. tarafından yapılan çalışmada ise pH 3-10 aralığında yüksek kazanım elde edilmiştir (Cheng vd., 1993). Monazit ile yapılan bir başka çalışmada 2-10 pH aralığında yüzdürme işlemi gerçekleştirilmiş olup pH 3 ve 7'de maksimum kazanım gözlemlenmiştir (Pavez vd., 1996; Pavez & Peres, 1993b). Abaka-wood ve diğ. tarafından yapılan çalışmada maksimum kazanım pH 9'da gözlemlenirken, pH 5 – 9 aralığında göreceli yüksek bir kazanım görülmüştür. Ancak yapılan çalışmada pH 3 ve pH 11'de sert düşüşler olduğu gözlemlenmiştir (Abaka-Wood vd., 2017). Espiritu ve diğ. tarafından yapılan çalışmada 6-7 pH aralığında maksimum kazanım sağlanırken pH 4 ile pH 8-11 arasında NTE kazanımlarının düştüğü saptanmıştır (Espiritu vd., 2018). Yapılan çalışmalar arasındaki bu farklılık, sodyum oleat ve oleik asit kullanılması durumunda, farklı monazit örneklerinin farklı tepki verdiklerini işaret etmektedir. Maksimum ksenotim kazanımı ise genellikle 7-9 pH aralığında meydana gelmektedir (Cheng vd., 1993, 1994; Zhang vd., 2013).

Monazit ve/veya ksenotim içeren NTE yataklarına, karboksilatlar ile flotasyon yapılması, bastnazite göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu da bu mineraller arasındaki mineralojik farklılıklardan

kaynaklanmaktadır. Bazı çalışmalarda, monazit ve ksenotim minerallerinin ağır mineral kumu içeren yataklardan çeşitli bastırıcılar kullanılarak yüksek oranda ve yüksek tenörlerde kazanılabileceğini kanıtlanmıştır (Andrews vd., 1990; Pavez & Peres, 1994).

Ağır mineral kumu içeren yataklarda karboksilat toplayıcılar etkili olsa da, daha karmaşık yapılara sahip monazit ve/veya ksenotim içeren yataklarda genellikle etkisi görülmemiştir (Filippov vd., 2016; Goode, 2014; Jeong & Cho, 2014; Satur vd., 2016). Şimdiye kadar bunun tek istisnası, karboksilat toplayıcılar kullanılarak iki farklı flotasyon akış şemasının önerildiği Avustralya'daki Mount Weld yatağıdır (Chan, 1992; Guy vd., 2000). Mount Weld yatağı şu anda faaliyette olmasına rağmen, flotasyon işlemlerinin detaylarını bildiren bir literatür yoktur.

### **Diğer toplayıcılar ile monazit ve ksenotim flotasyonu**

Andrews ve diğ., ağır mineral kumları içeren yataklardan monazit ve ksenotim geri kazanımı için dört farklı fosforik asit türevi denemiş ve karboksilatlarla göre daha üstün bir kazanım sağladıklarını saptamışlardır. Ayrıca fosforik asit toplayıcılar ile monazit ve ksenotim flotasyonunun, karboksilatlarla göre daha düşük baziklikteki pH değerlerinde yapılabildiği saptanmıştır (Andrews vd., 1990).

Monazit flotasyonunda alkil sülfatların toplayıcı olarak kullanılabilirliği literatürde kanıtlanmıştır (Abaka-Wood vd., 2017; Abeidu, 1972; Choi & Whang, 1963; Ferron vd., 1991). Çalışmaların bazıları izoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde monazitin iyi yüzdürülebilirliğe sahip olduğunu gösterirken (Abeidu, 1972; Choi & Whang, 1963) bazıları daha geniş bir pH aralığını işaret etmişlerdir (Abaka-Wood vd., 2017). Ayrıca sülfonatların da asidik pH aralıklarında monazit için toplayıcı görevi gördüğü araştırmalarla kanıtlanmıştır (McEwen vd., 1976).

Aminlerin monazit için kullanımı da literatürde çalışılmış konulardan biridir. Bu çalışmalarda dodesilamonyum klorür ve dodesilamin ile monazit kazanımı yapıldığı kanıtlanmıştır (Abeidu, 1972; Choi & Whang, 1963).

Literatürde monazit ve ksenotim için kullanılan toplayıcılar Tablo 5'te sunulmuştur.



Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.922811

**Tablo 5.** Monazit ve ksenotim için literatürde kullanılan toplayıcılar

Mineral	Toplayıcı Türü	Toplayıcı	Gang Mineral	Diğer Kimyasallar	pH	Referans	
Monazit	Hidroksamik asitler	Hidroksamatlar	Zirkon, Rutil, Kalsit, Dolomit	Sodyum metasilikat, sodyum metafosfat, Sitrik asit, EDTA	9, 10	(Pavez vd., 1996; Pavez & Peres, 1993a, Zhang & Honaker, 2017, 2018)	
		C5-C9 alkil	Barit, Florit, Kalsit	Sodyum karbonat, sodyum silikat, sodyum florosilikat	9.3	(Luo & Chen, 1984)	
		Aero 6493				7-9	(Sarvaramini vd., 2016)
		Flotiner V3759	Zirkon, Rutil	Sodyum metasilikat		9-10	(Pavez & Peres, 1993a)
		Aerofloat 6494	Kuars, Hematit			7-9	(Abaka-Wood vd., 2017)
		AC-3	Kaolinit, feldspat, turmalin, kuvars	Sodyum poliakrilat		10	(Filippov vd., 2016)
Monazit	Karboksilat		Kuars, Hematit		9	(Abaka-Wood vd., 2017)	
			Dolomit		6-7, 7	(Espiritu vd., 2018; Espiritu & Waters, 2018)	
		Sodyum oleat	Zirkon, Rutil	Sodyum metasilikat, sodyum sülfür	3, 7, 6-9	(Pavez & Peres, 1993a, 1993b)	
			Zirkon, Piroklor	Sodyum sülfür	7	(Zakharov vd., 1967)	
		Oleik Asit	Zirkon	Sodyum sülfür	6-9	(Abeidu, 1972)	
		Linoleik asit			4-9	(Hyung & Ki, 1963)	
		Fosforik asitler	Flotiner 1682	Dolomit		4-8, 4-7	(Espiritu vd., 2018; Espiritu & Waters, 2018)
Diğer		Sodyum dodesil sülfat	Zirkon, Kuvars, Hematit		1.5-4.5	(Abeidu, 1972, Abaka-Wood vd. 2017)	
		Armac T	Rutil, İlmenit		2.5	(McEwen vd., 1976)	
		Dodesilamin	Zircon		8-10	(Abeidu, 1972)	

Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.922811

**Tablo 5 (devamı).** *Monazit ve ksenotim için literatürde kullanılan toplayıcılar*

Mineral	Toplayıcı Türü	Toplayıcı	Gang Mineral	Diğer Kullanılanlar	pH	Referans
Ksenotim	Hidroksamik asitler	Flotonor V3759	Zirkon	Lignin sülfonat, Mısır nişastası, Sodyum metasilikat, Amilopektin, Quebracho ağacı özütü	10	(Pereira & Peres, 1997)
		OHA	İlmenit, Zirkon, Turmalin, Stavrolit	Sodyum silikat	9	(Zhang & Anderson, 2017b)
	Karboksilat	Sodyum oleat	İlmenit, Zirkon, Turmalin, Stavrolit	Lignin sülfonat	5-9	(Zhang & Anderson, 2017a)
				Sodyum silikat, lignin sülfonat	7, 7-8	(Cheng vd., 1993, 1994)
					7-9	(Zhang & Anderson, 2017a)

### Monazit flotasyonunda kullanılan bastırıcılar

Literatürde, monazit ve ksenotim flotasyonu çalışmalarında bastırıcı olarak sodyum silikat, sodyum florosilikat, sodyum sülfür, sodyum heksametafosfat, silika jel, nişastalar, amilopetkin ve quebracho kullanılmıştır. Sodyum silikatın bastırıcı olarak kullanıldığı durumlarda monazit de bastnazite benzer bir davranış göstermektedir. Gang mineraller daha iyi bastırılrsa da, monazit için de bir miktar bastırıcılık etkisi göstermektedir (Jordens vd., 2013). Sodyum florosilikat barit, kalsit ve florit mineralleri için bastırıcı olarak kullanılmıştır. Ancak  $H_{2O_5}$  gibi toplayıcılar ile kullanılmamaktadır (Li vd., 1988). Sodyum sülfür kullanılan dozaja göre bastırıcı ya da canlandırıcı görevi görebilmektedir. Yapılan çalışmalarda düşük dozajlarda monazit, zirkon ve piroklor için canlandırıcı, yüksek dozajlarda ise piroklor ve zirkonlar için bastırıcı görevi görmüştür (Pol'kin vd., 1967; Zakharov vd., 1967). Sodyum heksametafosfat bastırıcısı ise monazitin kalsitten ayrılmasında kullanılmıştır (Zhang & Honaker, 2018). Silika jel, bastnazitte olduğu gibi monazitte de barit, florit ve kalsit bastırmak için kullanılmıştır (Che vd., 2003). Nişastalar ksenotim ve monazit flotasyonunda rutil, ilmenit ve zirkon için bastırıcı olarak kullanılmıştır (Bulatovic, 2007c; Pereira & Peres, 1997). Ksenotim ile birlikte bulunan zirkonun bastırılmasında amilopetkin kullanılmıştır. Ancak amilopetkinin, ksenotim için de düşük bir bastırıcı etkiye sahip olduğu görülmüştür (Pereira & Peres, 1997). Quebracho bastırıcısı ile de amilopetkin benzeri bir davranış gözlemlenmiştir (Bulatovic, 2007b). Tablo 6'da kullanılan monazit ve ksenotim için kullanılan bastırıcılar sunulmuştur.

### Monazit flotasyonunda kullanılan modifiye ediciler

Monazit flotasyonunda sitrik asidin yardımcı olduğu çalışmalarda gözlemlenmiştir (Zhang & Honaker, 2018). Sitrik asidin, kalsiyum iyonlarına kenetlenerek monazit yüzeyi için bir temizleme etkisi sağladığı önerilmiştir.

EDTA, monazit yüzeyinden kalsiyum iyonlarını temizlemek için kullanılmıştır (Zhang & Honaker, 2018). EDTA, optimal dozda daha fazla monazit geri dönüşümünü sağlayarak ve yüksek dozajlarda monazit üzerinde daha düşük baskılayıcı etkiye sahip olarak sitrik asit üzerindeki iyileşmeleri sunmuştur (Zhang & Honaker, 2018).

Filippov vd., kaolin mikalı atıklarından monazitin geri kazanımı için dağıtıcı sodyum poliakrilatın kullanımı üzerine çalışmıştır. Dispersiyon olmadan yüzdürme ile karşılaştırıldığında önemli gelişmeler sağladığı ve bunun sonucunda, %50'lik bir iyileşme artışı ve yaklaşık olarak 1.6 kat iyileşme sağlandığı görülmüştür (Filippov vd., 2016).

### Diğer NTE Minerallerinin Flotasyonu

Apatit, ekonomik NTE konsantrasyonu içeren bir fosfat mineraldir. NTE içeren apatitin endüstriyel olarak işlenmesinde hidroksamatların kullanımı araştıran bir çalışma yoktur. Ancak alkil hidroksamat kullanımı ile apatitin dolomitten ayrılabilirdiği gösterilmiştir. Bahsedilen çalışmada adsorpsiyon mekanizması kemisorpsiyon (mineral yüzeyindeki kalsiyuma bağlanma) olarak tanımlanmıştır (Yu vd., 2016). NTE taşıyan apatitlerin karboksilatlar ile flotasyon sürecinde ise diğer fosfat minerallerine benzer davranışlar sergilediği gösterilmiştir (Beer vd., 2014; Harbi vd., 2011; Houot, 1982).

Niyobatlar, genellikle niyobyum eldesi için kullanılmakta ancak önemli miktarda NTE içermektedir. Hidroksamatlarla flotasyon tepkileri incelenen niyobat mineralleri ile ilgili çalışmalar piroklor, kolumbit ve fergusonit için mevcuttur ve en geniş çapta çalışılmış mineral piroklordur (Gibson vd., 2015). Hem BHA (benzohidroksamik asit) hem de alkil hidroksamatlar kullanılarak bu mineralin yüzdürme işlemi gerçekleştirilebilmiştir. Kolumbit ve fergusonit için flotasyon çalışmaları çok kısıtlı bir aralıkta yapılmıştır. Ancak bu mineraller farklı oranlarda çözünebilir olduklarından ve Nb ile NTE içerdiklerinden dolayı hidroksamik asit ile güçlü kompleks oluşturmaktadırlar. Bu durum flotasyon için iyi yanıt vermelerini sağlamaktadırlar. Kolumbit ve fergusonit kazanımının kanıtı ise Nechalacho yatağındaki bastnazitin BHA ile flotasyonu sırasında gözlemlenmiştir (Jordens vd., 2016). Sodyum oleat kullanılan Fergusonit flotasyonu ise Fawzy tarafından incelenmiştir. Flotasyon pH 2 ve 10 arasında çalışılmış ve en yüksek kazanım pH 5 değerinde gerçekleşmiştir. Yazar fergusonitin flotasyon kapasitesini artırmak için Span 80 kullanılmasını önermiştir (Fawzy, 2018).

Diğer NTE mineralleri için kullanılan toplayıcılar Tablo 7'de sunulmaktadır.

**Tablo 6.** Monazit ve ksenotim için kullanılan bastırıcılar

Nadir Toprak Minerali	Bastırıcılar	Gang	Kaynak
Monazit	Sodyum Silikat	Silikat gang, tuz mineralleri (florit, barit, kalsit ve dolomit), demir mineralleri, zirkon, rutil, şörl ve staurolit	(Jordens vd., 2013)
	Sodyum florosilikat	Barit, kalsit, florit	(Bulatovic, 2007b)
	Sodyum Sülfür	Zirkon	(Pol'kin vd., 1967)
	Sodyum Heksametafosfat	Kalsit	(Zhang & Honaker, 2018)
	Silika Jel	Barit, florit, kalsit	(Che vd., 2003)
Ksenotim	Nişastalar	Rutil, ilmenit, zirkon	(Bulatovic, 1999)
	Nişastalar	Rutil, ilmenit, zirkon	(Pereira & Peres, 1997)
	Amilopektin	Zirkon	(Pereira & Peres, 1997)
	Quebracho	Zirkon	(Bulatovic, 2007b)

**Tablo 7.** Diğer NTE mineralleri için kullanılan toplayıcılar

Toplayıcı Türü	Toplayıcı	Mineral	Gang Mineraller	Diğer Kimyasallar	pH	Saha Örneği	Referans	
Hidroksamat	BHA	Allanit	Kuvars	Demir klorür	4		(Jordens vd., 2014)	
	OHA	Ansilit	Kalsit, Stronsiyanit		6-10		(Cui & Anderson, 2017b)	
	Alkil	Kollofan	Dolomit		2-12		(Yu vd., 2016)	
Karboksilatlar		Kolumbit			2, 6-10		(Harada vd., 1993)	
	Sodyum oleat	Allanit	Kuvars		7.5		(Jordens vd., 2014a)	
		Fergusonit	Zirkon, feldspat	kuvars,	Span 80, sodyum metasilikat, oksalik asit, sitrik asit	5		(Fawzy, 2018)
	Oleik Asit	Apatit	İlmenit, Manyetit		Sodyum silikat	9.5	Wadi Khamal	(Harbi vd., 2011)
	Betacol	Apatit, Senkisit	Ankerit, kalsit		Lignin sülfonat, sodyum karbonat, sodyum florosilikat	-	Songwe	(Beer vd., 2014)
	CKF30B							
	Tall yağı	Apatit Titanit	Nefelin, feldspat, klinopiroksen	Sodyum silikat	-	Kola	(Houot, 1982)	
Fosforik asitler	Dodesilamin	Allanit	Kuvars		4-10		(Jordens vd., 2014a)	



Allanitlerin karboksilatlar kullanılarak yapılan flotasyon işlemi Jordens ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Çalışmada yüksek sodyum oleat dozajının pH 7 değerinde maksimum geri kazanım meydana getirdiği bulunmuş ve yüksek dozaj (1 kg/t) kullanımı gerekli olmuştur (Jordens vd., 2014a). Harada ve arkadaşları tarafından sodyum oleat kullanılarak kolumbit flotasyonu araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan kolumbit örneğinin NTE içeriği sunulmamıştır; bununla birlikte pH değeri 2-10 arasında yüksek geri kazanımlar meydana gelmiş, maksimum geri kazanım pH 2 ve 6-10'da gerçekleşmiştir (Harada vd., 1993). Amin toplayıcılar ile allanit, pH 4-10 aralığında kazanılabilmektedir. Yine de, kuvars kazanımının ötesine geçmek ve allanit toplayabilmek için yüksek dozajlara ihtiyaç duyulmaktadır (Jordens vd., 2014a).

Grönland'daki Kvanefjeld yatağında bulunan Steenstrupin ve monazitin farklı karboksilat toplayıcıları kullanarak yüzdürülmesi, Sorensen ve Lundgaard tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar tarafından, lantan iyonlarının flotasyon işleminde aktivatör işlevi gördüğü saptanmıştır (Sorensen & Lundgaard, 1966).

Sodyum oleat kullanımının, öncelikle NTE içeren silikatlı cevherlerin flotasyonunda, hidroksamatlara ve fosforik asit türevlerine kıyasla daha iyi yanıt verdiği saptanmıştır. Fakat NTE içeren karbonat minerallerinin sodyum oleata yanıtına kıyasla silikatlar, çok düşük bir flotasyon performansı göstermiştir (Yang vd., 2015).

### NTE FLOTASYON MEKANİZMALARI

Hidroksamik asitler ve hidroksamat tuzları minerallerin yüzeyinde bulunan metal katyonlarıyla kompleks oluşturan bir grup şelatlayıcı toplayıcıdan oluşmaktadır. Hidroksamat-metal kompleksinin oluşumunda, toplayıcı bünyesindeki H<sup>+</sup> iyonu ile metal katyonu yer değiştirmektedir. Yer değiştirmiş metal katyonu, hidroksamat yapısındaki karbonil grubunun oksijeni ile "halka kapanması" (ring closure) gerçekleştirir. Hidroksamat grubu ve hidroksamat-metal kompleksinin bir görüntüsü Şekil 1'de sunulmuştur (Cao vd., 2019; Cui vd., 2012; Espiritu vd., 2018; Gao vd., 2018; Hope vd., 2010; Li vd., 2018; Pradip & Fuerstenau, 1983; Zhang & Honaker, 2018).

Metal katyonuna bağlı olarak oluşan hidroksamat-metal kompleksinin kararlılığı değişmektedir. En kararlı komplekslerini Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+2</sup>,

Cu<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup> ve Pb<sup>+2</sup> ile oluştururlar, bahsedilen metallerin hemen arkasından ise NTE gelmektedir. En zayıf komplekslerini ise alkali toprak metalleri ile oluştururlar. Dolayısıyla bu toplayıcılar, NTE minerallerinin barit ve kalsit içeren yapılardan ayrılması için bir olanak sunmaktadırlar (Fuerstenau, 2005; Khairy vd., 1996; Khalil & Fazary, 2004; Sastri vd., 2003). Seçiciliğin bir göstergesi olarak, oluşan kompleksin kararlık sabiti önemlidir; yani kararlılık sabitleri arasındaki fark arttıkça seçicilik de artmaktadır (Pavez & Peres, 1993a; Pradip & Fuerstenau, 1983). Hidroksamat toplayıcılar mineral yüzeyindeki metal katyonları ile iki şekilde etkileşime girmektedir. Bunlardan biri kemisorpsiyon diğeri yüzey reaksiyonlarıdır (Pradip & Fuerstenau, 1983). Kemisorpsiyon, mineral kafesi içerisindeki metal katyonunun şelatlanma reaksiyonu ile gerçekleşir. Yüzey reaksiyonları ise, kafes yapısı içindeki katyonların hidrolizi ile çözelti içerisinde hidroksil kompleksleri oluşması ve bu komplekslerin tekrar mineral yüzeyine tutunması veya mineral yüzeyinde çökmesi ile hidroksamat iyonlarının bağlanabileceği alanlar yaratmasıdır. Ayrıca mineral çözünürlüğünün artması ile adsorpsiyon kinetiği de hızlanmaktadır (Assis vd., 1996). Ayrıca bazı çalışmalarda mineral içerisindeki O-O bağ uzunluğunda hangi mineralin şelatlanma reaksiyonu göstereceğini tayin edebileceği belirtilmiştir, hidroksamat ile benzer O-O bağ uzunluğuna sahip olan minerallerin oluşturacağı komplekslerin daha kararlı olacağı saptanmıştır (Gao vd., 2018; Pradip & Fuerstenau, 1983).

Nadir toprak elementlerinin hidroksamatlar ile flotasyonu konusunda ise, en büyük etkiyi Ce elementi yapmaktadır. Bastnazit ve monazit içerisindeki en çok bulunan NTE olan Ce, toplayıcılar ile en çok etkileşime giren NTE'dir. Bu sebeple toplayıcıların adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için çözelti ortamında oluşabilecek Ce komplekslerinin toplayıcılar ile etkileşimi üzerine yoğunlaşmıştır. Bugüne kadar yapılmış mekanizma belirleme çalışmaları hidroksillenmiş Ce kompleksleri olan Ce(OH)<sup>+2</sup> ve Ce(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> bileşiklerinin mineral yüzeyinde toplayıcılar için yüzey sağladığını saptamışlardır (Jordens vd., 2014b; Sarvaramini vd., 2016; Zhang & Edwards, 2012). Yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak, katihal fiziği ve kuantum mekanikleri yardımıyla uygulanan simülasyon çalışmalarında ise, heptilhidroksamik asit (HHA) ile bahsedilen hidroksillenmiş Ce

komplekslerinin etkileşimi incelenebilmiştir. İnceleme sonucu mineral yüzeyinde,  $[Ce(OH)(HHA)_3(H_2O)]^-$  ve  $[Ce(OH)_2(HHA)_3]^{2-}$  oluşumu saptanmıştır (Sarvaramini vd., 2016).

Çözünürlük durumuna göre hidroksamat toplayıcıların minerallerle etkileşimi farklılık göstermektedir. Bastnazit gibi yarı çözünür mineraller için yüzey çökelmelerine adsorbe olurken monazit gibi düşük çözünürlüğe sahip minerallerde kemorsiyon mekanizması ile adsorbe olurlar. Yarı çözünür mineraller için endotermik bir adsorpsiyon geçerliyken, düşük çözünürlüğe sahip mineraller için ekzotermik bir adsorpsiyon gözlemlenir. Monazit gibi mineraller için, toplayıcı dozajı tek katmanlı kaplanma seviyesinin üzerine çıkarsa toplayıcı yüzey çökelmelerine adsorbe olur ve endotermik hale geçiş yapar. Mineral yüzeyinin toplayıcı ile kaplanmasından sonra sisteme dahil olan toplayıcıların mineral yerine yüzeydeki toplayıcı partikülleri ile etkileşime girmesi bu durumun sebebidir (Gupta, 2013; Pradip & Fuerstenau, 1985, 1991). İki mekanizma da pozitif entropi değişimine sahiptir. Dolayısıyla entropi tarafından yönetilirler. Pozitif entropi değişiminin bir sonucu olarak her mineral için sıcaklığın artırılması, kazanımı ve adsorpsiyon yoğunluğunu artırmaktadır (Gupta, 2013; Pavez & Peres, 1993a; Pradip & Fuerstenau, 1991).

Literatürde yapılan çalışmalarda, sıcaklığın bastnazit için kararlı hale getirici bir etkisi olduğu belirlenmiştir (Li vd., 2018). Bunun yanısıra kullanılan potasyum oktil hidroksamat (POH) ile oda sıcaklığında kalsit, barit ve bastnazit flotasyonu yapıldığında, üç minerale de farklı serbest enerjiler ile adsorpsiyon gerçekleştiği saptanmıştır. Elde edilen farklı serbest enerjiler, termodinamik olarak bastnazitin daha kararlı bir adsorplanma gösterdiğini kanıtlamıştır (Gupta, 2013). Sıcaklık artışı ile birlikte, bahsedilen serbest enerjiler arasındaki farkın arttığı, dolayısıyla seçiciliğin de arttığı saptanmıştır (Gupta, 2013; Li vd., 2018; Pavez & Peres, 1993a; Pradip & Fuerstenau, 1985, 1991).

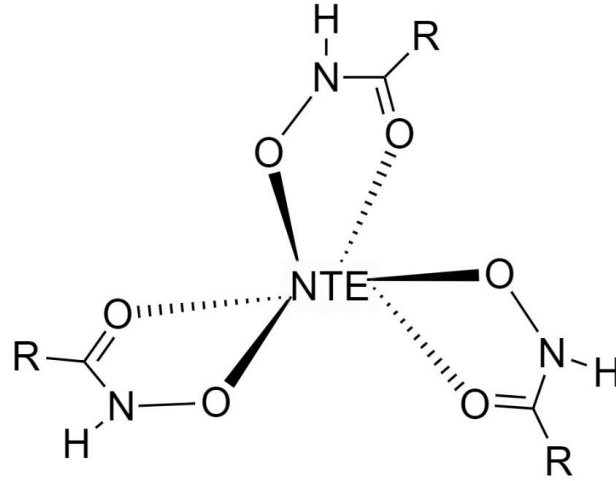
Hidroksamat toplayıcıların artan sıcaklıkla nadir toprak metali flotasyonuna zarar verdiği örnekler de mevcuttur. Örneğin sıcaklık artışı OHA (oktil hidroksamik asit) kullanımında pozitif etki etmesine rağmen, ticari Flotiner V3759 kullanımında monazit flotasyon verimini düşürmektedir (Pavez & Peres, 1993a). Maoniuping bastnazit cevheri üzerine yapılan bir çalışmada da, 35 °C sıcaklığa kadar küçük artışlar

gözlenirse de, daha yüksek sıcaklıklarda tenör değerinde düşümlere sebep olmuştur (Wang vd., 2012).

Pavez ve Peres sıcaklığın OHA kullanımında pozitif etkisini tespit etmelerine rağmen ticari hidroksamat Flotiner V3759 kullanımında sıcaklık artışının monazit flotasyon verimini düşürürken, zirkon ve rutil verimlerini ise nispeten artırmıştır (Pavez & Peres, 1993a). Wang vd., Maoniuping bastnazit cevherini hidroksamat toplayıcıyla flote ettiğinde, artan sıcaklığın (35°C'e kadar) tenör ve verimde küçük artışlara sebep olduğunu bulmuşlardır. Buna rağmen sıcaklığın bu değerlerin üzerinde artması bastnazit verimine zarar vermiş olup, 50°C'nin üzerinde ise tenör değeri düşmüştür (Wang vd., 2012).

Bazı çalışmalarda da alkil hidroksamat zincir uzunluğunun etkisi incelemiş olup, hidrokarbon zinciri uzadıkça flotasyon performansını artacağı önerilmiştir (Palmer vd., 1973; Sreenivas & Padmanabhan, 2002). Öteyandan, diğer çalışmalarda karbon zinciri C9'dan daha uzun olan hidroksamatların daha düşük flotasyon performansına sahip olduğunu tespit edilmiştir [107]. Günümüzde yapılan laboratuvar çalışmaları hidroksamat toplayıcılarla yapılan mineral flotasyonunda alkil hidroksamatlara yoğunlaşmış olsa da modifiye edilmiş bir naftil hidroksamat olan H<sub>205</sub> ile Çin'de bastnazit cevherinden NTO üretimi sağlanmaktadır (Jordens vd., 2013; Li vd., 1988; Zhang & Edwards, 2012). C5-C9 alkil hidroksamat karışımı ve H<sub>205</sub> Bayan Obo cevherinin flotasyonunda karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmaya göre, verim ve tenör değerlerini artırmak için yüksek dozajda H<sub>205</sub> kullanımı gerekmesine rağmen, sodyum florosilikat bastırıcısının kullanılmaması bu toplayıcının avantajı olarak belirtilmiştir. Bu çalışma ayrıca, daha düşük verim değerleriyle de olsa; naftil toplayıcının alkil hidroksamatlardan daha büyük seçicilik gösterdiğini ortaya atmaktadır (Palmer vd., 1973).

Nadir toprak minerallerinin hidroksamik asit toplayıcılarına tepkisi sadece toplayıcı yapısına göre değil, aynı zamanda mineral tipine göre de değişmektedir. Çalışmalar karbonat, fosfat ve niyobat minerallerinin çok fazla zorluk çıkarmadan yüzmeye meyilli olduğunu ama silikat minerallerinin çok yüksek dozajlarda toplayıcı kullanımı ya da toplayıcı kullanımı olmadan çok iyi sonuç vermediğini göstermektedir (Marion vd., 2020).



Şekil 1. Hidroksamat-metal kompleksinin kimyasal yapısı (Orlowska vd., 2016)

## 5. SONUÇ

Nadir toprak elementleri, ileri teknoloji uygulamalarda sıklıkla kullanılmasından dolayı gün geçtikçe daha da önemli bir hale gelmektedir. Günümüzde kullandığımız birçok elektronik cihazın içerisinde az miktarda da olsa kullanılmaktadırlar. Bunlar dışında katalizörler, şarj edilebilir piller ve özellikle mıknaatlarda kullanımları bu elementlere olan talebi artırmaktadır. Artan talep ve kısıtlı tedarik doğrultusunda, Avrupa Komisyonu Kritik Hammaddeler raporunda en kritik element gruplarından biri olarak belirlenmiştir. Kritiklik düzeyinin yüksek olması sebebiyle, bu elementlerin ayrılmasındaki temel proselere hakimiyet sağlanması önümüzdeki yıllar için önemlidir. İşletme verimliliklerini yükseltmek ve ileri saflaştırma aşamalarında oluşacak atık miktarlarını minimize etmek için nadir toprak elementlerinin fiziksel yöntemlerle zenginleştirme ve flotasyonu üzerine detaylı bir inceleme yapılmıştır.

Yapılan incelemeler sonucunda NTE minerallerinin flotasyonu literatürde önemli bir yer tutmaktayken, diğer yöntemler üzerine detaylandırılmış çalışmalara daha az rastlanmaktadır. Zenginleştirme yöntemleri açısından incelendiğinde NTE minerallerinin düşük boyutlarda serbestleşmesi nedeniyle flotasyon dışındaki yöntemler yalnızca ön zenginleştirme aşamasında kullanılmaktadır. Bu sebeple daha ince tane boyutlarında zenginleştirme imkanı tanıyan flotasyon ve hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir. Ayrıca kullanılan

fiziksel zenginleştirme yöntemleri ve flotasyon şemaları, cevher yapısı içindeki diğer minerallere bağlı olduğundan genel bir akış şeması önerilememektedir.

Ayrıca NTE üretimi yapılabilen mineraller üzerine sıklıkla çalışılmış iken, alternatif olarak üretimde kullanılacak mineraller üzerine yetersiz bir literatür sunulabilmektedir. Yapılacak yeni çalışmalarda, alternatif NTE mineralleri ve alternatif fiziksel zenginleştirme yöntemleri üzerine durulması yazarlar tarafından önerilmektedir.

Detaylı incelemeler sonucunda bastnazit minerali için flotasyon öncesi gravitik ve manyetik ayırma yöntemlerinin kullanılabilirdiği görülmüştür. Bastnazit gibi yarı çözünür minerallerin yüzey özelliklerinin benzer olmasından dolayı seçimli flotasyon güçleşmektedir. Bunun yanısıra çalışmalarda elde edilen pH değerleri birbirleri ile uyumsuzluk göstermektedir. Uyumsuzluk sebebi olarak bastnazitin birlikte bulunduğu minerallerin ve tenörünün değişiklik göstermesidir. Bastnazit flotasyonunda toplayıcı olarak hidroksamatlar ve yağ asitlerinin etkili olabileceği yapılmış çalışmalardan anlaşılmaktadır. Monazit ve ksenotim mineralleri birbirleri ile benzer yapıda olmaları sebebiyle, fiziksel zenginleştirme ve flotasyon davranışları da benzeşmektedir. Manyetik ayırma, monazit için bastnazitten daha sık kullanılmaktadır. Flotasyon aşamasında ise hidroksamat toplayıcılara da yanıt vermelerine rağmen yağ asitleri ile daha iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Flotasyon çalışmalarında tek mineral kullanılan çalışmalar, cevher içeriklerinde benzer tepkiler verebilecek mineraller olması durumunda yanıtıcı olabilmektedir. Ayrıca kullanılan bastırıcıların da yözdürölmek istenen NTE minerallerine karşı etkili olduğu yapılmış çalışmalarda kanıtlanmıştır. Dolayısıyla NTE minerallerinin fiziksel zenginleştirilmesi ve flotasyonu için, günümüze kadar yapılmış çalışmalarla genel bir akış şeması sunulamamakta fakat en önemli noktanın başlangıçta cevher içerisindeki bütün minerallerin doğru tanımlanması olduğu belirtilebilmektedir. Doğru mineral tanımlaması yapıldıktan sonra elde edilecek sonuçlar kinetik modellemeler veya günümüzde gittikçe önemli bir hale gelen yapay sinir ağıları yardımıyla genel bir akış şeması oluşturulmasına katkıda bulunabilir.

### TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmanın yazılması aşamasında destek sağlayan Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü çalışanları Emrecan Dündar ve Ufuk Özdemir'e teşekkürlerini sunmaktadırlar.

### ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar/ Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

### ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar/Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

### KAYNAKLAR

Abaka-Wood, G. B., Addai-Mensah, J., & Skinner, W. (2017). A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors. *International Journal of Mineral Processing*, 158, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.11.012>

Abeidu, A. M. (1972). The separation of monazite from zircon by flotation. *Journal of The Less-Common Metals*, 29(2), 113–119. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90181-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90181-6)

Andrews, W., Collins, D., & Hollick, C. T. (1990). The Flotation of Rare Earths-A Contribution to Industrial Hygien. *The AusIMM Annual Conference*.

Assis, S. M., Montenegro, L. C. M., & Peres, A. E. C. (1996). Utilisation of hydroxamates in minerals froth flotation. *Minerals Engineering*, 9(1), 103–114. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00134-4](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00134-4)

Azizi, D., Larachi, F., & Latifi, M. (2016). Ionic-liquid collectors for rare-earth minerals flotation—Case of tetrabutylammonium bis(2-ethylhexyl)-phosphate for monazite and bastnäsite recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.011>

Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

Beer, G., Dawes, W., Brady, A. E., Bryson, M., & Sehlotho, N. (2014). Development of a Metallurgical Flow Sheet for the Songwe Hill Rare Earth Project in Malawi. *Conference of Metallurgists*.

Boulanger, J. F., Bazin, C., & Turgeon, K. (2019). Effect of depressants and temperature on bastnaesite and monazite flotation separation from a canadian rare earth element (REE) ore. *Minerals*, 9(4), 225. <https://doi.org/10.3390/min9040225>

Bulatovic, S. M. (1999). Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: A review. *Minerals Engineering*, 12(4), 341–354. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00015-1)

Bulatovic, Srdjan M. (2007a). Collectors. In *Handbook of Flotation Reagents* (5–41). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-044453029-5/50011-3>

Bulatovic, Srdjan M. (2007b). Interaction of Organic Regulating Reagents. In *Handbook of Flotation Reagents* (185–202). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-044453029-5/50018-6>

Bulatovic, Srdjan M. (2007c). Modifying Reagents. In *Handbook of Flotation Reagents* (53–79). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-044453029-5/50013-7>

Bulatovic, Srdjan M. (2010). Flotation of REO Minerals. In *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice* (151–173). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53082-0.00024-x>

Cao, Zhao, Cao, Y., Qu, Q., Zhang, J., & Mu, Y. (2019). Separation of bastnäsite from fluorite using ethylenediamine tetraacetic acid as depressant. *Minerals Engineering*, 134, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.030>

Chan, T. N. (1992). A new beneficiation process for the treatment of supergene monazite ore. *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications: Proceedings of a Symposium held by TMS and AusIMM during the TMS Annual Meeting in San Diego, California March 1-5, 77–94*.

Che, L., Yu, Y., & Wang, X. (2003). Study Flotation of Rare Earth Minerals By New Collector DH. *XXII International Mineral Processing Congress, October*, 1143–1150.



- Cheng, T. W., Holtham, P. N., & Tran, T. (1993). Froth flotation of monazite and xenotime. *Minerals Engineering*, 6(4), 341–351. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90014-E](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90014-E)
- Cheng, T. W., Partridge, A. C., Tran, T., & Wong, P. L. M. (1994). The surface properties and flotation behaviour of xenotime. *Minerals Engineering*, 7(9), 1085–1098. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90001-9)
- Chi, R., Xu, S., Zhu, G., Xu, J., & Qiu, X. (2001). Beneficiation of Rare Earth Ore in China. İçinde Anjier JL (Ed.), *Light Metals*. The Minerals, Metals & Materials Society.
- Choi, H. S., & Whang, K. U. (1963). Surface properties and floatability of zircon. *CIM Bulletin*, 56, 466-468.
- Cui, H., & Anderson, C. G. (2017a). Alternative flowsheet for rare earth beneficiation of Bear Lodge ore. *Minerals Engineering*, 110, 166–178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.016>
- Cui, H., & Anderson, C. G. (2017b). Fundamental Studies on the Surface Chemistry of Ancyrite, Calcite, and Strontianite. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(1), 48–61. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0097-x>
- Cui, J., Hope, G. A., & Buckley, A. N. (2012). Spectroscopic investigation of the interaction of hydroxamate with bastnaesite (cerium) and rare earth oxides. *Minerals Engineering*, 36–38, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.001>
- Deng, T., & Hill, G. (2014). Flotation of REE Bearing Minerals from Silicate and Carbonate Host Deposits. In *Proceeding of the 53rd Annual Conference of Metallurgists*.
- Espiritu, E. R. L., da Silva, G. R., Azizi, D., Larachi, F., & Waters, K. E. (2018). The effect of dissolved mineral species on bastnaesite, monazite and dolomite flotation using benzohydroxamate collector. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 319–334. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.038>
- Espiritu, E. R. L., Naseri, S., & Waters, K. E. (2018). Surface chemistry and flotation behavior of dolomite, monazite and bastnaesite in the presence of benzohydroxamate, sodium oleate and phosphoric acid ester collectors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 546, 254–265. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.030>
- Espiritu, E. R. L., & Waters, K. E. (2018). Flotation studies of monazite and dolomite. *Minerals Engineering*, 116, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.010>
- Falconer, A., (2003). Gravity separation: old technique/new methods. *Physical Separation in Science and Engineering* 12 (1), 31-48. <https://doi.org/10.1080/1478647031000104293>
- Fawzy, M. M. (2018). Surface characterization and froth flotation of fergusonite from Abu Dob pegmatite using a combination of anionic and nonionic collectors. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(3), 677–687. <https://doi.org/10.5277/ppmp1865>
- Ferron, C. J., Bulatovic, S. M., & Salter, R. S. (1991). Beneficiation of Rare Earth Oxide Minerals. *Materials Science Forum*, 70–72, 251–270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.70-72.251>
- Filippov, L. O., Dehaine, Q., & Filippova, I. V. (2016). Rare earths (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-products of kaolin production - Part 3: Processing of fines using gravity and flotation. *Minerals Engineering*, 95, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.004>
- Fuerstenau, M. C. (2005). Chelating agents as flotation collectors. *Proceedings of the Jan D. Miller Symposium - Innovations in Natural Resource Processing, 2005*, 33–56.
- Gao, Y., Gao, Z., Sun, W., Yin, Z., Wang, J., & Hu, Y. (2018). Adsorption of a novel reagent scheme on scheelite and calcite causing an effective flotation separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 512, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.045>
- Gee, B., Holtham, P., Dunne, R., Gregory, S., (2005). Recovery of fine gold particles using a Falcon 'B' separator. In: *International Symposium on the Treatment of Gold Ores*. pp. 3 - 15
- Gibson, C. E., Kelebek, S., & Aghamirian, M. (2015). Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. In *International Journal of Mineral Processing* (C. 137, 82–97). <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005>
- Goode, J. R. (2014). The recovery of rare earths, uranium and pyrite from Pele Mountain's proposed Eco Ridge mine project. *COM 2014*, 1-11.
- Gupta, S. P. (Ed.). (2013). *Hydroxamic Acids: A Unique Family of Chemicals with Multiple Biological Activities*. Springer, Heidelberg.
- Guy, P. J., Bruckard, W. J., & Vaisey, M. J. (2000). Beneficiation of Mt weld rare earth oxides by gravity concentration, flotation and magnetic separation. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series*, 6, 197–206.
- Güneş, H., Obuz, H. E., Oğur, E., Çapraz, F., & Alkan, M. (2018). *Rare-Earth Elements Recovery from Nd-Fe-B Hard Magnets by Hydrometallurgical Processes* In *Extraction 2018* (2837-2843). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8\\_239](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_239)



- Harada, T., Owada, S., Takiuchi, T., & Kurita, M. (1993). A Flotation Study for Effective Separation of the Heavy Mineral Sands. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series*, May, 1017–1024.
- Harbi, H. M., Eldougdoug, A. A., & El-Shahawi, M. S. (2011). Mineral processing and extraction of rare earth elements from the wadi khamal nelsonite ore, northwestern saudi arabia. *Arabian Journal of Geosciences*, 4(3–4), 353–363. <https://doi.org/10.1007/s12517-009-0061-1>
- Herrera-Urbina, R., Pradip, & Fuerstenau, D. W. (2013). Electrophoretic mobility and computations of solid-aqueous solution equilibria for the bastnaesite-H<sub>2</sub>O system. *Minerals and Metallurgical Processing*, 30(1), 18–23. <https://doi.org/10.1007/bf03402337>
- Hope, G. A., Woods, R., Parker, G. K., Buckley, A. N., & McLean, J. (2010). A vibrational spectroscopy and XPS investigation of the interaction of hydroxamate reagents on copper oxide minerals. *Minerals Engineering*, 23(11–13), 952–959. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.012>
- Houot, R. (1982). Beneficiation of phosphatic ores through flotation: Review of industrial applications and potential developments. *International Journal of Mineral Processing*, 9(4), 353–384. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(82\)90041-2](https://doi.org/10.1016/0301-7516(82)90041-2)
- Houot, Robert, Cuif, J.-P., Mottot, Y., & Samama, J.-C. (1991). Recovery of Rare Earth Minerals, with Emphasis on Flotation Process. *Materials Science Forum*, 70–72, 301–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.70-72.301>
- Hyung, S., & Ki, U. (1963). Mechanism of Collector Adsorption on Monazite. *Journal of the Korean Chemical Society*, 7, 91–95.
- Ito, S., Yotsumoto, H., & Sakamoto, H. (1991). Magnetic separation of monazite and xenotime. *Proceedings of the International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses*, 279–299.
- Jensen, J., & Mackintosh, A. R. (1991). *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*. Clarendon Press.
- Jeong, C., & Cho, H. (2014). Concentration of Rare Earth Elements by Flotation of REE Ores from Mushgai, Khudag Area, Mongolia. *IMPC 2014*, 1–9.
- Jha, A. (2014). *Rare Earth Materials: Properties and Applications*, 371, CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b17045>
- Jordens, A., Cheng, Y. P., & Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. In *Minerals Engineering* (97–114). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>
- Jordens, A., Marion, C., Grammatikopoulos, T., Hart, B., & Waters, K. E. (2016). Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid. *Minerals Engineering*, 99, 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.024>
- Jordens, A., Marion, C., Kuzmina, O., & Waters, K. E. (2014a). Physicochemical aspects of allanite flotation. *Journal of Rare Earths*, 32(5), 476–486. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60096-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60096-X)
- Jordens, A., Marion, C., Kuzmina, O., & Waters, K. E. (2014b). Surface chemistry considerations in the flotation of bastnäsite. *Minerals Engineering*, 66, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.013>
- Jordens, A., McCarthy, S., & Waters, K. E. (2014). The effect of activating ions on the adsorption of a benzohydroxamic acid collector onto a rare earth silicate. *COM 2014*, 1-12.
- Jordens, A., Zhiyong, Y., & Cappuccitti, F. (2016). The application of florrea 8920, a new hydroxamate-based flotation collector for the flotation of rare earth minerals. *IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress Proceedings*.
- Khairy, E., Shoukry, M., Khalil, M., & Mohamed, M. (1996). Metal complexes of salicylhydroxamic acid: equilibrium studies and synthesis. *Transition Metal Chemistry*, 21, 176–180.
- Khalil, M. M., & Fazary, A. E. (2004). Potentiometric studies on binary and ternary complexes of di- and trivalent metal ions involving some hydroxamic acids, amino acids, and nucleic acid components. *Monatshefte für Chemie*, 135(12), 1455–1474. <https://doi.org/10.1007/s00706-004-0243-1>
- Krishnamurthy, N., & Gupta, C. K. (2015). *Extractive metallurgy of rare earths*. 869, CRC press, Boca Raton.
- Li, F., Wang, J., & Zeng, X. (1988). A Process on the Recovery of RE Minerals With a Chelating Collector. İçinde R. Bautista & M. Wong (Ed.), *Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications* (71–79). The Minerals, Metals and Materials Society.
- Li, M., Gao, K., Zhang, D., Duan, H., Ma, L., & Huang, L. (2018). The influence of temperature on rare earth flotation with naphthyl hydroxamic acid. *Journal of Rare Earths*, 36(1), 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.07.004>
- Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., & Davenport, W. (2014). *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*, 370, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/C2012-0-02577-X>
- Luo, J., & Chen, X. (1984). Research into the recovery of high-grade rare-earth concentrate from Baotou complex iron ore, China. *Mineral Processing and*

*Extractive Metallurgy: papers presented at the international conference organized by the Institute of Mining and Metallurgy and the Chinese Society of Metals held in Kunming, Yunnan Province, PRC from Oct. 27 to Nov. 3, 663–675.*

- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. (2017). *Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri*.
- Marion, C., Li, R., & Waters, K. E. (2020). A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 279, 102–142. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102142>
- McEwen, R., Hansen, G. W., & Lee, G. F. (1976). Single-stage flotation of alkali feldspars, ilmenite, rutile, garnet, and monazite, with mixed cationic/anionic collectors. *Trans Soc Min Eng AIME*, 260(1), 97–100.
- Morrice, E., & Wong, M. M. (1982). Flotation of Rare Earths from Bastnasite Ore, *US Department of the Interior, Bureau of Mines*, Report of investigation 8689, 12.
- Moustafa, M. I., & Abdelfattah, N. A. (2010). Physical and Chemical Beneficiation of the Egyptian Beach Monazite. *Resource Geology*, 60(3), 288–299. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2010.00131.x>
- Obuz, H. E., Günes, H., Kara, A., Ugurluer, D., Babuccuoglu, Y., & Alkan, M. (2018). *Leaching Kinetics of Rare-Earth Elements from Complex Ores by Acidic Solutions In Extraction 2018* (2391–2398). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8\\_201](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_201)
- Orlowska, E., Roller, A., Wiesinger, H., Pignitter, M., Jirsa, F., Krachler, R., Kandjoller, W., & Keppler, B. K. (2016). Benzoic hydroxamate-based iron complexes as model compounds for humic substances: Synthesis, characterization and algal growth experiments. *RSC Advances*, 6(46), 40238–40249. <https://doi.org/10.1039/c5ra25256c>
- Owens, C. L., Nash, G. R., Hadler, K., Fitzpatrick, R. S., Anderson, C. G., & Wall, F. (2018). Zeta potentials of the rare earth element fluorocarbonate minerals focusing on bastnäsite and parisite. In *Advances in Colloid and Interface Science* (152–162). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.009>
- Özbayoğlu, G., & Atalay, M. Ü. (2000). Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator. *Journal of alloys and compounds*, 303, 520–523. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00639-3)
- Palmer, B. R., Gutierrez B, G., & Fuerstenau, M. C. (1973). Mechanisms involved in the flotation of oxides and silicates with anionic collectors Part I. *Trans Soc Min Eng AIME*, 258(3), 257–263.
- Pavez, O., Brandao, P. R. G., & Peres, A. E. C. (1996). Adsorption of oleate and octyl-hydroxamate on to rare-earths minerals. *Minerals Engineering*, 9(3), 357–366. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00020-9](https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00020-9)
- Pavez, O., & Peres, A. E. C. (1993a). Effect of sodium metasilicate and sodium sulphide on the floatability of monazite-zircon-rutile with oleate and hydroxamates. *Minerals Engineering*, 6(1), 69–78. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90164-I](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90164-I)
- Pavez, O., & Peres, A. E. C. (1993b). Flotation of Monazite-Zircon-Rutile with Sodium Oleate and Hydroxamates. *XVIII International Mineral Processing Congress*, 1007–1013.
- Pavez, O., & Peres, A. E. C. (1994). Technical note bench scale flotation of a brazilian monazite ore. *Minerals Engineering*, 7(12), 1561–1564. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90047-7](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90047-7)
- Pereira, C. A., & Peres, A. E. C. (1997). Flotation concentration of a xenotime pre-concentrate. *Minerals Engineering*, 10(11), 1291–1295. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00115-5)
- Pol’kin, S. I., Ilie, P., Solnyshkin, V. I., & Zakharov, A. E. (1967). Selective Desorption of Sodium Oleate from Pyrochlore, Zircon and Monazite by Sodium Sulfide. In *Flotation Properties of Rare Metal Minerals* (46–56).
- Pradip, & Fuerstenau, D. W. (1983). The adsorption of hydroxamate on semi-soluble minerals. Part I: Adsorption on barite, Calcite and Bastnaesite. *Colloids and Surfaces*, 8(2), 103–119. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80079-1](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80079-1)
- Pradip, & Fuerstenau, D. W. (1985). Adsorption of hydroxamate collectors on semisoluble minerals Part II: Effect of temperature on adsorption. *Colloids and Surfaces*, 15(C), 137–146. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80061-5](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80061-5)
- Pradip, & Fuerstenau, D. W. (1991). The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. *International Journal of Mineral Processing*, 32(1–2), 1–22. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90016-C](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90016-C)
- Pryor, E. J. (1965). *Mineral Processing*. 844, Springer, Dordrecht.
- Ren, Jun, Song, S., Lopez-Valdivieso, A., & Lu, S. (2000). Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 237–245. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00075-7)
- Ren, Jun, Wang, W., Luo, J., Zhou, G., & Tang, F. (2003). Progress of flotation reagents of rare earth minerals in China. *Journal of Rare Earths*, 21(1), 1–8.
- Roskill. (2021). *Rare Earths — Market Report*. <https://roskill.com/market-report/rare-earths/>
- Sarvaramini, A., Azizi, D., & Larachi, F. (2016). Hydroxamic acid interactions with solvated cerium hydroxides in the flotation of monazite and

- bastnäsite—Experiments and DFT study. *Applied Surface Science*, 387, 986–995. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.044>
- Sastri, V. S., Bünzli, J. C., Rao, V. R., Rayudu, G. V. S., & Perumareddi, J. R. (2003). *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, 983, Elsevier, Amsterdam. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51010-5.X5014-7>
- Satur, J. V., Calabria, B. P., Hoshino, M., Morita, S., Seo, Y., Kon, Y., Takagi, T., Watanabe, Y., Mutele, L., & Foya, S. (2016). Flotation of rare earth minerals from silicate-hematite ore using tall oil fatty acid collector. *Minerals Engineering*, 89, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.004>
- Sorensen, E., & Lundgaard, T. (1966). *Selective Flotation of Steenstrupine and Monazite from Kvanefjeld Lujavrite*, 17. Danish Atomic Energy Commission, Roskilde.
- Sreenivas, T., & Padmanabhan, N. P. H. (2002). Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205(1–2), 47–59. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01146-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01146-3)
- Taggart, A. F., & Behre, H. A. (1945). *Handbook of mineral dressing, ores and industrial minerals*, 1905. John Wiley & Sons, Hoboken.
- Wang, C. H., Qiu, X. Y., Hu, Z., Li, H. W., Wang, T., & Zou, J. J. (2012). Study on improved beneficiation technology for rare earth ores. *26th International Mineral Processing Congress, IMPC 2012: Innovative Processing for Sustainable Growth - Conference Proceedings*, 5782–5786.
- Wills, B. A. (2006). *Wills' Mineral Processing Technology*, 456. Elsevier Science & Technology Books, Oxford.
- Yang, X., Satur, J. V., Sanematsu, K., Laukkanen, J., & Saastamoinen, T. (2015). Beneficiation studies of a complex REE ore. *Minerals Engineering*, 71, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.005>
- Yang, Z., Wu, W., & Bian, X. (2017). Synthesis of 3-hydroxy-2-naphthyl hydroxamic acid collector: Flotation performance and adsorption mechanism on bastnaesite. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 117(6), 593–598. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2017/v117n6a10>
- Yu, J., Ge, Y., & Hou, J. (2016). Behavior and mechanism of colophane and dolomite separation using alkyl hydroxamic acid as a flotation collector. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(1), 155–169. <https://doi.org/10.5277/ppmp160114>
- Zakharov, A. E., Ilie, P., Pol'kin, S. I., & Solnyshkin, V. I. (1967). Reaction of Sodium Sulfide with Pyrochlore, Zircon and Monazite in Flotation with Sodium Oleate. İçinde *Flotation Properties of Rare Metal Minerals* (ss. 71–82).
- Zhang, J., & Edwards, C. (2012). A review of rare earth mineral processing technology. *44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors*, 79–102.
- Zhang, Jack, Zhao, B., & Schreiner, B. (2016). *Separation hydrometallurgy of rare earth elements*, 259. Springer, Cham.
- Zhang, W., Honaker, R. Q., & Groppo, J. G. (2017). Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid. *Minerals Engineering*, 100, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.020>
- Zhang, Wencai, & Honaker, R. (2017). A fundamental study of octanohydroxamic acid adsorption on monazite surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 164, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.006>
- Zhang, Wencai, Honaker, R., & Groppo, J. (2016). Fundamental study of the monazite-calcite flotation separation. *IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress Proceedings*.
- Zhang, Wencai, & Honaker, R. Q. (2018). Flotation of monazite in the presence of calcite part II: Enhanced separation performance using sodium silicate and EDTA. *Minerals Engineering*, 127, 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.042>
- Zhang, X., Du, H., Wang, X., & Miller, J. D. (2013). Surface chemistry considerations in the flotation of rare-earth and other semisoluble salt minerals. *Minerals and Metallurgical Processing*, 30(1), 24–37. <https://doi.org/10.1007/bf03402338>
- Zhang, Y., & Anderson, C. (2017a). A comparison of sodium silicate and ammonium lignosulfonate effects on xenotime and selected gangue mineral microflotation. *Minerals Engineering*, 100, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.002>
- Zhang, Y., & Anderson, C. (2017b). Surface Chemistry and Microflotation of Xenotime and Selected Gangue Minerals Using Octanohydroxamic Acid as the Collector. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(1), 39–47. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0081-5>

Review article/Derleme makale  
DOI: 10.29132/ijpas.922811

**EKLER**

**EK-1.** Nadir toprak elementlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri (Krishnamurthy & Gupta, 2015)

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler								
Element	Lantan	Seryum	Praseodim	Neodim	Samaryum	Evropiyum	Gadolinyum	Terbiyum
Atom No	57	58	59	60	62	63	64	65
Atom ağırlığı (g/mol)	138.91	140.12	140.91	144.24	150.36	151.97	157.25	158.92
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	6.146	8.16	6.773	7.008	7.520	5.244	7.901	8.230
Atom yarıçapı (pm)	187	182.5	182.4	181.4	180.4	185	180.4	177.3
İyonik yarıçap (pm)	106.1	103.4	101.3	99.5	96.4	95	93.8	092.3
Renk (oksit)	Beyaz	Kirli beyaz	Siyah	Soluk mavi	Krem	Beyaz	Beyaz	Kahverengi
Renk (çözelti)	Renksiz	+3: renksiz +4: turuncu-sarı	Yeşil-sarı	Gül rengi	+2: Koyu kırmızı +3: Sarı	+2: Soluk sarı +3: Renksiz	Renksiz	Soluk pembe
Termal Özellikler								
Ergime Noktası (metal - °C)	1918	798	931	1021	1074	822	1313	1356
Ergime Noktası (oksit - °C)	2315	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2177 CeO <sub>2</sub> : 2400	2183	2233	2335	2350	2420	2315
Kaynama Noktası (metal - °C)	3457	3426	3512	3068	1791	1597	3266	3223
Kaynama Noktası (oksit - °C)	4200	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3730 CeO <sub>2</sub> : 3500	3760	3760	4118	4118	Bilgi Yok	4200

**EK-1 (devamı).** Nadir toprak elementlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri (Krishnamurthy & Gupta, 2015)

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler								
Element	Disprosyum	Holmiyum	Erbiyum	Tulyum	İterbiyum	Lütesyum	İtriyum	Skandiyum
Atom No	66	67	68	69	70	71	39	21
Atom ağırlığı (g/mol)	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	88.91	44.96
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	8.551	8.795	9.066	9.321	6.966	9.841	4.469	2.989
Atom yarıçapı (pm)	178.1	176.2	176.1	175.9	193.3	193.3	180	162
İyonik yarıçap (pm)	90.8	89.4	88.1	86.9	85.8	84.8	88	68
Renk (oksit)	Sarımsı beyaz	Sarımsı beyaz	Pembe	Beyaz. yeşilimsi	Beyaz	Beyaz	Beyaz	Beyaz
Renk (çözelti)	Soluk sarı-yeşil	Sarı	Pembe	Yeşilimsi	+2: Sarı +3: Renksiz	Renksiz	Renksiz	Renksiz
Termal Özellikler								
Ergime Noktası (metal - °C)	1412	1474	1529	1545	819	1663	1522	1541
Ergime Noktası (oksit - °C)	2408	2415	2344	2341	2355	2490	2425	2485
Kaynama Noktası (metal - °C)	2562	2695	2863	1947	1194	3395	3338	2831
Kaynama Noktası (oksit - °C)	3900	3900	3290	3945	4070	3980	4300	Bilgi Yok