

وزارت صنایع و معادن

سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

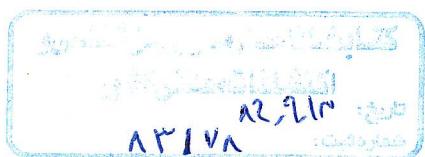
کتابخانه سازمان زمین شناسی و
اکتشافات معدنی کشور

مقدمه ای بر زمین شناسی اقتصادی عناصر نادر

(An Introduction to the Economic Geology of Rare Elements)

ترجمه و گردآوری: خلیل بهارفیروزی

سال ۱۳۸۴



فهرست مطالب

۱	مقدمه.....
۵	-عناصر نادر (Rare Elements)
۸	۱-گروه عناصر نادر آکالان.....
۸	۱-۱-لیتیم.....
۱۱	۱-۲-سزیم و روییدیم
۱۴	۱-۳-گروه عناصرنادر سبک
۱۹	۱-۴-بریلیم.....
۱۹	۳- عناصر کمیاب با نقطه ذوب بالا
۲۷	۳-۱-نیوبیوم و تانتالیم.....
۳۲	۳-۲-زیرکونیم و هافنیم.....
۳۲	۴- عناصر نادر خاکی (Rare Earth Elements) و عناصر شبیه به آنها
۳۷	۱-۴-کلیات
۴۰	۲-۴-موارد کاربرد
۴۲	۳-۴-۱-ژئوشیمی عناصر نادر خاکی
۴۲	۳-۴-۲- انواع کانسارهای اقتصادی عناصر نادر خاکی
۴۵	۴-۴-۱-انباشته های ماقمائي
۴۶	۴-۴-۲-انباشته های همراه با متاسوماتیت های فلدسپاتی
۴۷	۴-۴-۳-انباشته های اسکارنی و انواع دیگر کنکات ها
۴۷	۴-۴-۴-انباشته های کربناتی
۴۹	۴-۴-۵-انباشته های هیدروترمال پلوتوژنیک
۴۹	الف- انباشته های کربنات - باریت - باستناسیت
۵۰	ب- انباشته های فلوریت - باستناسیت و کانه آهن
۵۱	ج- انباشته های عناصر نادر خاکی و عناصر پایه
۵۱	۴-۶-انباشته های پلاسری
۵۱	۴-۷-انباشته های رسوبی
۵۴	۴-۵-ژئوشیمی و کانسارهای اسکاندیم
۵۴	۵- عناصر پراکنده که در کانه های سولفیدی متمرکز می شوند
۵۵	۱-۵-انباشتگی های ژرمانیم
۵۷	۱-۱-۵-ژئوشیمی و کانیهای ژرمانیم
۵۷	۲-۱-۵- انواع کانسارهای ژرمانیم
۵۸	الف) - انباشته های هیدروترمال ژرمانیم
۵۸	ب) - انباشته های رسوبی ژرمانیم

فهرست مطالب

۶۰.....	۲-۵-کانسارهای رنیم.....
۶۲.....	۳-۵-اباشته های تالیم.....
۶۴.....	۴-۵-اباشته های گالیم.....
۶۶.....	۵-۵-اباشته های کادمیم.....
۶۸.....	۶-۵-اباشته های ایندیم.....
۷۰.....	۷-۵-اباشته های سلنیم و تلوریم.....

فهرست اشکال

۳.....	شکل شماره (۱)-رده بندی عناصر براساس رفتار آنها در فرایندهای آذرین.....
۷.....	شکل شماره (۲)-جدول تناوبی عناصر و موقعیت گروههای گوناگون عناصر نادر بر روی آن.....

فهرست جداول

۹.....	جدول شماره (۱)-میزان تولید وارزش واحد جهانی لیتیم درقرن بیستم.....
۱۳.....	جدول شماره (۲)-میزان تولید وارزش واحد جهانی سزیم درقرن بیستم
۱۸.....	جدول شماره (۳)-میزان تولید وارزش واحد جهانی بربیلیم درقرن بیستم.....
۲۵.....	جدول شماره (۴)-میزان تولید وارزش واحد جهانی تانتالیم درقرن بیستم.....
۳۰.....	جدول شماره (۵)-میزان تولید وارزش واحد جهانی زیرکونیم درقرن بیستم.....
۳۰.....	جدول شماره (۶)-میزان تولید وارزش واحد جهانی هافنیم درقرن بیستم.....
۳۴.....	جدول شماره (۷)-تاریخ کشف و نامگذاری عناصر گوناگون REE.....
۳۶.....	جدول شماره (۸)-برخی از خواص عناصر REE.....
۳۷.....	جدول شماره (۹)-میزان تولید وارزش واحد جهانی عناصر نادر خاکی درقرن بیستم.....
۳۸.....	جدول شماره (۱۰)-موارد کاربرد عناصر گوناگون REE.....
۵۷.....	جدول شماره (۱۱)-میزان تولید وارزش واحد جهانی ژرمانیم درقرن بیستم.....
۶۱.....	جدول شماره (۱۲)-میزان تولید وارزش واحد جهانی رنیم درقرن بیستم
۶۳.....	جدول شماره (۱۳)-میزان تولید وارزش واحد جهانی تالیم درقرن بیستم
۶۵.....	جدول شماره (۱۴)-میزان تولید وارزش واحد جهانی گالیم درقرن بیستم.....
۶۸.....	جدول شماره (۱۵)-میزان تولید وارزش واحد جهانی کادمیم درقرن بیستم
۷۰.....	جدول شماره (۱۶)-میزان تولید وارزش واحد جهانی ایندیم درقرن بیستم
۷۳.....	جدول شماره (۱۷)-میزان تولید وارزش واحد جهانی سلنیم درقرن بیستم

-مقدمه-

در یک تقسیم بندی کلی ژئوشیمیائی، عناصر تشکیل دهنده سنگها در سه دسته قرار میگیرند. این دسته بندی براساس میزان فراوانی عناصر در سنگها است. عناصری که میزان فراوانی آنها بیش از ۱٪ درصد وزنی سنگ را تشکیل می‌دهند بعنوان عناصر اصلی (Major Elements) معروف هستند. عناصری که میزان فراوانی آنها از ۰,۱٪ تا ۱٪ درصد وزنی از سنگها را تشکیل می‌دهند بعنوان عناصر فرعی (Minor Elements) نامیده می‌شوند و سرانجام عناصری که میزان فراوانی آنها کمتر از ۰,۰۱٪ درصد وزنی از سنگ را تشکیل می‌دهند بعنوان عناصر با فراوانی کم (Trace Elements) نامبردارند. هر یک از عناصر یاد شده در سنگهای گوناگون آذربین رسوی و دگرگونی رفتاری ناهمسان را در فرایندهای گوناگون آن نشان می‌دهند. عناصر با فراوانی کم (Trace Elements) از دیدگاه علمی و بر پایه رفتار آنها در فرایندهای گوناگون عمل کننده در سنگهای آذربین، رسوی و دگرگونی در چند رده قرار میگیرند. این دسته از عناصر در سیستم آذربین به دو رده تقسیم می‌شوند (شکل شماره ۱).

۱- عناصر سازگار (Compatible E.): در فازهای تشکیل شده در گامه‌های آغازین وارد

می‌شوند.

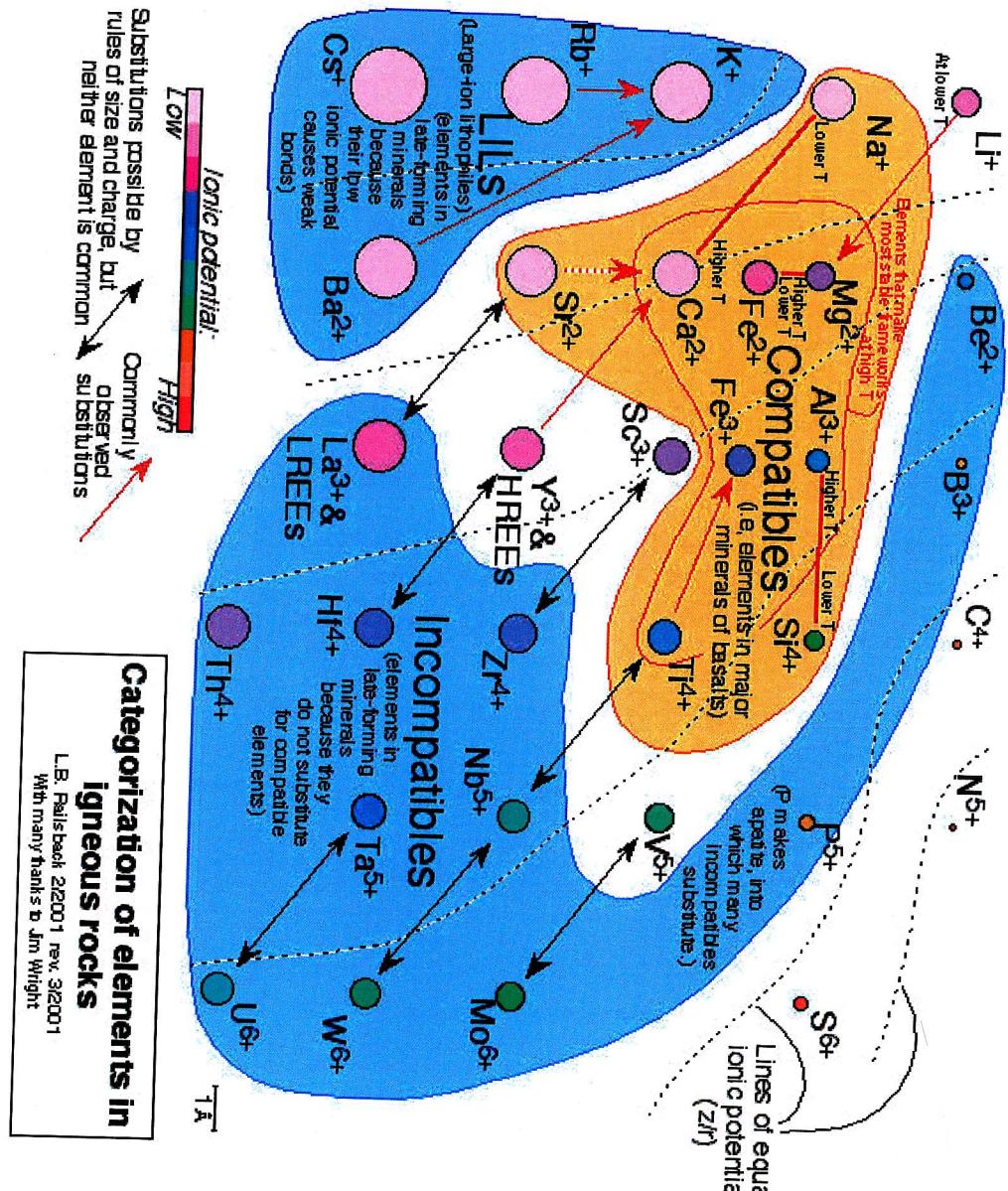
۲- عناصر ناسازگار (Incompatible E.): عناصر ناسازگار در فازهای تاخیری سنگهای آذربین وارد می‌شوند و منطبق بر عناصر با پتانسیل یونی بالا هستند. برخی از عناصر بدلیل آنکه دارای الگوی جانشینی با عناصر دیگر هستند بصورت ناسازگار عمل می‌کنند.

عناصر ناسازگار شامل دو گروه هستند:

۲-۱- عناصر با میدان پایداری بالا (High Field Strength Elements.) که با علامت

.Hf,Zr,Ta,Nb اختصاری HFSE مشخص می‌شوند. عناصر HFSE عبارتند از

۲-۲- عناصر لیتوفیل با شعاع یونی بزرگ (Large Ion Lithophile Elements.) بدلیل آنکه پیوند ضعیفی با اکسیژن می سازند در فازهای گامه های تاخیری وارد می شوند. این گروه از عناصر با علامت اختصاری LILE مشخص می شوند. عناصر LILE عبارتند . $\text{U}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ LREE , $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Rb}, \text{K}^{+}$



شکل شماره (۱) رده بندی عناصر براساس رفتار آنها در فرایند های آذرین

برخی از عناصر با فراوانی کم دارای ارتباط تنگاتنگ با همیگر هستند همانند Zn-Cd, Zr-Hf, Al-Ga K-Rb

از دیدگاه علمی عناصر با فراوانی کم در پتروژنز سنگهای آذرین برای موارد زیر استفاده می

شوند

۱- تعیین مدل‌های گوناگون تفریق ماقمه‌ای یعنی تبلور تفریقی

(fractional crystallization) در برابر ذوب بخشی

۲- تعیین ژرفای تشکیل ماقمای اولیه

۳- تعیین شرایط اکسیدان ماقما

۴- مطالعات تکتونیکی و مجموعه پالئوتکتونیک ماقما

در سنگهای رسوبی، بیشتر عناصر با فراوانی کم در شیل‌ها فراوان‌تر از ماسه سنگها و یا

سنگ آهکها هستند

از دیدگاه کاربردی بخشی از عناصر با فراوانی کم (Trace Elements) بعنوان عناصر نادر

(Rare Elements) معروف هستند که در این نوشتار نیز بطور عمده به آنها پرداخته می

شود. آنچه در ادامه آورده می‌شود تلفیقی از اطلاعات جمع آوری شده ای از سایتهاي گوناگون

Studies of Mineral Deposits اينترنتي و همچنین ترجمه‌اي از بخشهاي از كتاب انگليسي

V.I.Smirnov و همكاران که برگردان انگليسي آن بوسيله A.A.Beus صورت پذيرفته

و در سال ۱۹۸۳ توسط انتشارات مير Mir Publication چاپ شده است.

-عناصر نادر (Rare Elements)

عناصری هستند که بنا به دلایل گوناگون، از جمله کشف دیرهنگام، رخداد کم در طبیعت، نداشتن تقاضا در بازار، فرآیند استحصال بسیار دشوار) تنها در چند دهه اخیر در صنایع مورد توجه قرار گرفته اند و بنام عناصر نادر مصطلح شده اند. این عناصر شامل بیش از ۳۰ عنصر هستند که به چند گروه تقسیم می شوند. (شکل شماره ۲ جدول تناوبی عناصر و موقعیت عناصر نادر شرح داده شده در این نوشتار را نشان می دهد)

۱- عناصر نادر آلکالن (Rare Alkaline Elements) شامل لیتیم، روبيدیم و سزیم

۲- عناصر نادرسبک (Light Rare Elements) تنها عنصر برلیم در این گروه قرار میگیرد.

۳- عناصر با فراوانی کم با نقطه ذوب بالا (High Melting Elements) شامل تانتالیم،

نیوبیوم، زیرکنیم و هافنیم

۴- عناصر نادر خاکی (Rare Earth Elements) یا لانتانیدها و عناصر شبیه به آنها مثل

ایتریم و اسکاندیم

۵- عناصر پراکنده ای که بطور عمده در کانه های سولفیدی مرمرکز می شوند و شامل

ژرمانیم، گالیم، رنیم، تالیم، کادمیوم، ایندیم، سلنیم و تلوریم

از این روی، اصطلاح عناصر نادر آن چنان مرتبط با رخداد نادر آنها در طبیعت نیست. این عناصر گاهی بنام فلزات نادر Rare Metal نیز نامیده می شوند که البته چون برخی از آنها شبه فلز هستند (مثل سلنیم) از این روی، اصطلاح عناصر نادر (Rare Elements) درست تر می نماید.

اگر چه عناصر نادر متعلق به گروه های متفاوت در جدول تناوبی عناصر هستند و دارای رفتار گوناگون در پوسته زمین می باشند، همه آنها دارای یک سیمای مشترک هستند و آن هم داشتن یک یا چند آنالوگ ژئوشیمیائی در میان عناصر اصلی (Major Elements) در سنگها و کانه ها می باشند. تمایل ژئوشیمیائی بالای میان آنها باعث کم شدن امکان تمرکز قابل توجه عناصر نادر

برای تشکیل کانسار شده است و این عناصر بطور عمدی در درون کانی های تشکیل دهنده سنگها و یا کانه ها پراکنده می شوند. عناصر اصلی تشکیل دهنده سنگها (گروه P) و آنالوگ های ژئوشیمیائی نادر آنها (گروه R) تشکیل زوج های ژئوشیمیائی منحصر به فردی را می دهند. در این میان عناصر Ca-TR ، Ti-Nb-Ta ، Mo-Re ، Al-Ga ، Si-Ge ، K-Rb شایان یادآوری است. تمرکز عناصر نادر تنها در یک حالت روی می دهد و آن Zn-Cd ، S-Se ، جاذب مسیر مهاجرت عناصر اصلی (گروه P) از عناصر نادر آنالوگ آنها (گروه R) است. در ادامه گروههای گوناگون عناصر نادر از دیدگاه زمین شناسی شرح داده می شوند.

شکل شماره (۲)-جدول تناوبی عناصر و موقعیت گروههای گوناگون عناصر نادر بر روی آن

۱-گروه عناصر نادر آلکالن

۱-۱-لیتیم

در سال ۱۸۱۷ بوسیله A.Arfwedson (شیمیدان سوئدی) کشف شد. در قرن گذشته به مقدار کم در صنایع داروئی استفاده شد. بدلیل وزن مخصوص بسیار اندک آن (۰/۵۳)، ظرفیت گرمایی بالا، قابلیت واکنش بسیار بالا، پتانسیل بسیار بالا برای تشکیل آلیاژ با برلیم، آلومینیوم، مس و سرب این فلز در بیش از ۱۵۰ مورد کاربرد دارد. لیتیم در شیشه سازی، متالورژی، صنایع الکتریکی، سرامیک و شیمیائی استفاده می شود. دارای دو ایزوتوپ Li^7 و Li^6 است.

کانسارهای با عیار بالای این فلز داری $1/۳-1/۵$ و بندرت تا ۲ درصد Li_2O هستند. کانسارهای کم عیار آنها دارای $1-6/0$ درصد Li_2O هستند. مهمترین منبع لیتیم، پگماتیت ها، شورابه ها و آبهای حوضه های با تبخیر شدید و همچنین آبهای زیرزمینی داری برم و ید در میدانهای نفتی هستند. کانسارهای بزرگ لیتیم دارای ذخیرای بین ۵۰۰ هزار تا یک میلیون تن، متوسط دارای ذخیره ۲۰۰ تا ۵۰۰ هزار تن و کانسارهای کوچک دارای ذخیر کمتر از ۲۰۰ هزار تن هستند.

از دیدگاه ژئوشیمیائی لیتیم یک عنصر لیتوفیل پوسته ای است که در سنگهای ماگمایی اسیدی و سنگهای رسوبی رسی پوسته زمین متمرکز می شود. میزان کلارک آن (در پوسته زمین) $۲/۹ \times ۱۰^{-۳}$ است. ضریب غنی شدگی آن نیز نزدیک به ۵۰۰ است. در فرآیندهای ماگمایی لیتیم بطور عمده دنباله روی منیزیم است و در بسیاری از موارد بصورت ایزومورف جانشین آن می شود. (پیروکسن، آمفیبول، میکا و کلریت های لیتیم دار). در فرآیند تبلور ماگمایی مسیر لیتیم از منیزیم جدا می شود. لیتیم در درون کمپلکس های تفریق یافته گرانیتی متمرکز می شود و بطور عمده در پگماتیت ها و گرانیت ها دیده

می شود، غنی شدگی لیتیم در شورابه های بازمانده در طی تبلور لیتیم های نمکی به همین دلیل است.

لیتیم در ساختمان ۲۸ کانی که بطور عمد سیلیکاته و فسفاته هستند متمرکز می شود اما این فلز بطور عمد از اسپدومن ($\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$) (تصویر شماره ۱) استحصال می شود.
این کانی دارای Li_2O ۶-۷/۵ درصد است.

کانیهای دیگر آن شامل پتالیت $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ، لپی دولیت $\text{LiAl}\{\text{PO}_4\}(\text{F},\text{OH})$ ، $\text{KLi}_n(\text{Fe},\text{Mg})_m\text{Al}_p\{\text{Si}_{4-q}\text{Al}_q\text{I}_{10}\}\text{F},\text{OH}$ اتوکریپتیت ($\text{LiAl}\{\text{SiO}_4\}$) زینوالدیت ($\text{LiAl}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$) هستند (تصویر شماره ۱).

مهمترین کانسارهای اقتصادی لیتیم نیز در دو گروه کانسارهای پگماتیتی و کانسارهای همراه با آبهای معدنی (mineral water) تقسیم می شوند. میزان تولید جهانی و قیمت پایه لیتیم در سالهای گوناگون قرن بیستم در جدول شماره (۱) آورده شده است.

سال	۱۹۲۵	۱۹۳۰	۱۹۴۰	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)	۳۷۳۰	۲,۰۳۴	۲,۴۳۶	۱۸,۰۲۷	۸۷,۰۷۷	۷۳,۰۹۱	۹۲,۸۱۲	۱۶۲,۵۹۰	۱۷۷,۴۳۰	۱۸۹,۳۰۰
قیمت واحد دلار در تن	-	-	-	-	۱,۶۳۰	۱,۱۵۰	۲,۶۶۰	۴,۰۳۰	۴,۳۴۰	۴,۴۷۰

جدول شماره (۱) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی لیتیم در قرن بیستم

اطلاعات از سایت اینترنتی **USGS**



اسپدومن



اسپدومن



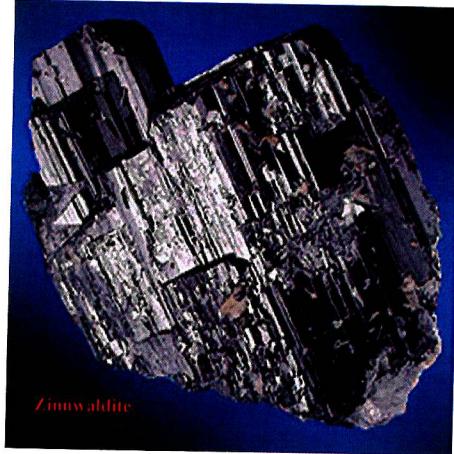
Lepidolite



Petalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)

لپیدولیت

پتالیت



Zinnwaldite

زینوالدیت



Lepidolite

لپیدولیت

تصویر شماره (۱)- تصاویری از کانیهای گوناگون لیتیم دار

۱-۲-سزیم و روبیدیم

روبیدیم نخستین بار بوسیله آنالیز طیفی توسط R.Bunsen در سال ۱۸۵۹ و سزیم R.Kirchhoff در سال ۱۸۶۰ شناسائی شده اند. برای نیز بوسیله آنالیز طیفی توسط مدت طولانی این عناصر هیچگونه کاربردی نداشتند. سزیم با داشتن بزرگترین شعاع یونی در بین کاتیونها و پائین ترین پتانسیل یونی هنگامی که در برابر اشعه خورشیدی و یا اشعه کیهانی قرار گیرد و یا گرم شود می تواند بعنوان منبعی برای جریان الکترونها باشد. این خاصیتی است که Electron-Optical ، Photo electron Multiplier ، Photoemissive سلولهای Transducer و باطربهای خورشیدی بر اساس آن کار می کنند. سزیم بعنوان سوخت موتورهای راکت های یونی در پروازهای فضائی همچنین در ژنراتورهای پلاسمائی (تبديل مستقيم انرژی گرمایی به الکتریسيته در ژنراتورهای TET ، MHD) استفاده می شود.

روبیدیم به مقدار محدود در داروسازی و در شیمی تجزیه استفاده می شود. بیشترین تولید سزیم از پولوسیت های موجود در انباسته های پگماتیتی بدست می آید که ممکن است از $0/3$ تا 3 درصد عیار Cs_2O باشند. در کنسانتره این محصولات مقدار $2/7 \times 10^{-4}$ کمتر از 20 درصد نیست. انباسته های بزرگ آن دارای ذخیره چند هزار تن، انباسته های متوسط دارای ذخیره چند صد تن و ذخیره های کوچک آن دارای چند ده تن می باشند.

هر دو عنصر سزیم و روبيديم ليتوفيل بوده و در محصولات پايانی تفريقي كمپاکس های گرانیتی پالین ژنتیک متمرکز می شوند. میزان کلارک سزیم در پوسته زمین $1/5 \times 10^{-2}$ درصد و کلارک روبيديم $2/7 \times 10^{-4}$ درصد می باشد. ضریب غنی شدگی سزیم بیش از

۸۰۰۰ و ضریب غنی شدگی رو بیدیم ۲۰ است. این اختلاف در ضریب غنی شدگی

مهترین سیمای آنها در سرنوشت ژئوشیمیائی آنها است.

مهترین آنالوگ پترولوزیکی این دو عنصر پتاسیم است. ولی از آنجائیکه شعاع یونی رو بیدیم نسبت به سزیم به پتاسیم نزدیکتر است از این روی، رو بیدیم بطور معمول بطور کامل در کانیهای پتاسیم دار پراکنده می شود و تنها در پگماتیت های گرانیتی دارای فلزات کمیاب در مراحل پایانی تبلور آنها در درون میکروکلین، موسکویت و لپیدولیت متمرکز می شود. سزیم بدلیل شعاع یونی بزرگ تنها در کانیهایی مثل میکا و بریل وارد می شود. از این روی، این فلز در محلولهای باقی مانده جمع شده و کانی خاصی خود یعنی پلوسیت از تصویر شماره ۲ با میزان Cs_2O تا 24 درصد را تشکیل می دهد.

هنگامی که یک توده پگماتیت لیتیم دار در درون آمفیبولیت ها نفوذ نماید باعث تشکیل تورمالین و بیوتیت در محل کنتاکت شده و بیوتیت حاصله می تواند دارای 6 تا 10 درصد Cs_2O شود. در سنگهای گرانیت آکالان و سینیت ها و در زون خارجی (exocontact)، تجمع کانیها گروه آستروفیلیت محتوى بیش از $1/5$ تا 2 درصد Cs_2O نیز دیده شده است. سزیم در درون ترکیب شیشه های آتشفشاری اسیدی و متوسط، پرلیت ها نیز تا بیش از $5/0$ درصد Cs_2O وارد می شود. در این موارد ارتباط مستقیم بین سزیم و H_2O وجود دارد. شیشه های آتشفشاری بطور معمول در نزدیک مناطق تکتونیزه غنی از سزیم می شوند که نشاندهنده ورود بعدی سزیم به درون آنها است. در محیط اگزوژن نیز سزیم و رو بیدیم همراه با پتاسیم در درون سنگهای نمک دار جمع می شوند. رو بیدیم ممکن است در درون سیلولیت، کارنالیت و سزیم نیز بوسیله گل (mud) جذب شود و یا در درون آب باقی بماند.

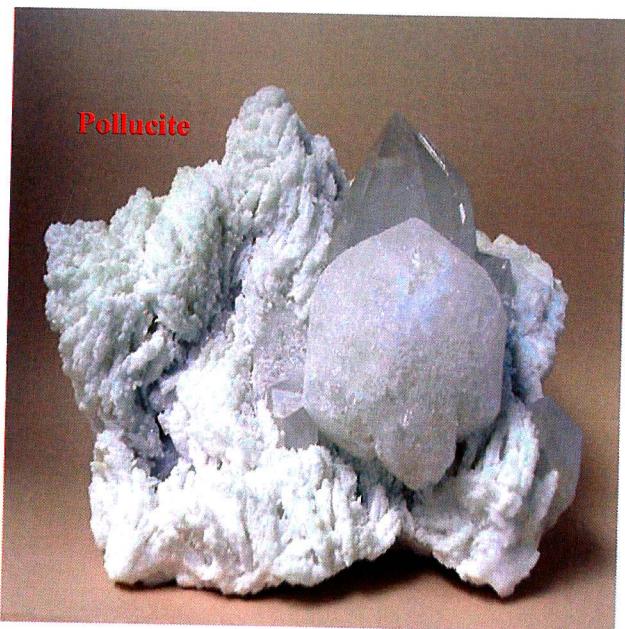
تقریباً تمامی سزیم از پلوسیت و یا بعنوان محصول جانبی در فرآوری کنسانتره لپیدولیت و اسپدومن بدست می‌آید. رو بیدیم نیز بعنوان محصول جانبی از فرآوری نمک‌های پتابسیم دار و کنسانتره لپیدولیت بدست می‌آید.

متاسوماتیت‌های مربوط به اگزو کنتاکت که دارای بیو تیت سزیم دار باشند همچنین شیشه‌های ولکانیکی دارای پتانسیل ویژه برای سزیم هستند. مهمترین انباشته سزیم در دنیا کانسار Bernik Lake در کانادا است که در میان سنگ‌های رسوبی - ولکانوژنیک دگرگون شده پروتروزوفئیک زیرین رخداده است. این کانساز یک زونالیته را نشان می‌دهد که بخش مرکزی آن شامل یک زون پلوسیت دار است که با ذخیره حدود ۲۷۰ هزار تن دارای عیار تا ۲۸ درصد Cs_2O است (عیار میانگین ۲۰/۴ درصد). این کانسار دارای مقادیر قابل ملاحظه‌ای از تانتالیم و لیتیم نیز است. اخیراً تیپ خاصی از انباشته‌های سزیم در ژیسریت‌ها (انباشته سیلیسی) ته نشین شده از آبهای سرد و یا

گرم (در تبت معرفی شده است).

سال	۱۹۶۱	۱۹۷۱	۱۹۷۵	۱۹۷۷	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)	۱۱	۹۱	۷۳	۱۸				
قیمت واحد هزار دلار در تن	۸۳۰	۵۲۰	۵۲۰	۶۶۰	۵۰۰	۶۹۰	۴۰,۸۰۰	۶۳,۳۰۰

جدول شماره (۲)- میزان تولید وارزش واحد جهانی سزیم در قرن بیستم
اطلاعات از سایت اینترنتی *USGS*



تصویر شماره (۲)- تصویری از کانی پلوسیت $\{(Cs,Na)(AlSi_2O_6),nH_2O\}$ ، کانی مهم سزیم

۲- گروه عناصرنادر سبک

تنها عنصر این گروه بریلیم است که در ادامه شرح داده می شود.

۱-۱- بریلیم

بریلیم در سال ۱۷۹۸ بوسیله شیمیست فرانسوی L.Vaquelin در درون بریل کشف گردیده است. فلز خالص آن پس از گذشت یک قرن بوسیله P.Lebeau بدست آمده است. بریلیم بوسیله وزن مخصوص بسیار پائین ($1/847$ گرم بر سانتی متر مکعب)، سختی بالا، الاستیسیته بالا و ظرفیت گرمایی بالا شناخته شده است. بریلیم در تکنولوژی های هسته ای، ساخت هواپیماها، موشک و فضایپیماها، قطعات ژیروسکپی، سیستم های ناوبری و جهت یابی قابل کاربرد است. آلیاژهای بریلیم با مس، روی، سرب و قلع برای مذاب های non-Sparking و آلیاژ آن با آلومینیم و منیزیم برای تولید آلیاژهای بسیار سبک استفاده می شود.

مهترین انباسته های بریلیم در پگماتیت های گرانیتی (با کانیهای بریلیم همراه با موسکویت، کانیهای تانتالیم و لیتیم)، انباسته های گرایزنی و رگه های کوارتزیا محصولات جانبی تنگستن، مولیبدن و بیسموت، متاسوماتیت های دربردارنده فناکیت، برتراندیت و فلورین، سنگهای خروجی دارای برتراندیت (با محصول جانبی فلوریت) هستند. به هنگام کاربرد بریلیم در فناوری های هسته ای، وجود عناصر نادر خاکی با قابلیت جذب نوترونی بالای همراه آنها بسیار مضرنند. کانسارهای بزرگ بریلیم دارای ذخیره ۴۰ تا ۱۰۰ هزار تن BeO هستند. کانسارهایی که دارای عیار بالای ۵/۰ درصد BeO باشند بعنوان کانسارهای پرعیار و آنهایی که دارای عیار ۱/۰-۰/۰۴ درصد هستند بعنوان ذخایر کم عیار بحساب می آیند.

از دیدگاه ژئوشیمیائی بریلیم دارای یک ایزوتوب پایدار ^{9}Be است. در واکنش های هسته ای ایزوتوب های ^{7}Be و ^{10}Be بوسیله اشعه کیهانی تشکیل می شوند. بریلیم یک عنصر لیتوفیل است. این عنصر همراه با ماقماهای گرانیت پالین ژنتیک، گرانیت های آلکالن و نفلین سینیت مرکز می شود.

میزان کلارک این عنصر در پوسته زمین $^{10}\text{Be} / 8 \times 10^{-3}$ درصد است. توده های نفوذی که ممکن است باعث ایجاد ذخیره ای از این عنصر شوند دارای BeO بیشتر از $^{10}5 \times 10^{-4}$ درصد هستند. ضریب غنی شدگی این عنصر ۴۰۰ است. دارای آنالوگ ژئوشیمیائی مستقیم در کانیهای تشکیل دهنده سنگها نیست اما گاهی ممکن است جانشین سیلیسیم و آلومنیم شود. از این روی، بطور معمول در کانیهای گوناگون پراکنده می شود و یا ممکن است بحدی تمرکز یابد که باعث تشکیل کانیهای خود شود. تعداد این کانیها ۵۵ عدد است. بریلیم می تواند تشکیل کمپلکس های فلوریدی و یا کربناتی دهد و مهاجرت نماید. در این حالت وجود فلور بعنوان یک عامل استخراج کننده بریلیم در مذاب گرانیتی عمل می نماید و ضمن حمل آن باعث آسانی جابجائی، و افزایش غلظت آن در محلولهای هیدروترمال و فوق بحرانی می شود. در اثر تخریب ترکیبات کمپلکس بوسیله تغییر PH، فشار، حرارت و واکنش با سنگهای دیواره، باعث تشکیل انباسته می شود. در

شرایط اگزوژن بریلیم در ارتباط نزدیک با آلومینیم است و در رسها به مقدار قابل توجه متمرکز

می شود.

کانیهای بریلیم شامل کانیهای سیلیکاته و آلومینو سیلیکاته، فسفاته، اکسیدی و بوراته هستند.

کانیهای که دارای ارزش اقتصادی هستند (تصویر شماره ۳) عبارتند از بریل ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_8)$) با

۱۰-۱۲ درصد BeO ، فناکیت (Be_2SiO_4) با ۴۰-۴۴ درصد BeO ، برتراندیت

(Al_2BeO_4) با ۱۸-۲۰ درصد BeO ، کریزوبربل ($\text{Be}_4(\text{SiO}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$) با ۴۰-۴۲ درصد BeO

و چند کانی دیگر.

همه کانسارهای بریلیم از نوع اندوژنیک و به ۵ دسته قابل تقسیم هستند: ۱- کانسارهای

پگماتیتی ۲- مtasوماتیت های فلدسپاتی ۳- گرایزن ۴- هیدروترمال با منشاء پلوتوژنیک ۵-

هیدروترمال با منشاء ولکانوژنیک.

الف- کانسارهای پگماتیتی: رایج ترین کانسار بریلیم است. گاهی بلورهای از بریل با وزن چند

تن نیز در پگماتیتها دیده می شوند. این پگماتیتها بطور عمده دارای دیرینه پروتروزوزئیک هستند و

سنگهای در برگیرنده آنها سنگهای دگرگونی با رخساره کیانیت آمفیبولیت هستند

ب- کانسارهای موجود در مtasوماتیت های فلدسپاتی: در مناطق سپرها و در مناطق گسل

های قدیمی پوسته ای متمرکز هستند. سنگهای در برگیرنده آنها شامل گرانیت ها، گنیس ها و

سنگهای بازیک میلیونیتی شده هستند. کانی سازی در ارتباط با توده های نامنظم میکروکلینیت،

کوارتز میکروکلین و کوارتز - آلبیت - میکروکلین هستند. این سنگها در طی فرآیند میکروکلین

زائی شدید، آلبیتی شدن و گرایزنی شدن بوجود می آیند.

ج- انباسته های گرایزنی: در بخش های رأسی گنبدهای گرانیتی که در ژرفاهای کم و میانه

جاگزینی شده اند تشکیل می گردند. ممکن است در درون خود گرانیت و یا سنگهای بالای آن،

تصور استوک ورک و یا توده های رگه ای دیده شوند. منطقه بندی عمودی نیز در انها دیده می

شود و کانه های بریلیم در بالای گند گرانیتی دارای فلزات نادر و تانتالیم جای می گیرند و به

سمت بالا در زون گرایزن دربردارنده قلع و تنگستن نفوذ می کند. کانسارهای گرایزن دارای عیار

۰/۰۸-۰ درصد BeO هستند.

د- انباسته های هیدروترمال پلوتوژنیک : مجموعه ای از متاسوماتیت های برتراندیت ، فناکیت و فلوریت دار که شبیه به گرایزنهای آپوکربنات هستند اما در حرارت و فشار متفاوت از آنها تشکیل می شوند با خاطر مقادیر بالای بریلیم آنها ($0/5-1/5$ درصد BeO) قابل توجه هستند. این مجموعه همراه با توده های کوچک گرانوسینیت ، کوارتز سینیت و آلکالی گرانیت آلبیتی شده دیده می شوند. هنگامی که این سنگ های آذرین به درون سنگ آهکها نفوذ نمایند و همراه با دایکهای میکروسینیتی و یا دیوریت پورفیری باشند ، مقادیر قابل ملاحظه ای از فلورین در بالای گنبد و در طول دایکها تشکیل می شود. این فلورین زائی بوسیله اسکارن زایی (اسکارن و زویانیت) و میکروکلین زائی دنبال می شود. توده کانسار شامل فلورین توده ای و افshan دربردارنده فناکیت و برتراندیت است.

ه- انباسته های هیدروترمال ولکانوژنیک : این نوع کانسارهای بریلیم بطور معمول در حاشیه دپرسیونهای ترشیاری مرکز هستند. در این دپرسیونها پراکندگی سنگهای ولکانیک و پلوتونیک بوسیله گسل ها کنترل می شوند. کانسار در توفهای ریولیتی سیلیسی و سریسیتی شده و نزدیک استوک و یا دایک ریولیتی مرکز می شود و بصورت رگچه ها ، کانی سازی افshan ، و گرهک های پر شده بادامی دیده می شود. کانی های اصلی بریلیم در آن شامل برتراندیت و گونه آبدار آن - هلبراتراندیت ، اسفروبرتراندیت- همراه با کلسدوئن ، اوپال ، ادولاریا ، فلوریت ، کلسیت ، آنکریت و هماتیت - اسپکیولاریت هستند. عیار بریلیم تا $7/0-0/5$ درصد می رسد.

سال	۱۹۳۵	۱۹۴۰	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰...
میزان تولید جهانی (تن)	۱۶	۸۷	۲۶۹	۴۴۶	۲۴۹	۳۷۳	۲۸۴	۲۲۷	۲۲۶
قیمت واحد هزار دلار در تن	۲۴۹	۹۹	۲۱۰	۱۵۰	۱۳۰	۲۶۵	۳۹۳	۸۴۹	۱,۰۸۰

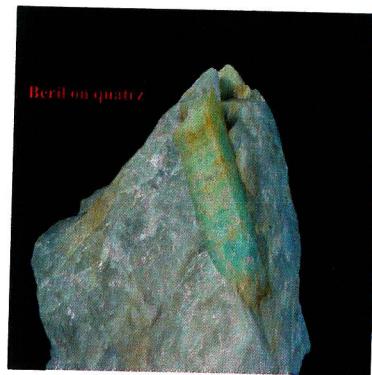
جدول شماره (۳)- میزان تولید و ارزش واحد جهانی بریلیم در قرن بیستم

اطلاعات از سایت اینترنتی USGS

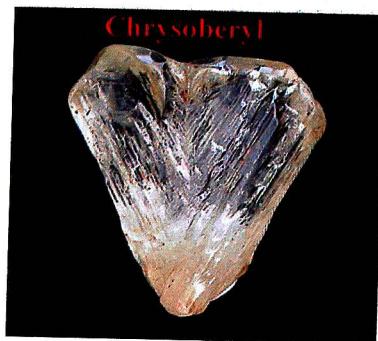
اطلاعات تولید براساس ماده معنی دارای بریل با ۱۱ درصد BeO است



فناکیت



بریل



کریزوبریل



برتراندیت

تصویر شماره (۳)- تصاویری از کانیهای گوناگون بریلیم دار

۳- عناصر کمیاب با نقطه ذوب بالا

۱-۳- نیوبیوم و تانتالیم

نیوبیوم و تانتالیم دو فلز شبیه به هم هستند که بطور عمد همراه هم دیده می شوند. در سال ۱۸۰۲ شیمیدان سوئدی A.Ekeberg، اکسیدی را از یک کانی جدا نمود و نام آن را تانتالیم نامید. پس از آن در سال ۱۸۴۴، G.Rose ثابت کرد که همه کانی های دارای تانتالیم دارای یک عنصر مشابه با تانتالیم هستند که آن را نیوبیوم نامید. هر دو عنصر دارای نقطه ذوب بالا هستند. هر دو قابل کار، چکش خوار و پایدار در برابر دماهای بالا و اسید هستند. نیوبیوم به مقدار زیادی بصورت فروکلمبیوم بعنوان یک عنصر آلیاژی در فولاد ضد زنگ استفاده می شود که قابل کاربرد در ابزارهای هوافضا و هوایپماهای فوق صوت و رآکتورهای هسته ای است. با افزایش قلع، زیرکنیم و ژرمانیم، نیوبیوم بصورت یک ماده ابررسانا (Super Conducting) در دماهای پائین عمل می کند. تانتالیم در رادیو الکترون ها و در مهندسی شیمی و در تولید فوق آلیاژ ها استفاده می شود. نزدیک به ۳۰ درصد از تانتالیم بعنوان محصول جانبی از سرباره های ذوب قلع دربردارنده تانتالیم بدست می آید که در تایلند، مالزی و زئیر واقع هستند. کانسارهای بزرگ دارای ذخیره ای بیش از ۵۰۰ هزار تن Nb_2O_5 و ۱۰ تا ۱۵ هزار تن Ta_2O_5 هستند و کانسارهای کوچک دارای ذخیره کمتر از ۱۰۰ هزار تن Nb_2O_5 و ۱ تا ۲ هزار تن Ta_2O_5 هستند. کانسارهای پر عیار دارای ۵/۰-۴/۰ درصد Nb_2O_5 و ۰/۰۲۵ درصد Ta_2O_5 و کانسارهای کم عیار دارای ۱۵/۰-۱۰/۰ درصد Nb_2O_5 و ۰/۰۱۲۰ درصد Ta_2O_5 هستند. کانسارها بر اساس نسبت Nb/Ta تقسیم می شوند. در کانسارهای نیوبیوم این نسبت بزرگتر از ۱:۲۰، در کانسارهای تانتالیم - نیوبیوم این نسبت بین ۱:۵ و ۱:۲۰ و در کانسارهای تانتالیم این نسبت بین ۱:۳ و ۱:۵ است.

نیوبیوم در طبیعت دارای یک ایزوتوپ Nb^{93} و تانتالیم دارای دو ایزوتوپ Ta^{180} و Ta^{181} است. هر دو عنصر لیتوفیل هستند. بیشترین تمرکز آنها، بویژه Ta، در ارتباط با گرانیتها، گرانیت های آکالان، نفلین سینیت، سنگهای آکالان اول استرابازیک و کربناتیت ها است. میزان فراوانی پوسته ای نیوبیوم 2×10^{-3} درصد و تانتالیم $2/5 \times 10^{-3}$ درصد است.

آنالوگ هر دو عنصر در سنگها تیتانیوم است. هر دو عنصر تمایل دارند که در تفریق ماقمائي آنالوگ هر دو عنصر در سنگها تیتانیوم است. هر دو عنصر تمایل دارند که در تفریق ماقمائي در فازهای پایانی یعنی در پگماتیت های گرانیتی و آنالوگ های کم ژرفای آنها، گرانیت های آلبیتی شده دارای فلزات نادر، متمرکز شوند.

بخاطر گریزپذیری زیاد کمپاکس تانتالیم - فلورین، تانتالیم بصورت بخشی بوسیله فلورین استخراج شده و به درون سیال وارد می شود (همانند قلع). در این فرآیند، تانتالیم وارد ترکیب کاسیتریت بصورت میانبار (Inclusion) بسیار ریز از کانیهای تانتالیم می شود.

بیش از ۵۰ کانی دارای Nb و Ta در ترکیب خود هستند. مهمترین کانی آنها (تصویر شماره ۴) $Nb_2O_5 + (Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ ۷۵-۸۶ درصد (گروه کلمبیت - تانتالیت) و Ta_2O_5 ($Mn,Fe)(Ta,Sn)_2O_6$ ۷۰ درصد (گروه پیروکلر - میکرولیت)، و دیگرینیت Ta_2O_5 ($Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(OH,F)$ ۳۰-۷۰ درصد گروه پیروکلر - میکرولیت $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ هستند.

کانسارهای نیوبیوم و تانتالیم در ارتباط با ماقماتیسم گرانیتی تشکیل می شوند. کانسارهای با دیرینه های گوناگون دیده می شوند اما بزرگترین آنها مربوط به زمان پروتروزوفیک زیرین تا میانی هستند.

مهمترین انواع انباشته های اقتصادی نیوبیوم و تانتالیوم شامل کانسارهای ماقمائي

۲ - پگماتيتى ۳- آلبيتى ۴- متاسوماتيت های فلدسباتيك ۵- کربناتيت ها ۶- فرسايشي

۷- پلاسري هستند.

الف : کانسارهای ماقمائي : اين کانسارها شامل نفلین سينيت های اگپائيتى چينه بندی شده

دربردارنده لوپارييت هستند که با فعاليت دوباره تكتونو ماگمائى سپرهای قدیمی ارتباط دارند و به

شكل توده های هم مرکز با سطح دايره اى و شكل عمودی مخروطی نمایان می شوند. لوپارييت

که کانی کمیاب آن است در هر شکل از لایه های بالايی به سمت لایه های زيرین افزایش می يابد

و در سطوح زيرین لایه های به شدت ملانوکرات متمرکز می شود و سنگ ميزبان آنها دارای

Ti, TR_{ce}, Nb و Lujavrit Matignite ترکيب است که ،

Ta₂O₅ از آن استحصال می شود. کنسانتره کانی لوپارييت دربردارنده ۶/۰-۵/۰ درصد

نسبت Nb₂O₅/Ta₂O₅ 13:1 یا 14:1 هستند.

ب : کانسار های پگماتيتى

تانتالیم بعنوان يك محصول جانبي از پگماتيت های اسپدون من دار و پگماتيتهای پلوسيت دار

استخراج می شود. البته بخش اصلی تولید دنيا از پگماتيت های دارای ميكروكلين - اسپدون -

(پتاليت) و آلبيت بدست می آيد که دارای Ta₂O₅ ۰/۰۳-۰/۲ درصد و

(Ta,Nb,Sn,Mn,Fe)O₂ ۱:۳ هستند. کانی سازی بوسيله کلمبيت - تانتاليت ، ايكسيليت

MnTa₂O₆) مشخص است.

ج - کانسار های آلبیتیت :

این انباشته ها در نواحی چین خورده در طی مراحل پس از کوهزایی تشکیل شده و همراه با توده های گرانیتی چند فازی هستند. گرانیتهای فازهای پایانی در محل تقاطع زونهای تکتونیکی جایگیر شده و به شکل استوک ها و گنبدهای کوچک با مساحت کمتر از یک کیلومتر مربع و در ژرفای ۱ تا ۲/۵ کیلومتر دیده می شوند. ترکیب این استوک ها غیرعادی است. دارای میکروکلین هستند و دانه های کوارتز به شکل Pea در یک زمینه توده ای گرانیتی دانه ریز تا متوسط رشد می کنند. گاهی این استوک دارای مقادیر قابل ملاحظه ای از آلبیت و دارای توپاز (تا ۲۰ درصد)، زینوالدیت، لپیدولیت، کاسیتیریت، کلمبیت - تانتالیت، میکروکلین، Struverite، ولفرامیت، و اسفالریت هستند. هنگامی که این استوک ها به درون ماسه سنگها و شیلها نفوذ نمایند گرایزن زینوالدیت در بالای آنها گسترش می یابد و هنگامی که به درون سنگ آهکها نفوذ نمایند زون فلوریتی تشکیل می شود که دارای کانی سازی بریلیم خواهد بود. به سوی ژرفای کانی سازی تانتالیم کاهش می یابد و لپیدولیت بوسیله زینوالدیت جانشین می شود. به سوی ژرفای مقدار کاسیتیریت و توپاز و آلبیت نیز کاهش می یابد و به سنگ گرانیتی اصلی تبدیل می شود. مقدار Ta_2O_5 در بخش های بالائی گند نزدیک به ۰/۰۱ تا ۰/۰۲ درصد است.

د- انباشته های متاسوماتیتی فلدسپاتی :

این نوع انباشته های تانتالیم و نیوبیوم در مناطق باز پویا شده تکتونیکی همراه با گسل های ناحیه ای دیده می شوند. فرآیند متاسوماتیزم آلکالن در دازای گسل ها روی می دهد و سنگهای به شدت دگرگونی شده را تحت تاثیر قرار می دهد. این پدیده در برخوردهای گسل ها، خمیدگی های فلکسور و در محل چین های گندی شدیدترند.

فلدسباتی شدن ، آلبیتی شدن و سیلیسی شدن شدید باعث تولید سنگهای کوارتز - فلدسباتی می شود که شبیه به سینیت ، کوارتز سینیت و گرانیت آکالان است. متاسوماتیت ها اغلب دربردارنده کریولیت ، فلوریت ، فلوسریت ، گاگارینیت ، زیرکن ، مالاکن ، پیروکلر دارای تاتالیم و REE ، پلومبوپیروکلر($Pb,Y,U,Ca)_2Nb_2O_6(OH)$ و ندرتا کلومبیت و غیره اند.

مهمترین کانه آن پیروکلرهای غنی از Ta_2O_5 هستند. این کانسارها دارای ۱۵-۰/۶ درصد Nb_2O_5 و ۱-۲ درصد ZrO_2 هستند و از دیدگاه ژئوشیمیائی بوسیله مقادیر بالای $Mo,U,Th,TR_y,TR_{ce},Nb > Ta,Zr,F$ مشخص هستند.

ه - انباشته های کربناتیتی :

کربناتیتها و پوسته هوازده آنها دارای اهمیت زیاد بعنوان منبع نیوبیوم هستند. همه انباشته های کربناتیتی در بخش های پایدار قاره ها مثل پلاتiform ها و سپرهای قدیمی رخ داده و در ارتباط نزدیک با گسل های عمیق هستند.

کربناتیتها بصورت چند فازه بوده کربناتیتها کلسیتی اولیه بوسیله انواع دولومیتی ، سپس Hatchettolite آنکریتی جایگزین می شود. کانی سازی پیروکلرو (U,Ca,Ce)₂(Nb,Ta)₂O₆(OH,F) همراه با آپاتیت ، بادلئیت و زیرکلیت بطور معمول در گامه های پایانی فاز کلسیتی رخ می دهد. در طی فرآیند آنکریتی شدن پیروکلر بوسیله کلمبیت جایگزین می شود. بخش هایی از کربناتیتها ممکن است دارای ۷/۰-۳ درصد Nb_2O_5 باشند.

و - انباشته های هوازدگی

پوسته های هوازده غنی از کلمبیت در کشورهای استوائی وجود دارند که در سطح سنگهای گرانیتی کلمبیت دار گسترش می یابند. از این نوع در کشور نیجریه در سطح گرانیتی که در یک گسل حلقی جایگزین شده است دیده می شود.

همچنین افزون بر این پوسته های هوازده، تمرکز قابل توجهی از کلمبیت در پلاسراهای سیلابی-آبرفتی (diluvial – alluvial) (در شب تپه ها و در پلاسراهای آبرفتی) (alluvial) در دره های رودخانه نیز تشکیل می شود. نزدیک به ۴۵ درصد از کلمبیت از سنگهای گرانیت هوازده و ۳۵ درصد از پلاسراها تولید می شود. در برخی موارد پوسته های هوازده دارای ۱۰-۱۵ درصد P_2O_5 و ۱-۴ درصد Nb_2O_5 هستند و تا ژرفای ۱۰۰ متر در مجاور گسل ها ادامه دارند.

ز - انباشته های پلاسری

پلاسراهای تانتالیتی در شرایط سیلابی-آبرفتی (Alluvial) (diluvial – alluvial) و آبرفتی (Alluvial) پلاسراهای تانتالیتی در مناطق میدانهای پگماتیتی دارای فلزات نادر تشکیل می شوند. این پلاسراها با کمینه در اثر فرسایش میدانهای پگماتیتی ایجاد می شوند. این پلاسراها با کاستیریت در تانتالیت ۱۰-۱۵ گرم در تن اقتصادی هستند. تانتالیت بطور معمول همراه با کاستیریت در پلاسراهای نزدیک به منشاء متمرکز می شود. لوپاریت نیز از کانیهای پایدار است و پس از آزاد شدن از سنگ منشاء در لایه های دریاچه ای نزدیک سنگ منشاء (فلین سینیت های اکپاتیتی دربردارنده لوپاریت) همچنین در انباشته های سیلابی-یخچالی تجمع می یابد.

سال	۱۹۶۴	۱۹۶۹	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)		۳۸۸	۳۱۸	۵۴۴	۳۹۶	۳۶۱	۱,۲۲۰
قیمت واحد دلار در تن	۱۷,۵۰۰	۱۹,۲۰۰	۱۹,۲۰۰	۲۸۴,۰۰۰	۸۸,۸۰۰	۷۴,۷۰۰	۵۹۲,۰۰۰

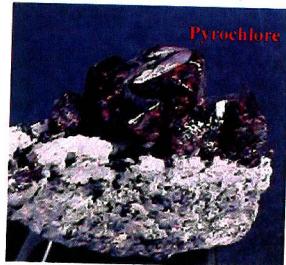
جدول شماره (۴) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی تانتالیم در قرن بیستم
اطلاعات از سایت اینترنتی USGS



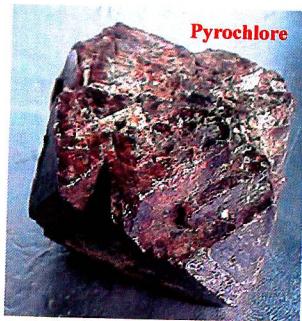
تانتالیت



کلمبیت



پیروکلر



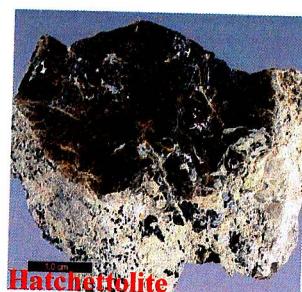
پیروکلر



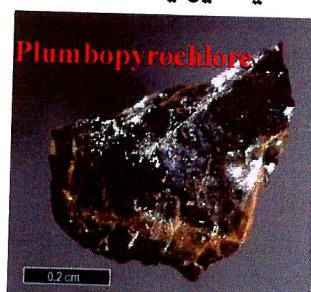
منگوتانتالیت



ایکسیولیت



هچتولیت (اورانوپیروکلر)



پلومبوپیروکلر

تصویر شماره (۴)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای نیوبیوم و تانتالیم

۳-۲- زیرکونیم و هافنیم

زیرکونیم و هافنیم دارای همسانی های ژئوشیمیائی فراوانی هستند و بطور معمول با هم دیگر در درون کانیها و سنگها یافت می شوند. زیرکونیم در سال ۱۷۸۹ بوسیله شیمیست آلمانی M.Klaproth بصورت اکسید از زیرکن جدا شده است. حضور هافنیم بوسیله D.Coster و G.Hevesey در پیش بینی شده و بوسیله دانشمندان دانمارکی D.Mendeleyev سال ۱۹۲۳ کشف شده اند.

نقطه ذوب بالا ، پایداری در برابر اسید و مواد مذاب و خواص دیگر زیرکونیم موارد کاربرد آن را تعیین می کنند. زیرکونیم ماده ایده آل برای مخازن سوخت هسته ای و مواد ساختمانی در راکتورهای هسته ای هستند. بعنوان مواد افزودنی در آلیاژهای غیرآهنی قابل کاربرد در صنایع هواپیمایی و اتومبیل استفاده می شود. بدلیل سرشت دیرگذاری زیرکن ، در مواد قالب برای ریخته گری فلزات آهنی ، همچنین بعنوان آجر و بلوك در شیشه گری استفاده می شود. هافنیم دارای نقطه ذوب ۳۹۰۰ درجه سانتی گراد است و بصورت کاربید برای تولید مواد پایدار در برابر گرما کاربرد دارد. نزدیک به ۷۵ درصد از تولید زیرکونیم دنیا بصورت ZrO_2 در آمریکا و استرالیا انجام می پذیرد. هافنیم تنها بصورت محصول جانبی در فرآیند تولید کنسانتره زیرکونیم تولید می شود. در بعضی از کشورها از جمله هند ، زیرکن بصورت محصول جانبی از پلاسرهای ایلمنیت و مونازیت بدست می آید.

از دیدگاه ژئوشیمیائی زیرکونیم یک عنصر لیتوفیل است و ZrO_2 و سیلیکاتها گوناگون را تشکیل می دهد. هافنیم نیز بصورت ایزو مورف جانشین زیرکونیم می شود. زیرکونیم دارای ایزو توپهای ^{90}Zr ، ^{91}Zr ، ^{92}Zr ، ^{94}Zr ، ^{96}Zr است که مهمترین آن ^{90}Zr است. ایزو توپهای پایدار

هافنیم عبارتند از Hf^{180} که مهمترین آن Hf^{180} است.

فراوانی میانگین Zr در پوسته (کلارک) 17×10^{-4} درصد و HF^{174} درصد است.

زیرکونیم دارای تمایل به تمرکز در سنگهای آکالان است و فراوانی آنها در سنگهای آکالان تا ۲

برابر گرانیتها می‌رسد. از آنجاییکه زیرکونیم دارای هیچگونه آنالوگی در میان عناصر اصلی

تشکیل دهنده سنگها نیست، از این روی، در طی مراحل ماقمایی کانی خاص خود را ایجاد می

نماید و بویژه آنکه در فرآیند تشکیل کانسارهای پس ماقمایی که همراه ماقماهای گرانیتی است

نیز شرکت نمی‌کند. تنها در جاهائیکه ماقماتیسم آکالان گسترش یافته باشد تمرکز آن در طی

فرآیندهای درجه حرارت بالا (همراه با گسترش آلیتی شدن) پس ماقمایی رخ می‌دهد و این

نشاندهنده ظرفیت مهاجرت بالای آن در محلولهای آکالان است.

کانیهای گوناگونی که دارای زیرکونیم هستند بستگی به نسبت $K_2O + Na_2O : Al_2O_3$ در

مذاب و محلول متفاوت هستند یعنی بستگی به نسبت اگپائیتی و مقدار سیلیس دارد.

زیرکن ($ZrSiO_4$) در سنگهای پلوماسیتی ($K_2O+Na_2O < Al_2O_3$)،

اویدیالیت $[Na_4(Ca,Ce)_2(Fe,Mn,Y)ZrSiO_8O_{22}(OH,Cl)_2]$ در سنگهای اگپائیتی

مثلاً نیت ($K_2O+Na_2O > Al_2O_3$)،

لانوئیت $\{(Na,Ca)_2(Mn,Fe)(Zr,Ti,Nb)Si_2O_7(O,OH,F)\}$

ولریت $NaCa_2(Zr,Nb)Si_2O_7(O,OH,F)_2$ و دیگر کانیهای سیلیکاته در شرایط

کم در کربناتیت ها تشکیل می‌باشد.

شوند.

هافنیم همیشه دنباله روی زیرکونیم است اما نسبت Zr/Hf به آلکالینیت - اسیدیتھ محيط تشکیل دهنده کانیها و فاکتور سینتیک بستگی دارد.

در تبلور بخشی، هافنیم از زیرکونیم عقب می افتد و در فراورده های پایانی متمرکز می شود. بیشترین مقدار تمرکز آن (بیش از ۱۰-۱۵ درصد HFO_2) در زیرکن های فاز پایانی (مالاکن- گونه قهوه ای رنگ و هیدراته زیرکن-، آلویت-زیرکن دارای هافنیم -) همراه با متاسوماتیزم آلکالن روی داده است. زیرکن در برابر فرسایش پایدار است و در محیط اگزوژینک در پلاسراها و سنگهای رسی - ماسه ای متمرکز می شود.

نزدیک به ۳۰ کانی زیرکنیم شناخته شده است اما تنها دو کانی زیرکن $Zr(SiO_4)$ و بادلئیت (ZrO_2) دارای ارزش اقتصادی هستند (تصویر شماره ۵).

در انباسته های اندوژنیک، زیرکن بعنوان فراورده جانبی و همراه با کلمبیت و پیروکلر در گرانیت های آلکالن و متاسومانیت های فلدسپاتی بدست می آید که ممکن است ۱-۲ درصد ZrO_2 داشته باشند. این زیرکن غنی از هافنیم است. همچنین زیرکن همراه با پیروکلرهای موجود در آلبیت های همراه نفلین سینیت ها نیز استحصال می شود. بادلئیت بیشتر از کربناتیت ها بدست می آید. انباسته های از زیرکن در پلاسراهای ساحلی جوان و قدیمی نیز کشف شده اند. میزان کانیهای سنگین در ماسه های ساحلی ممکن است به ۵-۹ درصد برسد که گاهی ۵۰ درصد از آن را ممکن است زیرکن تشکیل دهد.

سال	۱۹۲۰	۱۹۳۰	۱۹۴۰	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (هزار تن)				۲۵/۲	۱۲۹	۳۹۹	۶۸۰	۸۵۲	۹۱۸	۷۵۰
قیمت واحد دلار در تن	۵۹	۴۹	۷۷/۲	۵۱/۵	۵۲/۱	۶۲/۳	۱۸۲	۴۰۶	۳۵۲	۳۷۵

جدول شماره (۵) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی زیرکونیم در قرن بیستم

اطلاعات از سایت اینترنتی **USGS**

سال	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)	۳۱/۸	۳۱/۸	۴۵/۴	-	-	-
قیمت واحد دلار در تن	۸۸,۲۰۰	۱۶۵,۰۰۰	۱۸۲,۰۰۰	۱۸۷,۰۰۰	۱۸۷,۰۰۰	۱۸۷,۰۰۰

جدول شماره (۶) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی هافنیم در قرن بیستم

اطلاعات از سایت اینترنتی **USGS**

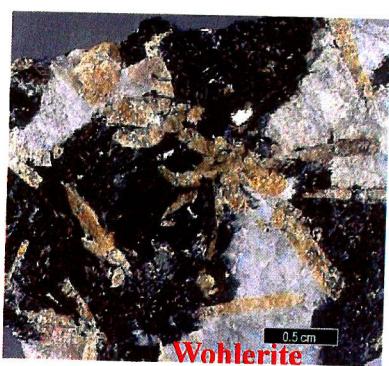
اطلاعات میزان تولید فقط مربوط به ایالات متحده آمریکا است



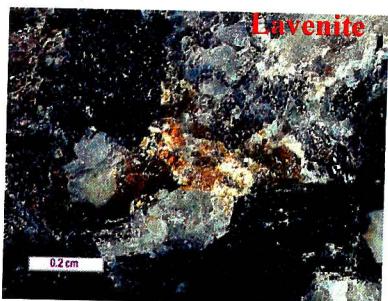
او迪الیت



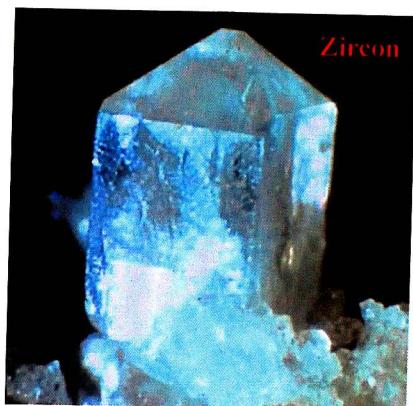
بادلئیت



وهریت



لاونیت



زیرکن



زیرکن

تصویر شماره (۵)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای زیرکونیم و هافنیم

۴- عناصر نادر خاکی (Rare Earth Elements) و عناصر شبیه به آنها

۱-۴- کلیات

این گروه شامل ۱۵ عنصر خانواده لانتانیدها در جدول تناوبی (از عدد اتمی ۵۷ تا ۷۱) به همراه ایتریم و اسکاندیم هستند. اصطلاح نادر خاکی از واژه لاتین terra rarrae مشتق شده است که مخفف آن TR است.

عناصر گروه لانتانیدها : این عناصر که در گروه IIIA جدول تناوبی واقع هستند شامل عناصر لانتایم (La)، سریم (Ce)، پرازو دیم (Pr)، نئودیمیم (Nd)، پرومیم (Pm)، ساماریم (Sm)، یروپیم (Eu)، گادولینیم (Gd)، تربیم (Tb)، دیسپروسیم (Dy)، هولمیم (Ho)، اربیم (Er)، تولیم (Tm)، یتریم (Yb) و لوتسیم (Lu) هستند. این گروه با نشانه Ln که از کلمه افتباش شده است نشان داده می شود. (Lanthanides)

عناصر REE به دو گروه تقسیم می شوند : زیر گروه سبک یا سریم شامل هفت عنصر اول خانواده لانتانیدها (عدد اتمی ۵۷ تا ۶۳) و توریم هستند و زیر گروه سنگین یا ایتریم نیز شامل عناصری از خانواده لانتانیدها با عدد اتمی ۶۴ تا ۷۱ به همراه ایتریم و اسکاندیم هستند. با وجود آنکه ایتریم دارای عدد اتمی پائینی است (۳۹) اما در گروه عناصر REE سنگین قرار گرفته است که این موضوع بدلیل همسانی ویژگی های ژئوشیمیائی آن با عناصر سنگین است و در طبیعت نیز همراه آنها یافت می شود.

با وجود نام آنها ، این گروه از عناصر درواقع نادر نیستند. هر یک از آنها دارای فراوانی بیشتری در پوسته نسبت به عناصر ، نقره ، طلا یا پلاتین هستند. ضمن آنکه عناصری چون سریم ، ایتریم و نئودیم حتی دارای کلارک بیشتر از سرب اند. عناصر REE سبک دارای فراوانی

بیشتری نسبت به گروه سنگین هستند و عناصر با عدد اتمی زوج نیز بطور معمول دارای فراوانی بیشتری نسبت به عناصر مجاور خود در جدول تناوبی (عدد اتمی فرد) هستند، که این موضوع بدلیل پایداری نسبی بیشتر در هسته اتم عناصر عدد اتمی زوج است. عناصر REE هیچگاه بصورت فلز آزاد در پوسته زمین یافت نمی شوند اما کانیهای طبیعی آنها نیز مخلوطی از عناصر گوناگون REE و عناصر غیرفلزی را با هم دارد.

- با سنازیت $\{(Ce,La,Nd,Th)PO_4\}$ و $\{(Ce,La)(CO_3)F\}$ Bastnaesite ، مونازیت زینوتیم (YPO_4) (تصویر شماره ۶) سه کانی اقتصادی تر در میان حدود ۲۰۰ کانی شناخته شده دارای عناصر REE هستند. با سنازیت و مونازیت منبع عناصر REE سبک اند و نزدیک به ۹۵ درصد از REE که در حال حاضر مصرف می شود، از آنها بدست می آید. مونازیت کانه توریم و به مقدار اورانیم نیز هست. کانیهای زینوتیم و آلانیت منبع عناصر نادر REE سنگین و ایتریم هستند.

تاریخ کشف و نامگذاری عناصر گوناگون REE در جدول شماره (۷) آورده شده است و نام Johann Gadolin در سال ۱۷۹۴ انتخاب شده است. تولید قابل توجه Rare Earth بوسیله REE در سال ۱۸۸۰ آغاز گردید که با استخراج کانی مونازیت در برزیل بوده است.

عنصر	سال کشف	کاشف	میلت کاشف	منشاء نام	ملاحظات
ایتریم (Y)	۱۷۹۴	Gadolin	فنلاندی	معدن ایتریبی - سوئد	Martin Heinrich Klaproth در همان سال بوسیله Heinrich آلمانی.
سریم (Ce)	۱۸۰۳	Baron Jons Jakob willain Hinsinger	سوئدی	سحابی Ceres که کلمه یونانی به معنای الوهیت است	
توریم (Th)	۱۸۲۸	Baron Jons Jakob Brezelius	سوئدی	از کلمه Thor، اصطلاح اسکاندیناوی به معنای خدای جنگ	
لاتانیم (La)	۱۸۳۹	Carl Gustav Mo sander	سوئدی	از کلمه یونانی Lanthano به معنی مخفی ماندن	
اربیم (Er)	۱۸۴۳	Carl Gustav Mo sander	سوئدی	از معدن ایتریبی در سوئد	
تریم (Tb)	۱۸۷۸	Carl Gustav Mo sander	سوئدی	از معدن ایتریبی در سوئد	
ایتریبیم (Yb)	۱۸۷۸	Jean Charles de Mariganc	فرانسوی	از معدنی ایتریبی در سوئد	
ساماریم (Sm)	۱۸۷۹	Paul E.Lecoq de Boisbaudcan	سوئدی	از کانی سامارسکیت که در معدنی بنام سامارسکی کشف شد	Jacques Louis Marc Delafontaine و Soret سوئیسی کشف شده.
اسکاندیم (Sc)	۱۸۷۹	Lars Fredrid Nilson	سوئدی	از کلمه اسکاندیناوی	
هولمیم (Ho)	۱۸۷۹	Per Teodor Cleve	سوئدی	از کلمه لاتین استکلهم یعنی Holm	
تولیم (Tm)	۱۸۷۹	Per Teodor Cleve	سوئدی	از کلمه لاتین Thule که نام قدیمی اسکاندیناوی است	
گادولینیم (Gd)	۱۸۸۰	Jean de Marignac	سوئیسی	به افتخار Johan Gadolin شیمیست فنلاندی	
پرازئودیمیم (Pr)	۱۸۸۵	Carl Auervon welsbach	استرالیائی	از کلمه یونانی Prasios به معنای سبز	
نئودیمیم (Nd)	۱۸۸۵	Carl Auervon welsbach	استرالیائی	از کلمات یونانی neo به معنای تازه و didymos به معنای دوگانه	
دیسپروسیوم (Dy)	۱۸۸۶	Paul E.Lecoq de Boisbaudran	فرانسوی	از کلمات یونانی dys به معنای بد و prosites به معنای دستیابی	
یروپیوم (Eu)	۱۸۹۶	Eugene Demarcay	فرانسوی	از کلمه اروپا	
لوتسیوم (Lu)	۱۹۰۷	Georges urban & Carl Auer Von Wellsbach	فرانسوی استرالیائی	از کلمه یونانی Lutertia نامی برای مکانی که پاریس در آن بنایش داشت	
پرومیم (Pm)	۱۹۴۵	Charls DuBois Coryell,	آمریکائی	از کلمه یونانی Prometheus به معنای مشخصی که آتش را برای بشریت می آورد	اشارة به آماده کردن انرژی برای شکاف هسته ای

جدول شماره (۷)-تاریخ کشف و نامگذاری عناصر گوناگون REE

عناصر REE فلزاتی هستند که دارای جلا و قابلیت هدایت الکتریکی بالا هستند. از دیدگاه رنگ بطور معمول نقره‌ای، نقره‌ای سفید و یا خاکستری هستند. از دیدگاه شیمیائی به شدت احیاء کننده اند و بطور معمول ترکیبات آنها یونی هستند. بیشتر آنها سه ظرفیتی اند ضمن آنکه یروپیم دارای ظرفیت 2^{+} و سریم دارای ظرفیت 4^{+} نیز هستند. عناصر REE در هوا به تندی کدر می‌شوند و تشکیل اکسید REO را می‌دهند. در دماهای بالا آتش می‌گیرند و به سرعت می‌سوزند. ترکیبات REE به شدت پارا مغناطیس هستند. هولمیم یکی از مهمترین مواد پارامغناطیس شناخته شده است. بسیاری از ترکیبات REE، بویژه یروپیم، پرازئوپیم و نئودیمیم به شدت فلورسانس هستند. پرومیم و توریم به شدت رادیواکتیو هستند. برخی از خواص عناصر REE در جدول شماره (۸) آورده شده است.

نام عنصر	سیمبل	عدد اتمی	وزن اتمی	دافنیته	ظرفیت	نقطه ذوب	نقطه جوش	نقطه	پوست	فراوانی PPm	رتیب فراوانی	روش تریجی آنالیز
لانتانیم	La	57	138/9	6/15	3	918	3464	30	28	MS	28	تریجی آنالیز
سریم	Ce	58	140/12	6/77	3.4	789	3443	60	26	MS	26	تریجی آنالیز
پرازئودیم	Pr	59	140/98	6/44	3	931	3520	7	37	MS	37	تریجی آنالیز
نئودیمیم	Nd	60	144/24	7/01	3	1021	3074	25	27	MS	27	تریجی آنالیز
پرومتیم	Pm	61	145	7/26	3	1042	3000					
ساماریم	Sm	62	150/4	7/52	3	1074	1794	5	40	MS	40	تریجی آنالیز
یروبیم	Eu	63	151/96	5/2	2.2	822	1027	1	50	MS	50	تریجی آنالیز
گادولینیم	Gd	64	157/25	7/9	3	1213	2273	4	41	MS	41	تریجی آنالیز
تریبیم	Tb	65	158/93	8/23	3	1356	2220	0/7	58	MS	58	تریجی آنالیز
دیسپروسیم	Dy	66	162/5	8/55	3	1412	2567	3/5	42	MS	42	تریجی آنالیز
هولیمیم	Ho	67	164/93	8/8	3	1474	2700	0/8	55	MS	55	تریجی آنالیز
اریبیم	Er	68	167/26	9/1	3	1529	2868	2/3	43	MS	43	تریجی آنالیز
تولیم	Tm	69	168/93	9/34	3	1545	1950	0/22	61	MS	61	تریجی آنالیز
ایتریبیم	Yb	70	173/0.4	7	219	1196	2/2	44	44	MS	44	تریجی آنالیز
لوتسیم	Lu	71	174/97	9/84	3	1662	3402	0/4	59	MS	59	تریجی آنالیز
اسکاندیم	Sc	21	44/96	3	1041	2826	8	36	NAA	36	تریجی آنالیز	
ایتریم	Y	39	88/91	4/47	3	1522	3328	20	29	MS	29	تریجی آنالیز
توریم	Th	90	222/0.4	11/8	3	1750	4850	6	39	NAA	39	تریجی آنالیز

MS : Mass Spectroscopy

NAA: Neutron Activation

جدول شماره (۸)- برخی از خواص عناصر REE

۲-۴- موارد کاربرد

بدلیل همسانی زیادی که میان عناصر گوناگون REE وجود دارد جدا کردن آنها دشوار است و کاربرد آنها نیز بطور عمده بر اساس خواص گروهی مخلوطی از چند عنصر است. توریم (Th) با REE همراه خود نخستین بار در سال ۱۸۰۰ در ساخت پوشش لامپهای گازی استفاده گردید. کاربرد دیگر REE که قدمت زیادی دارد استفاده آنها در فندک های روشنائی (Lighter Flints) ، قوس کربن ، ترکیبات جلادهنده و مواد افزودنی به شیشه هستند. در جدول شماره (۹) نیز میزان تولید جهانی وارزش واحد هر تن از عناصر کمیاب آورده شده است . در جدول شماره (۱۰) موارد کاربرد عناصر گوناگون آورده شده است.

سال	۱۹۰۰	۱۹۱۰	۱۹۲۰	۱۹۳۰	۱۹۴۰	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)	۱,۰۴۰	۳,۰۲۰	۱,۵۹۰	۱۷	۲,۳۷۰	۴۷۰	۲,۲۷۰	۱۵,۹۰۰	۲۷۳۰۰	۵۲,۹۰۰	۷۴,۳۰۰	۹۰,۹۰۰
قیمت واحد دلار در تن				۶۰۱	۸,۴۸۰	۲,۵۴۰	۲,۵۴۰	۱۷۳۰	۱,۹۶۰	۸,۹۹۰	۸,۲۱۰	۶,۴۵۰

جدول شماره (۹)- میزان تولید وارزش واحد جهانی عناصر نادر خاکی در قرن بیست
اطلاعات از سایت /یترنتی USGS

نام عنصر	موارد کاربرد	ملاحظات
لانتانیم (La)	شیشه سرامیکی، شیشه های اپتیک با کیفیت بالا، لزدورین، کریستالهای میکروویو، پولیش شیشه ها، پالایش نفت، خازن های سرامیکی	بخشی از مخلوط فلزات (mischmetal) گوناگون (mischmetal)
سریم (Ce)	پولیش شیشه، کاتالیزور در پالایش نفت، آلیاژ همراه با آهن برای فندک ها، آلیاژ آلومینیم، منیزیم و فولاد برای بهبود بخشیدن خواص حرارتی و مقاومتی، سپرهای اشعه ای و مواد دیگر بصورت مخلوط با فلزات دیگر	فراواترین REE است و
پارازئودیمیم (Pr)	دانه های رنگی سرامیک های زرد، کاشی ها، خازنهای سرامیکی. همراه با نئو دیمیم در مخلوطی برای ساخت عینکهای اینمنی برای شیشه گرها برای محافظت در برابر نور سدیم، مغناطیس های دائمی و خنک کننده های کربوژنیک	بهبود بخشیدن خواص حرارتی و مقاومتی، سپرهای اشعه ای و مواد دیگر بصورت مخلوط با فلزات دیگر
نئودیمیم (Nd)	عینک ها و شیشه های رنگی، لیزر، خازنهای سرامیکی، مغناطیس های دائمی و پایدار بصورت آلیاژ آهن -	در آلیاژهای مغناطیسی بسیار مهم است
پرومیم (Pm)	نوع رادیواکتیو برای باطریهای ساعتها استفاده می شود.	در طبیعت یافت نمی شود. رادیواکتیو است و تنها در راکتورهای هسته ای تولید می شود
ساماریم (Sm)	در آلیاژهای فوق مغناطیس بصورت آلیاژ کبال - ساماریم، کنترل راکتورها و سپرهای نوترونی	در آلیاژهای مغناطیسی بسیار مهم است
یروبیم (Eu)	بعنوان میله های کنترل در راکتورهای هسته ای، لامپ های رنگی لوله های اشعه کاتدی، رنگ قرمز فسفری در تلویزیونهای رنگی	یکی از کمیاب ترین عناصر کمیاب است نوترونها را جذب می کند.
گادولینیم (Gd)	لیزرهای حالت جامد، اجزاء چیپ های حافظه کامپیوتر، دیرگذاشتهای درجه حرارت بالا، سرد کننده های کربوژنیک	
تربیم (Tb)	لوله های اشعه کاتدی، مغناطیس ها، حافظه نوری کامپیوتر، اجزاء دیسک سخت، آلیاژهای پایدار در برابر مغناطیس	همراه با گادولینیم
دیسپرسیوم (Dy)	کنترل کننده راکتورهای هسته ای، همراه با نئودیمیم آلیاژی را برای کاتالیزورهای مغناطیس قوی تشکیل می دهد	جذب اکتنده نوترون، آلیاژهای مغناطیسی
هولمیم (Ho)	کنترل کننده راکتورهای هسته ای، کاتالیزور، دیرگذاشها	جذب اکتنده نوترون
اربیوم (Er)	در سرامیک ها برای تولید شیشه های صورتی، شیشه های جذب کننده اشعه مادون قرمز	خواص فیزیکی آن تقریباً با هولمیم و دیسپرسیوم یکی است
تولیم (Tm)	منبع اشعه ایکس در ماشین های قابل حمل اشعه ایکس	در راکتورهای هسته ای تولید اشعه ایکس (X) می کند.
ایتریم (Yb)	ارزش کاربردی آن هنوز شناخته شده نیست و بیشتر در تحقیقات استفاده می شود	خواص آن بسیار شبیه به لوتسیم است و بخوبی شناخته شده نیست.
لوتسیم (Lu)	در تولید محصولات فولاد زنگ نزن بعنوان احیاء کننده، باطریهای قابل شارژ، کاربردهای داروئی، رنگ قرمز فسفری در تلویزیون رنگی، ابررسانها	خواص فیزیکی و شیمیائی آن بخوبی شناخته شده نیست
ایتریم (Y)	بعنوان احیاء کننده در تولید فولاد زنگ نزن، باطریهای قابل شارژ، کاربردهای داروئی، رنگ قرمز فسفری در تلویزیونهای رنگی، ابررسانها	همراه با هولمیم، اربیوم در کورهای گرم یا سرد
اسکاندینیم (Sc)	لوله های اشعه ایکس، کاتالیزور برای پلی مریزاسیون، سخت کننده در ابر آلیاژهای Ni-Cr، پورسلانهای دندانپزشکی	از دیدگاه خواص فیزیکی و شبیهای شبیه به آلومینیم
توریم (Th)	پوشش های گازی لامپ ها، بعنوان سوت خسته ای بجای اورانیم	شبیه به نیکل به نومی و فراوانی سرب و رادیواکتیو

جدول شماره (۱۰) - موارد کاربرد عناصر گوناگون REE

نزدیک به ۳۵ درصد از REE بعنوان کاتالیزور در پالایش نفت خام استفاده می شود. افزودن حدود ۱ تا ۵ درصد از کلرید REE به کاتالیزورهای زئولیتی باعث افزایش قابلیت کاتالیزوری آن می شود. عناصر REE در تبدیل کننده های کاتالیزوری در اتومبیل نیز استفاده می شود و باعث افزایش اکسیدشدنگی مواد آلوده کننده می شود.

نزدیک به ۳۰ درصد از REE در صنایع شیشه و سرامیک بعنوان اجزاء صیقل دهنده، عامل رنگ زدا، جذب کننده UV (اشعه ماوراء بنفش)، عامل ضد سرخ شوندگی، عامل رنگ در سرامیک و شیشه، بعنوان مواد افزودنی (additives) به سرامیکهای ساختمانی مثل نیترید سیلیس (Si_3N_4) و زیرکن، در عدسی ها و شیشه های نوری استفاده می شود.

نزدیک به ۳۰ درصد آنها نیز در متالورژی بعنوان عامل آلیاژی در فولادهای ضد سولفات، بعنوان عامل ندول کننده در آهن داکتیل، در فندک ها، بعنوان عامل بهبودی در خواص ابرآلیاژها و در آلیاژهای منیزیم، آلومینیم و نیکل - کادمیم در وسائل الکترونیک (کامپیوترهای Lab tab و گوشی های تلفن همراه) استفاده می شود.

تک عنصرها نزدیک به ۵ درصد از موارد کاربرد باقی مانده را تشکیل می دهند که ارزش مالی آنها بیش از ۵۰ درصد است. یکی از موارد کاربرد REE که اخیرا گسترش یافته است تولید مغناطیس های دائمی است. مغناطیس های دائمی ساماریم - کبالت ($\text{SmCO}_5\text{-Sm}_2\text{CO}_{17}$) دارای کاربردهای صنعتی، نظامی و هوا فضا هستند در حالیکه مغناطیس های ارزانتر نئودیمیم - آهن - بر ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) در استارت اتومبیل، برف پاکن اتومبیل و ماشین های دیگر، مغناطیس های پزشکی، موتورهای صنعتی، کمپاکت دیسک ها، درایوهای دیسک کامپیوتر، موتور دوربین ها و استریوهای شخصی استفاده می شوند.

کاربردهای صنعتی دیگر آنها شامل تلویزیون رنگی، لامپ های فلورسانس، سنسور اکسیژن، فیبر نوری، بلورهای مصنوعی قابل کاربرد در لیزر، آلیاژ نیکل - لانتانیم در مخزن هیدروژن، گالیم - گادولینیم - گارنت (GGG) بعنوان فیلم حافظه در Mishmetal، آلیاژ Fe-REE دارای

خاصیت نور و آتش زائی است هنگامی که خراشیده شود جرقه ای تولید می کند که باعث شعله ور شدن گاز می شود.

۳-۴- ژئوشیمی عناصر نادر خاکی

از دیدگاه ژئوشیمیائی فلزات نادر خاکی و ایتریم از عناصر لیتوفیل هستند که تمرکز آنها در ارتباط با سنگهای گرانیتی و ماقماتیسم آلکالن است. عناصر زیرگروه سریم در همه نوع سنگهای آلکالن با منشاء جبه ای تجمع می یابند در حالیکه عناصر زیر گروه ایتریم در مناطقی که سنگهای گرانیتی و ماقماتیسم گرانیت آلکالن گسترش یافته اند متمرکز می شوند.

مهمترین سیماهای ژئوشیمیائی فلزات نادر خاکی و ایتریم موارد زیر هستند.

- آنalog پتروژنیکی فلزات نادر خاکی و ایتریم کلیسم (Ca^{2+}) است که به آسانی بصورت ایزومورف بوسیله عناصر TR^{3+} به اشکال زیر جانشین می شود.



تشکیل کانیهای مستقل عناصر REE در سنگها آن گاه امکان پذیر خواهد بود که نسبت $1 * 100 / Ca > (TR2O3 / Ca)$ برقرار باشد. در جاهایی که این نسبت کمتر از یک باشد این

عناصر در کانیهای دیگر تشکیل دهنده سنگ پراکنده می شوند.

بطور معمول کانیهای آمفیبول و پیروکسن از عناصر نادر خاکی سبک و فلادسپاتها از عناصر سنگین غنی می شوند. مقدار عناصر نادر خاکی در سنگهای نفوذی از سنگهای اولترا بازیک به سنگهای اسیدی و آلکالن به ترتیب افزایش می یابد. بیشترین غنی شدگی در سنگهای آلکالن آگپائیتی ($Na+K>Al$) و محصولات پایانی ماقماهای گابروئی و اولترا بازیک آلکالن روی می دهد. در فرایند تفریق ماقماهی گرانیتی، عناصر نادر خاکی در گامه ماقمائی متمرکز می شوند و

در ترکیب کانی های فرعی مثل مونازیت ، زینوتیم و اورتیت در بخش پگماتیتی (بویژه در انواع عمیق آن) استقرار می یابند . میزان نقش عناصر نادر خاکی در فعالیتهای هیدروترمال بسیار اندک است . در مواردی که ماقماتیسم آلکالن ، بویژه گرانیت آلکالن ، گسترش یافته باشد این عناصر ممکن است در درون تشکیلات پس ماقمائي (Postmagmatic formation) نیز تجمع یابند .

عناصر نادر خاکی دارای خاصیت فلوفیل اند و به شکل کمپلکس های آلکالی - فلورید ، آلکالی فلوهیدروگسیل و آلکالی کربنات قابل استحصال هستند . این عناصر دارای تمایل زیاد به آنیونهای F^- ، PO_4^{3-} ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} هستند همراه آنها کمپلکس های را تشکیل می دهند که به آسانی در محدوده ای گستردگی دما ، محلول هستند . کمپلکس های Y و عناصر زیرگروه آن دارای میدان پایداری بیشتری نسبت به زیر خانواده سریم هستند و به همین روی زیر خانواده ایتریم نسبت به زیر خانواده سریم بویژه در روند تکاپوهای متاسوماتیزم تا فاصله زیادتری حمل می شوند .

با وجود آن که عناصر نادر خاکی دارای خواص ژئوشیمیائی همسانی هستند و بطور معمول با همدیگر یافت می شوند اما ممکن است در روند فرایندهای پیدایش کانیها از همدیگر جدا شوند . مهمترین سازه وارهای (mechanism) تفریق طبیعی عناصر کمیاب به شرح زیر هستند .

۱- سازه واره های کریستالوشیمی ۲- ناهمسانی در بازیستیته این عناصر) کاهش از La_{Lu} (بر اساس آن عناصر زیر گروه سریم در سنگهای ماقمائي آلکالن اولترابازیک و عناصر زیر گروه ایتریم در سنگهای گرانیت آلکالن مرکز می شوند .

۳- توانائی ناهمسان در پیدایش کمپلکس و اندازه پایداری ترکیبات کمپلکس آنها . کمپلکس های کربناته زیر گروه ایتریم پایدارتر از زیر گروه سریم هستند که نتیجه آن کوچ بیشتر و مرکز در فازهای تاخیری است . این موضوع را می توان در ارتباط با K و Na نیز دید . عناصر زیر

گروه ایتریم در ارتباط با متاسوماتیرم پتاسیم و عناصر زیر گروه سریم در ارتباط با سدیم تجمع می یابند .

۴- پتانسیل اکسیداسیون و احیاء که کنترل کننده جدایش این عناصر در واکنش های اکسیداسیون احیاء هستند . برای مثال در محیط قلیائی Ce^{3+} به آسانی اکسید شده و به Ce^{4+} تبدیل و از سایر عناصر نادر خاکی جدا می شود . در محیط اسیدی Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} به حالت $2+$ تبدیل می شوند و بصورت یک آنالوگ ژئوشیمیائی کامل با Sr^{2+} در می آید .

۵- تفاوت در ظرفیت جذب ، این ظرفیت از Lu به La کاهش می یابد .

۶- تفاوت در قابلیت تشکیل ترکیبات کمپاکس آلی - فلز که باعث تمرکز عناصر زیر گروه ایتریم در بیولیت های دریاچه ای و شیل های سیاه می شود .

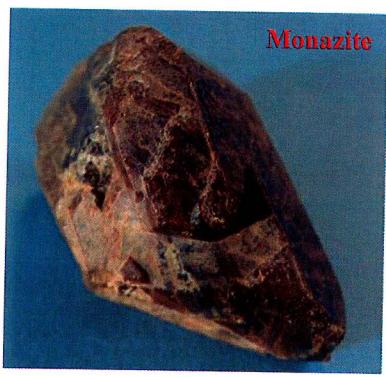
۴-۴- انواع کانسارهای اقتصادی عناصر نادر خاکی

۱- انباشته های شناخته عناصر نادر خاکی عبارتند از ۱- انباشته های ماگمائي ۲- مهمترین انباشته های فلدوپاتی ۳- اسکارن ۴- کربناتیت ۵- هیدروترمال پلوتوژینک ۶- پلاسرها ۷- انباشته های رسوبی

۴-۴-۱- انباشته های ماگمائي

- کانسارهای اولیه با این منشاء بوسیله توده های لایه بندی شده از سنگهای اورتیت - فویائیت - لوجاوریت دارای لوپاریت (یک کانی قهوه ای تا سیاه با فرمول $(Ce,Na,Ca)_2(Ti,Nb)_2O_6$) (تصویر شماره ۶) مشخص هستند .

در این انباشته ها لوپاریت مهمترین کانه است . مورد دیگر از این انباشته ها سنگهای دارای آپاتیت و نفلین توده نفوذی Khibiny در شبه جزیره کولا (تصویر شماره ۷) است که در آن عناصر نادر خاکی از آپاتیت هایی که برای تولید کود فسفاته فراوری می شوند بدست می آیند . انباشته های عناصر نادر خاکی تیپ ماگمائي همراه با نفلین سینیت های آگپائیتی یافت می شوند .



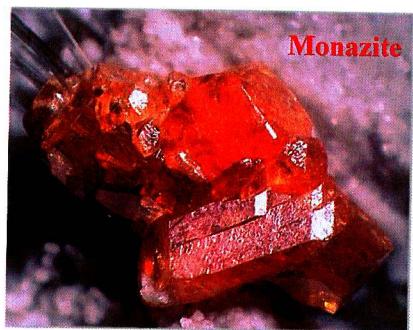
مونازیت



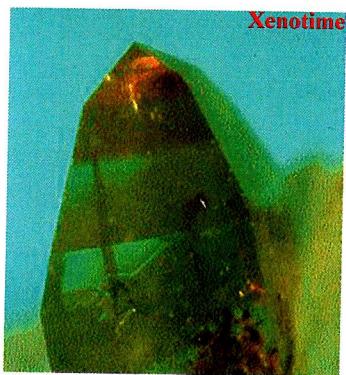
باسنائزیت



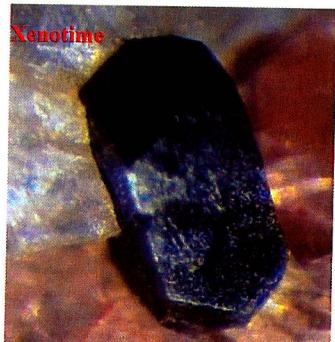
تالنیت



مونازیت



زینوتیم

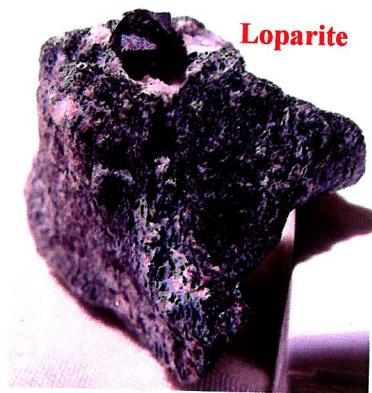


زینوتیم

تصویر شماره (۶)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای عناصر نادر خاکی



فرگوسونیت



لوپاریت



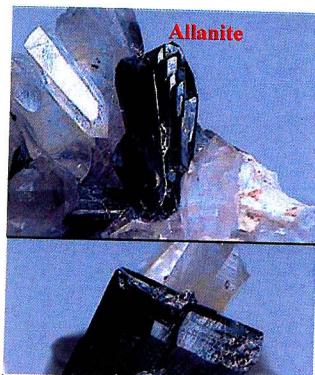
گادولینیت



گاگارینیت

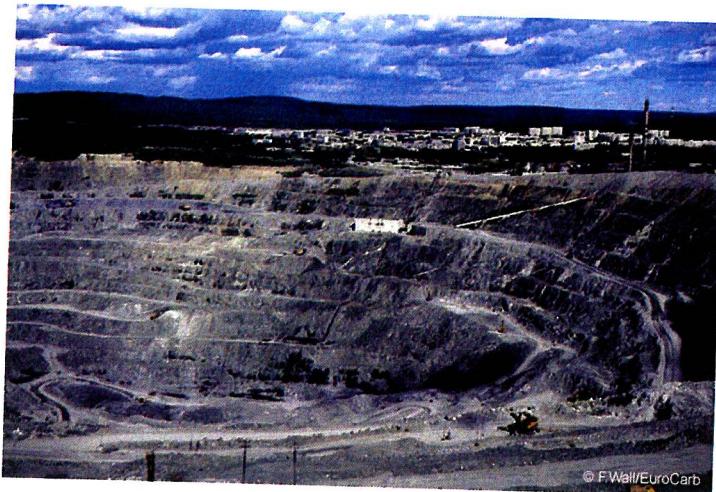


چفکینیت



آلانیت

تصویر شماره (۶ ادامه)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای عناصر نادر خاکی



تصویر شماره(۷) - نمایی از معدن رو با عنصر نادر خاکی در khibini در شبه جزیره کولا

۴-۳-۲- انباشتہ های همراه با متاسوماتیت های فلدسپاتی

عناصر نادر خاکی ممکن است بعنوان محصول جانبی از انباشتہ های تانتالیم - نیوبیوم از این تیپ و یا از گرانیت های آلکالن آلبیتی شده بدست آیند . این عناصر نادر خاکی در فرگوسونیت، یک کانی قهوه ای مایل به سیاه با فرمول $Y(Nb,Ta)O_4$ که ممکن است دربردارنده اربیم ، سریم ، آهن ، تیتانیم و اورانیم نیز باشد ، پیروکلر - ماریناسیت، نوعی پیروکلر (OH,F) ، $(Na,Ca)_2$ $(Nb,Ta)_2O_6$ و گاگا رینیت $(Ce,La,Nd)F_3$) گادولینیت $(Na, Ca, Y (F,Cl)_6$) و بندرت در سیلیکاتها ($(Be_2FeY_2Si_2O_{10})$ متمرکز می شوند .

آلبیتیت هائی که همراه با سنگهای گرانوسینیتی ، آلکالی گرانیت ، سینیت و آلکالی سینیت هستند تشکیلات ویژه ای را برای انباشتہ های عناصر نادر خاکی بوجود می آورند . ترکیب گروه عناصر موجود در آلبیتیت ها بستگی به میزان قلیائیت و سرشت سنگهای مادر همچنین سنگ میزبان رسوی دگرگون شده دارد .

نسبت عناصر نادر خاکی زیر گروه ایتریم به سریم (TR_Y/TR_{Ce}) . از بخش‌های مرکزی زون آلبیتی شده، به سوی بخش‌های راس و مناطق همبrij افزایش می یابد . عناصر زیر گروه سریم

بطور معمول در جاهائیکه متاسوماتیزم در سنگهای میزبان بازیک گسترش یافته باشد، برتری می یابد . در سنگهای میزبان اسیدی آلومینوسیلیکات زیر گروه ایتريم چیره است . در این انباشته ها ، کانیهای دربردارنده عناصر نادر خاکی شامل فرگوسونیت ، پریوریت (یک کانی سیاه رنگ با



پیروکلار دربردارنده عناصر نادر خاکی ، مونازیت ، زینوتیم ، فلوریدها ، فلوروکربناتها همچنین پریتولیت $(Ca,Y)_5(SiO_4)_3(OH,F,PO_4)_3$ - از خانواده آپاتیت ها) ، اورتیت (آلانیت - $\{(Ca,Ce,Th)_4(Fe,Mg)_2(Ti,Fe)_3Si_4O_{22}\}$) ، چفکینیت $(Ce,Ca,Y)_2(Al,Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$ گادولینیت ، تالینیت $(Y_2Si_2O_7)$ ، ایتريالیت $\{Y_2Si_2O_7\}$ و مالاکونهای دربردارنده عناصر نادر خاکی (مالاکون نوعی زیرکن هیدراته و آلتره است) هستند .

افزون بر کانی سازی افshan (Disseminated) ، در این انباشته ها ماده معدنی بصورت رگچه ای یا استرینگر و رگه های غنی که گاهی ضخامت آنها به یک متر و یا بیشتر نیز می رسد، دیده می شود .

۴-۳-۴- انباشته های اسکارنی و انواع دیگر کنتاكت ها

این نوع انباشته ها در مناطقی که گرانیتهای آلکالن یا سینیت ها به درون سنگ آهک نفوذ کرده باشند، دیده می شوند . انباشته های اسکارنی دربردارنده عناصر نادر خاکی در سوئد مواردی از این نوع هستند . این انباشته ها بوسیله اسکارنهای آندرادیت ، منیتیت اسفن دار ، اکتینولیت و ترمولیت - اکتینولیت که در درون سنگهای مرمری تا دولومیتی پیرامون سنگهای گراناتیوئیدی مشخص هستند . این اسکارنهای ممکن است دربردارنده پریتولیت ، سریت ، اورتیت ، باستناسیت و لانتانیت باشند . متاسوماتیت های تیپ کنتاكت و شبیه به اسکارنهای ممکن است در همبای سنگهای Scrub oakes گرانیت آلکالن و پگماتیت های بازیک نیز رخ بدهنند . نمونه ای از این گونه در معدن Amerika است که در آن کانه منیتیت و هماتیت دربردارنده فلوروکربنات های عناصر نادر خاکی ،

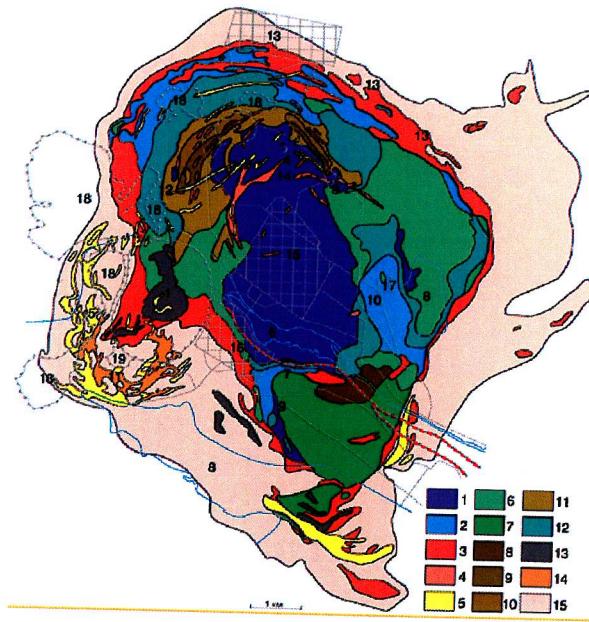
مونازیت ، زینوتیم و چفکینیت است . میزان مجموع $\text{TR}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ این کانسار از ۰/۲ تا ۵/۵ درصد با میانگین ۱/۵ درصد متغیر است .

۴-۴-۳- انباشته های کربناتیتی

بیشتر انباشته های این تیپ چند فازه اند که در آنها کربناتیتهای اولیه از نوع کلسیتی غنی از آپاتیت و پیروکلر ، با مقدار $\text{TR}_2\text{O}_3 / ۱ - ۰/۲$ درصد در کلسیت ، هستند که پس از آن بوسیله کربناتیتهای نوع آنکریت جانشین شده ، و عناصر نادر خاکی از کلسیت آزاد شده و کانی اصلی خود یعنی باستناسیت ، پاریزیت ، آنکیلیت و بندرت مونازیت بدون Th را می سازند . این کانیها در ارتباط نزدیک با فلوریت و گاهی استترونسیانیت ، باریت و سولفیدها هستند . میزان TR_2O_3 در این تیپ کربناتیتها به ۱ تا ۳ درصد و گاهی در محصولات هوازدگی آنها تا ۸ الی ۱۰ درصد افزایش می یابد . این انباشته ها بطور معمول از نوع عناصر گروه سریم هستند . در برخی موارد توده های آنکریتی دارای عناصر نادر خاکی در خارج از سنگهای اولترا بازیک آلکالن نیز گسترش دارند و در مناطق کششی توده و در مجاورت زون گسله ادامه می یابند . تصویر شماره (۸) یک مورد از نقشه زمین شناسی از محیط تشکیل کربناتیتها را نشان میدهد .

۴-۴-۴- انباشته های هیدروترمال پلوتوژنیک

سه نوع تشکیلات کانه دار در این تیپ از انباشته ها قابل تشخیص هستند که عبارتند از :
۱- کربنات - باریت - باستناسیت ۲- فلوریت - باستناسیت و کانه آهن ۳- عناصر نادر خاکی و عناصر پایه



Legend: 1-olivinite, 2-melilite-bearing rocks (turjaite, uncompahgrite), 3-melteigite, ijolite, 4-felspar-bearing ijolite, nepheline sienite, 5-carbonatite; 6-pyroxenite and nepheline-bearing pyroxenite replaced olivinite, 7-jacupirangite, 8-biotitite, 9-11-"Phlogopite complex" (phlogopite-diopside-forsterite rocks): 9-gigantic-grained (pegmatoid) rocks, 10-coarse-grained rocks, 11-fine-grained rocks, 12-monticellite-amphibole, monticellite-phlogopite, diopside-amphibole rocks replaced melilite-bearing rocks, 13-rocks of the "iron-ore complex" (phoskorite, nelsonite); 14-apatite-francolite ores; 15-fenite. Country rocks: gneisses, amphibolites

تصویر شماره (۸)-محیط زمین شناسی تشکیل کربناتیت در شبه جزیره کولا(منطقه معدنی (Kovdor

دارای مجموعه کانیهای زیر

Akermanite, Anatase, Andradite, Ankerite, Baddeleyite, Bonshtedtite, Calzirtite Catapleiite,
Clinochrysotile ,Clinohumite, Djerfisherite, Eudialyte, Goyazite Henrymeyerite,
Labuntsovite-Mn Magnesiokatophorite, Magnesiokatophorite, Melilite Quintinite, Richterite,
Schorlomite, Tin Vermiculite

الف- انباشته های کربنات - باریت - باستناسیت

مهمترین انباشته از این نوع، کانسار Mountain pass است که در سان برنادینو کالیفرنیا در آمریکا واقع است و بزرگترین کانسار شناخته شده است و در ارتباط با سنگهای آلکالن پتاسیک در خانواره، گابروئیدها (شونکینیت تا سینیت و گرانیت آلکالن) با دیرینه ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ میلیون سال است. توده معدنی دارای ابعاد ۲۳۰ در ۸۰۰ متر است و شامل کلسیت (گاهی دولومیت و سیدریت) روی هم نزدیک به ۶۰ درصد، باریت (۲۰ درصد)، باستناسیت (۱۵-۵ درصد)، سلسین و سیلیکاتها (کروسیدولیت، اورتیت، توریت) هستند. فلوریت، آپاتیت، گالن و مونازیت نیز همراه آنها وجود دارند.

ب- انباشته های فلوریت - باستناسیت و کانه آهن

مهمترین انباشته از این نوع کانسار Bayan OBO است که در مغولستان و در مجاورت پی سنگ کریستالین آرکئن و منطقه چین خورده هر سی نین واقع است. سنگ میزبان آن سنگ آهکهای دولومیتی شده پروتروزوئیک بالا، با دیرینه ۱۴۰۰ میلیون سال که در نزدیک آن سنگهای گرانیتی و گرانوسینیتی با دیرینه ۳۵۰ میلیون سال بروندzo دارند. توده کانسار بصورت عدسی با قطر حدود یک کیلومتر است و شامل منیتیت و هماتیت لایه بندی شده، رگچه ای و بندرت افshan و توده ای هستند. گاهی این مواد به مجموعه آمفیبول - فلوگوپیت - منیتیت و منیتیت - اژرین تبدیل می شوند. ماده معدنی فلوریت - باستناسیت - هماتیت غنی از عناصر کمیاب در کمر پائین F-P-Na- توده معدنی قرار گرفته است. از دیدگاه ژئوشیمیائی این کانسار با مقادیر بالای T,TRce, Sr,Ba,Fe مشخص است. مقدار باستناسیت در محدوده اقتصادی - کانسار آهن ۱۰-۱۴ درصد است.

توده های فلوریت - فلوگوپیت، بریتولیت و منیتیت - آپاتیت - بریتولیت در اثر متاسوماتیزم در کنتاكت گرانوسینیت ها رخداده است. در رابطه با منشاء این کانی سازیها اختلاف نظرهای زیادی

وجود دارد . برخی آن را تنها به فرآیند هیدروترمال نسبت می دهند و بعضی دیگر هر دو فرآیند متامورفیسم و هیدروترمال را دست اندکار می دانند . به باور گروه دوم کانه آهن در اثر متامورفیسم سنگهای رسوبی اولیه تشکیل شده اند و کانی سازی فلوریت - عناصر نادر بوسیله محلواهای هیدروترمال به آن وارد شده اند .

ج- انباشته های عناصر نادر خاکی و عناصر پایه

یک کانسارتیپیک از این نوع درون سنگهای دگرگونه گناییسی و اپیدوت - اکتینولیت شیست رخداده است که محدود به گسل های ژرف و همراه با بخش های شاخه شده و محل تقاطع گسل ها است .

در محل تقاطع گسل ها توده های پایپ شکل گرانوفیری به دیرینه هرسی نین و از گرانیت های ساب آلكالن نفوذ کرده اند . سنگهای این پایپ به شدت دگرسان شده هستند که بصورت آلبیتی شدن ، سریسیتی شدن ، سیلیسی شدن ، بیوتیتی شدن و کلریتی شدن است . این پایپ دارای ساخت منطقه ای متحدمالمرکز است . بخش پیرامونی شامل شیست های برشی شده است که به سمت درون به بیوتیت هور نفلس ، کوارتز- کلریت - سریسیت و کوارتزیت ثانویه ای که دارای قطعاتی از سنگهای کوارتزی مربوط به گرانوفیر اولیه است تبدیل می شود .

این تغییر در کانی شناسی به اختلاف در سنگهای مادر وابسته دانسته شده است . بیوتیت هورنفلس پس از فعالیت هیدروترمال از اکتینولیت شیست و کوارتزیت ثانویه از گرانوفیر بوجود آمده اند . کانی ها شامل ایتروسینکیسیت ، فلوسیریت ، ایتروفلوریت ، زینوکیم ، مونازیت ، مالاکون و توریت غنی از عناصر با فراوانی کم ، گالن ، پیریت و مقادیر کمتر مولیبدنیت هستند . با افزایش ژرفایش میزان عناصر پایه کاهش و عناصر کمیاب افزایش می یابد . با افزایش ژرفایش می یابد ، فلورکربناتها بوسیله فلوریدها جایگزین می شوند و به سمت ژرفایش فسفاتها و سیلیکاتها نیز افزایش می یابند .

۴-۴-۶- انباشته های پلاسربی

یکی از مهمترین منابع عناصر نادر در دنیا، پلاسرهای مونازیت، زینوتیم، فرگوسونیت، اوکسینیت، چورچیت و به ندرت پلاسرهای باستناسیت هستند. مونازیت رایج ترین کانی عناصر نادر است که در پلاسرهای ساحلی دیده می شود. کانیهای دیگری غیر از مونازیت نیز در پلاسرهای سیلابی-آبرفتی نیز دیده می شوند. مقادیر قابل توجهی از مونازیت بعنوان محصول جانبی از پلاسرهای زیرکن-ایلمنیت در استرالیا- هند، تایلند و آمریکا بهره برداری می شود.

۴-۷-۷- انباشته های رسوی

یک منبع خاص از عناصر نادر، تجمع استخوانهای فسفاته ماهیها در انباشته های رسوی منطقه کم ژرف اوریایی اپی کانتینتال کربونیفر بالائی پرمین زیرین و ترسیری است. این انباشته ها شامل رسوبات رسی-سیلتی با میان لایه های مارن و رسهای سیاه دارای قطعات تخریبی استخوانها و پیریت-ملنکویت (Fe_3S_4) هستند. بقایای ماهیها بصورت استخوانهای فسیل شده، دندان کوسه، باله و فلس ماهی افزون بر داشتن اورانیم، دارای $5-12\%$ P_2O_5 و $2-3\%$ TR_2O_3 درصد TR_{ce}/TR_y نزدیک به یک است.

۵-۴- ژئوشیمی و کانسارهای اسکاندیم

اسکاندیم نخستین بار بوسیله نیلسون در سال ۱۸۷۹ از اوکسینیت (euxenite) و گادولینیت بصورت اکسید جدا شده است. در سال ۱۹۳۷ نیز نخستین بار بصورت فلز خالص جدا شد. تا حال تنها دارای کاربردهای اندکی در صنایع بوده است. البته برخی از خواص آن نشان می دهد که در آینده دارای کاربردهای زیادی در صنعت خواهد بود. از نظر دانسیته شبیه به آلومینیم است اما نقطه ذوب آن به تقریب $2/5$ برابر آلومینیوم است $1541-1541$ درجه سانتی گراد برای

اسکاندیم و ۰.۶ درجه برای آلومینیم - و این باعث توجه خاص به آن در صنعت هوا - فضا شده است . اکسید آن در حافظه های کامپیوتر استفاده می شود و ایزوتوپ رادیو اکتیو آن (Sc 46) نیز به عنوان ردیاب در جریان سیالات کاربرد دارد .

اسکاندیم یک عنصر لیتوفیل است از دیدگاه رفتار ژئوشیمیائی شبیه به عناصر نادر گروه ایتریم TR_{3+y}، به مقدار کمتر شبیه به Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zr^{4+} است از این روی، در هنگام تشکیل کانیها، تمایل به پراکنده شدن دارد . این عنصر در کانیهای تیره (پیروکسن، آمفیبول و بیوتیت) بصورت ایزومورف جانشین Mg^{2+} , Fe^{2+} می شود و هنگامتی که عناصر نادر به ویژه گروه ایتریم حضور داشته باشند بوسیله آنها تسخیر می شود . بیشترین تمرکز اسکاندیم در گرانیتی، بویژه در مناطقی که درون سنگهای بازیک گسترده باشند، خواهد بود . اسکاندیم به شکل کمپاکس به آسانی حمل می شود و ظرفیت کوچ آنها حتی از عناصر REE نیز بیشتر است . در شرایط سطحی از بیشتر کانیها آزاد می شود و در مجموعه هیدرولیز شده بویژه همراه با آلومینیم در بوکسیت و ترکیبات گوناگون فسفاته همراه با عناصر REE متمرکز می شود .

دو کانی نادر تورتوئیتیت (Thortveitite) با فرمول $Sc_2(Si_2O_7)$ و ۵۲ درصد Sc_2O_3 و استررتیت (Sterrettite) یا کولبکیت با فرمول $Sc(PO_4).2H_2O$ و ۳۹ درصد Sc_2O_3 بوسیله اسکاندیم تشکیل می شوند . کانیهای دیگری مثل بازیت که شبیه به بریل است نیز دارای مقداری اسکاندیم اسنت . کانیهای گادولینیت، اوکسینیت، خلوپینیت، اورتیت و داویدیت { $(Ce,La)(Y,U)(Ti,Fe)_2O_{38}$ } نیز ممکن است



اوکسینیت



چورچیت



Kolbeckite



Thor-tvæltite



داویدیت



بازیت

تصویر شماره (۹)- تصاویری از کانیهای دارای عناصر نادرخاکی و اسکاندیم

دارای ۱-۲ درصد اسکاندیم باشند ضمن آنکه کانیهای زینوتیم ، ولفرامیت ، زیرکن ، کاسیتریت ، برانریت ، بریل و موسکویت آهن دار نیز ممکن است کمتر از ۱٪ درصد اسکاندیم داشته باشند .

مهمترین منبع اسکاندیم بعنوان محصول جنبی از کنسانتره فراوری کانیهای ولفرامیت ، کاسیتریت و کانیهای REE (اوکسینیت ، زینوتیم) و به مقدار کمتر از کانیهای اورانیم (داویدیت و برانریت) و بقایای استخوانی فسفاته شده است . مقدار Sc_2O_3 در فسفریتها ممکن است بیش از ۰٪ درصد باشد . اسکاندیم در خاکستر ذغالسنگ نیز تجمع می یابد . اسکاندیم ممکن است از فراوری کنسانتره زیرکن و با تیتانومنیتیت موجود در باطله صنعت آلومینیم و یا خاکستر ذغال بدست آید . در صورتیکه کنسانتره ولفرامیت دارای بیش از ۰٪ درصد Sc ، کنسانتره کاستیریت دارای بیش از ۱٪ درصد Sc و کمتر از ۳٪ درصد Zr باشند از دیدگاه اقتصادی برای استخراج اسکاندیم مفیدند .

۵- عناصر پراکنده که در کانه های سولفیدی متمرکز می شوند

این عناصر شامل ژرمانیم (Ge) ، گالیم (Ga) ، رنیم (Re) ، تالیم (Tl) ، کادمیم (Cd) ، ایندیم (In) ، سلنیم (Se) و تلوریم (Te) هستند که بطور عمده بصورت افسان در کانیهای سولفیدی بصورت ایزومورف جانشین عناصر دیگر می شوند .

۶- انباستگی های ژرمانیم

این عنصر در سال ۱۸۸۶ بوسیله شیمیست آلمانی (وینکلر) در کانی Ag_8GeS_6 (argyrodite) کشف شد . ژرمانیم بعنوان یک عنصر نیمه هادی در رادیو الکترونیک کاربرد زیادی است خمن اینکه در تولید عدسی های مادون قرمز نیز استفاده می شود .

۱-۱-۵ ژئوشیمی و کانیهای ژرمانیم

ژرمانیم دارای پنج ایزوتوپ پایدار است که مهمترین آن $Ge\ 74$ است . میزان فراوانی آن در پوسته (کلارک) $10^{-4} \times 1/4$ درصد و ضریب تمرکز آن ۱۵۰ است . ژرمانیم در هر چهار ظرفیت خود یک آنالوگ ژئوشیمیائی کامل با Si^{4+} است از این روی، در حضور Si^{4+} این فلز همیشه در درون سیلیکاتها پراکنده می شود . مقدار کمی از ژرمانیم در محصولات پس ماگمایی همراه با ماگماهای گرانیتی (در پگماتیت‌ها و گرایزن) بویژه در مواردی که فلوئور فراوان باشند تجمع می یابد .

توپاز، میکاهای لیتیم دار، اسپدومن، تورمالین و کانیهای دیگر دارای مقادیر بالائی از ژرمانیم (تا 10% درصد Ge) هستند . در محیط احیائی ژرمانیم بصورت دو ظرفیتی عمل کرده و تمایل خاصی به Zn^{2+} ، Fe^{2+} پیدا می کند و در کانیهای آهن دار، پیریت، کالکوپیریت، بورنیت و منیتیت، و یا در اسفالریت و وورتزیت پراکنده می شود . مهمترین سیمای ژئوشیمیائی ژرمانیم سرشت سه شکلی آن (triform) است . این عنصر بصورت لیتوفیل است و همواره در محیط اکسیدان پراکنده می شود . بصورت سیدروفیل و کالکوفیل در محیط احیاء عمل می نماید .

ژرمانیم تنها در مواردی که آنالوگ پتروژنیکی آن -یعنی سیلیس - حضور نداشته باشد متمرکز می شود . به همین دلیل ژرمانیم بطور معمول در انباشته های اندوزنیک که قادر سیلیکاتها و دارای سنگهای کربناته عاری از آهن، دیده می شود . کانیهای غنی از ژرمانیم در کانه های سولفیدی موجود در سنگ آهکها، اسفالریت و کالکوپیریت، دیده می شوند . در کالکوپیریت، ژرمانیم جانشین Fe^{2+} می شود و کانی ژرمانیت ($Cu_{26}Fe_4Ge4S_{32}$) و یارنیریت ($Cu_{6.5}Zn$) تشكیل می شود . این کانیها دارای ۵ تا 10 درصد Ge هستند .

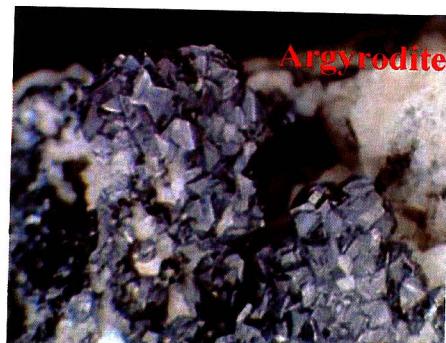
در شرایط سطحی ژرمانات‌های آلکالن که به آسانی قابل حل هستند تشکیل می شوند و در زون اکسیدان به شکل ژرمانات آهن $-FeGe(OH)_6$ -Stottite) و یا کمپلکس ژرمانات - سولفات

انباشه می شود، ژرمانیم دارای (Itoite, Fleischerite- $Pb_3Ge(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$)

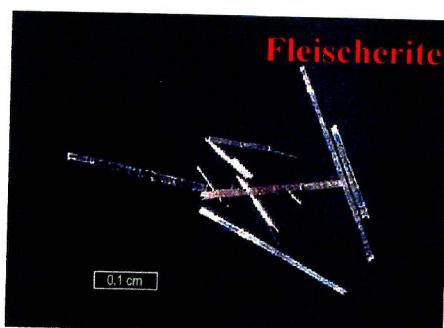
ظرفیت جذب زیادی است و تمایل زیادی به تشکیل ترکیبات ارگانیک ژرمانیم دارد. در گامه تشکیل تورب به راحتی جذب می شود و در ذغالسنگ ها تجمع می یابد.



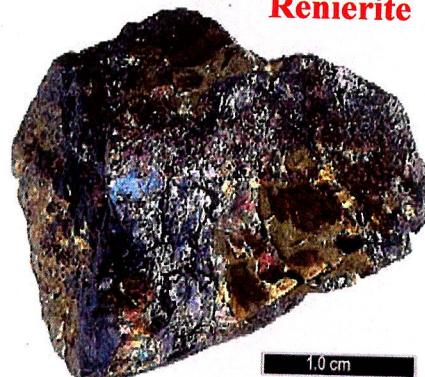
ژرمانیت



آرژیرودیت
Renierite



فایشریت



رنیریت

تصویر شماره (۱۰)- کانیهای گوناگون دارای ژرمانیم

سال	۱۹۵۷	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰	۲۰۰۲
میزان تولید جهانی (تن)	۴۰/۸	۴۵/۳	۸۴/۴	۱۱۶	۷۶	۴۵	۷۰	۵۰
قیمت واحد (هزار دلار در تن)	۴۴۵	۳۰۰	۲۸۰	۶۵۳	۱,۰۶۰	۱,۳۸۰	۱,۲۵۰	۶۲۰

جدول شماره (۱۱) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی ژرمانیم در قرن بیستم

اطلاعات از سایت اینترنتی USGS

۲-۱-۵- انواع کانسارهای ژرمانیم

انباسته های اقتصادی ژرمانیم به دو شکل هیدروترمال و رسوبی دیده می شوند.

الف) - انباسته های هیدروترمال ژرمانیم

مهمترین فاکتورهایی که توزیع و تمرکز ژرمانیم در انباسته های سولفیدی هیدروترمال را کنترل می کند عبارتند از :

a: افزون بر کانیهای ویژه ژرمانیت - ژرمانیت ، رنریت ، آرژیرودیت -، مهمترین کانی که

ژرمانیم در آن مرکز می شود اسفالریت است که می تواند تا 550 PPm افزایش یابد .

b: ژرمانیم در انواع اسفالریت های مراحل تاخیری و درجه حرارت پائین ، کلیوفان قرمز و

نارنجی و در انواع کلوفرم آن تجمع می یابد .

c: اسفالریت هایی که در شکلهای کربناته تشکیل می شوند بطور معمول غنی از ژرمانیم هستند .

d: در انباسته های داری مجموعه کانیهای مس - ارسنیک ژرمانیم دارای تمرکز بالا است .

e: همراه ژرمانیم بطور معمول گالیم نیز دارای تمرکز بالا است .

مهمترین کانسارهایی که ژرمانیم در آنها مرکز می شود عبارتند از : مجموعه تشکیلات

هیدروترمال پلوتوژنیک با کانه های ژرمانیت - رنریت همراه با گالن ، اسفالریت ، کالکوپیریت مثل

Tsumeb در نامیبیا و Kipushi در زئیر ، انباسته های هیدروترمال ولکانوژنیک از مجموعه

کاستیریت - آرژانتین در استوکهای کوارتز پورفیری مثل Potosi در بولینوی ، کانسارهای

استراتی فورم گالن و اسفالریت در سنگهای کربناته مثل میسوری و کانسارهای ماسیوسولفاید مس و روی .

ب) - انباشته های رسوبی ژرمانیم

انباشته های رسوبی که داری ژرمانیم هستند شامل لایه های ذغالسنگ و آهن رسوبی هستند .

a: لایه های ذغالسنگ دربردارنده ژرمانیم

ژرمانیم بعنوان محصول جانبی می تواند در فرایند تولید که از ذغالسنگ بدست آید ضمن انکه از خاکستر ذغالسنگ نیز ژرمانیم قابل استحصال است . خاکستر حاصل از ذغالسنگ قهوه ای گاهی تا ۰/۵ کیلوگرم در تن Ge می تواند داشته باشد . فاکتورهایی که در تمرکز و یا پراکندگی ژرمانیم در لایه های ذغالسنگ موثر هستند عبارتند از : ۱- ورود Ge بوسیله آبهای جاری از منشاء سنگهای غنی از ژرمانیم - سنگهای رسوبی ، ولکانوژنیک ، کوارتزیت های آهن دار و کانه های سولفیدی - به درون توربزار (Peat Bog) . بخشی از این تمرکز در مرحله دیاژنز انجام می پذیرد ۲- ذغالسنگ هایی که در محیطهای زمین شناسی متفاوت تشکیل می شوند دارای مقدار ژرمانیم متفاوتی هستند : بیشترین مقدار ژرمانیم در انباشته های ذغالسنگی که در حوضه های میانکوهی نواحی متحرک جوان تشکیل می شوند دیده می شوند ۳- انباشته های ذغالسنگی با منشاء سیلابی (Fluvial) دارای میانگین ژرمانیم ده برابر لایه های ذغالسنگی دریاچه ای هستند و بیشترین تمرکز در محیط دلتائی رودخانه ای وجود دارد ۴- چگونگی پخش ژرمانیم در حوضه ذغالسنگی بصورت نامتقارن است ۵- در هر لایه ذغالسنگی بیشترین تمرکز در بالاترین و پائین ترین بخش آن صورت می گیرد ۶- بیشترین تمرکز Ge در ذغالسنگهای ژله ای غنی از ویترین انجام می پذیرد که دارای مقادیر بالائی از اسید هومیک و هومات است ۷- آبهای توربزارها در برخی موارد دارای مقادیر بالائی از Ge هستند .

b- سنگ آهن های رسوبی دربردارنده ژرمانیم

ژرمانیم در انباسته های با منشاء رسوبی - ولکانیک و کوارتزیت های آهن دار متامورف حاصل از سازندهای رسوبی - ولکانیکی دارای تمرکز بالائی است . در روند فرایند گداز ، ژرمانیم به درون سرباره وارد می شود که پس از آن قابل استخراج است . مکانیسم پراکندگی و تمرکز ژرمانیم در سنگ آهن به صورت زیر است .

۱- کانه های آهن غنی از ژرمانیم در طی ولکانیسم های فعال زیر دریائی تشکیل شده اند و در زمانهای گوناگون حضور دارند . این فعالیت ولکانیک ژرمانیم را به درون آب دریا وارد می کند و سپس انعقاد سوسپانسیونهای کربنات و هیدروکسیدهای آهن باعث جذب این ژرمانیم می شود و منشاء ژرمانیم دریائی ممکن است حاصل از فعالیت های ولکانیک خشکی و شسته شدن بوسیله آبهای سطحی باشد . تمرکز ژرمانیم بطور معمول همراه با فعالیتهای ولکانیک اسیدی است .

۲- بیشترین تمرکز ژرمانیم در انباسته هایی از آهن در رسوبات ولکانوژنیک بصورت سنگهای سیلیسی کربنات آهن دار که در انها کانه های منیتیت و هماتیت همراه با ژاسپ بصورت چینه بندی قرار دارند دیده می شود . بیشترین غنی شدگی ژرمانیم به رخساره منیتیت - سیدریت مربوط به محیط احیایی و در کانیهای دارای آهن Fe^{2+} (سیدریت و کلریت) محدود می شود . هنگامی که در اثر فرایند دگرگونی سیدریت به منیتیت تبدیل شود میزان Ge افزایش می یابد .

۳- منیتیت مهمترین حامل ژرمانیم است (PPm ۵۰-۶۰) و هنگام مارتیتی شدن میزان ژرمانیم کاهش می یابد (PPm ۲۰) . کانیهای آهن دار دیگر - کلریت ، آمفیبول و

هماتیت - دارای مقادیر کمتری از ژرمانیم هستند . هر گونه فرایند اکسیداسیون باعث

کاهش ژرمانیم می شود .

۴- تجمع ژرمانیم در سازندهای آهن دار با شرایط محیطی احیاء که در پروتوفلزیک آغازین بیشتر حاکم بوده است سازگار است . بیشترین تمرکز Ge در نزدیک فعالیتهای آتشفسانی زیر دریائی دیده می شود . آلتراسیون آلکالن باعث زدوده شدن از Ge منیتیت و تجمع آن در آمفیبول و پیروکسن آلکالن می شود . در فرایند هوازدگی نیز Ge از منیتیت آزاد گشته و بخشی از آن در محصولات اکسیداسیون باقی می ماند .

۲-۵- کانسارهای رنیم

Renium با عدد اتمی ۷۵، در سال ۱۹۲۵ توسط ژئوشیمیست های آلمانی Ida and walter Noddack در درون کلمبیت و گادولینیت کشف شد . آنها در سال ۱۹۲۸ اظهار داشتند که رنیم دارای بیشترین تمرکز در مولیبدنیت است و رنیم آنالوگ مولیبدنیم است . رنیم دارای نقطه ذوب بالا (۳۱۸۰ درجه سانتی گراد) ، سختی و پایداری بالا و مدول الاستیسیته بالا است و به آسانی با Nb,Ta,W,V,Co, Os,Pt,Mo آلیاژ می دهد و در بسیاری موارد شبیه به پلاتین است .

رنیم عنوان یک عنصر آلیاژی در فلزات پایدار در دماهای بالا استفاده می شود و در پالایش نفت عنوان کاتالیزور دارای کاربرد انحصاری است . رنیم از باطله حاصل از فراوری مولیبدنیت ، مس و مولیبدنیت و کنسانتره مس تولید می شود .

رنیم در طبیعت دارای دو ایزوتوپ ^{185}Re ، ^{187}Re است که دومین آن رادیواکتیو است . (با نیمه عمر $10^{11} - 10^{10}$ و به ^{187}OS تبدیل می شود . میزان کلارک رنیم 7×10^{-8} درصد و ضریب تمرکز آن ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ است . رنیم یک عنصر کالکوفیل است و همراه

مولیبدنیم دیده می شود . کانی مستقلی را نمی تواند تشکیل دهد میزان رنیم در مولیبدنیت های مربوط به مراحل پایانی و دماهای پائین بیشتر است . رنیم دارای گرایش ژئوشیمیائی ویژه به مس است و در برخی موارد باعث تشکیل کانی dzhezkazganite با فرمول $CuReS_4$ می شود که دارای حدود ۵۵ درصد Re است .

افزون بر مولیبدنیت (تا ۱۱۴ PPm)، رنیم ممکن است در کانیهای کالکوپیریت (تا ۰/۶ PPm)، پیریت (تا ۰/۳ PPm) نیز دیده شود . در کانه های پنتلاندیت - کالکوپیریت - پیروتیت ، رنیم همراه با اوسمیوم و ایریدیوم در درون پیروتیت مرکز می شود . در کانسارهای ما سیوسولفید مس - رنیم در پیریت و کالکوپیریت مرکز می شود . بیشترین مرکز رنیم در کانسارهای مس - مولیبدن اتفاق می افتد . در این کانسارها رابطه مستقیمی بین مقدار رنیم و سلنیم وجود دارد . رنیم دارای ظرفیت مهاجرت بالائی بوده و در محیط اکسیدان به راحتی حل و حمل می شود و در انباشه های فانروزوئیک دارای مرکز بیشتری است . در محیط اکسیدان رنیم بصورت آنیون (ReO_4^-) حمل شده و در محیط احیاء همراه با مس ، سرب و روی و در مجاورت H_2S ته نشین می شود .

از این روی، رنیم یک عنصر پراکنده شده است که بطور عمدۀ در انباشه های هیدروترمال با منشاء عمقی و ماسه سنگها و شیلهای مس دار بصورت محصول جنبی استخراج می شود

سال	۱۹۶۴	۱۹۷۳	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)	۶/۵۳	۹/۵	۳۳/۶	۲۸/۲	۴۳	
قیمت واحد (هزاردلار در تن)	۱,۰۱۰	۲,۱۱۰	۳,۴۲۰	۱,۱۳۰	۷۰۰	۹۲۲

جدول شماره (۱۲) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی رنیم در قرن بیست
اطلاعات از سایت /یترنیتی USGS

۳-۲- انباشته های تالیم

تالیم بوسیله روش اسپکتروسکوپی در سال ۱۸۶۱ توسط دانشمند انگلیسی W.Crookes کشف شد. از دیدگاه خواص فیزیکی شبیه به سرب است و در نیمه هادیها، سلولهای نوری همچنین در دستگاه تشخیص دهنده تشعشهای مادون قرمز، لامپهای فلورسانس، آلیاژهای پایدار در برابر سایش، در مایعات سنگین و ایمرسیون کاربرد دارد. این عنصر و ترکیبات آن به شدت سمی اند و با وجود موارد مصرف زیاد دارای تقاضای کم هستند. این فلز بیشتر از فراوری کانه های سولفیدی متعلق به انباشته های هیدروترمال و ماسیوسولفید بصورت جانبی بدست می آید.

دو ایزوتوپ پایدار تالیم در طبیعت وجود دارد که عبارتند از Tl^{203} (درصد ۲۹/۵) و Tl^{205} (درصد ۷۰/۵) میزان کلارک آن در پوسته $^{+4} -^{+10}$ درصد و ضریب تمرکز آن ۱۰۰۰ است. مهمترین ویژگی ژئوشیمیائی عملکرد آن در فرایندهای طبیعی است که بصورت یک فلز یک ظرفیتی و شعاع یونی شبیه به Rb^+ و Pb^+ و K^+ است. از این روی، می تواند در کانیهای گوناگون توزیع شود. این عنصر هم بصورت لیتوفیل و هم بصورت کالکوفیل عمل می کند. همانند Rb در مراحل پایانی پگماتیت زائی و در گرایزن در درون لیپدولیت (تا ۵۰۰ PPm) متمرکز می شود. از این روی، به عنوان محصول جنبی همراه روبیدیم و سزیم استحصال می شود. تالیم در درون کانیهای سیلیکاته - سریسیت، کلریت - و کانیهای سولفیدی - گالن، اسفالریت، پیریت، مارکاسیت، و مقادیر کمتری در کالکوپیریت - پراکنده می شود. اندازه میانگین Tl در کانه ها را نمی توان بعنوان معیاری برای ارزیابی اقتصادی آنها استفاده کرد. سیلیکاتهایی که در انباشته های سولفیدی وجود دارند نسبت به خود کانیهای سولفیدی غنی شدگی بیشتری از Tl را نشان می دهند. از این روی، بیشترین تمرکز تالیم در سولفیدها هنگامی دیده می شود که این توده سولفیدی قادر سریسیت باشد. این حالت بویژه در انباشته های سولفیدی موجود در سنگهای کربناته

روی می دهد . تالیم دارای گرایش ویژه به ارسنیک و تا اندازه ای آنتیموان است . از این روی، در انباشته هائی که دارای مقادیر بالائی از این عناصر هستند غنی شدگی نشان می دهد . هفت کانی ویژه تالیم در شرایط نزدیک به سطح و در فشار بخشی H_2S پایین و مقادیر بالای As, Sb تشکیل می شوند که مهمترین آنها در کانسارهای رئالگار دیده می شوند که عبارتند از لوراندیت ($TlASS_2$) (تصویر شماره ۱۱) ، وربایت (VRBAITE) ، (TlAsS₂SbS₅) ، هاچینسونیت (Pb TlAs₅S₉) . کانسارهای دارای کانیهای تالیم، بطور معمول از دیدگاه اندازه کوچک هستند .

سال	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)				۱۳	۱۵	۱۵	۱۵
قیمت واحد دلار در تن	۲۷,۶۰۰	۱۶,۵۰۰	۱۶,۵۰۰	۱۶,۵۰۰	۵۸۴,۰۰۰	۱,۱۰۰,۰۰۰	۱,۲۹۵,۰۰۰

جدول شماره (۱۳) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی تالیم در قرن بیستم
اطلاعات از سایت اینترنتی USGS



تصویر شماره (۱۱)- لوراندیت، مهمترین کانی تالیم

۴-۵- انباشته های گالیم

گالیم Ga یک عنصر آنالوگ با آلومینیم است و در سال ۱۸۷۱ بوسیله مندلیف موقعیت آن پیش بینی گردید و بعنوان eka-aluminium نامیده شد. در سال ۱۸۷۵ توسط P. lecoq در کانی اسفالریت از طریق اسپکتروسکوپی شناسائی گردید و کاربرد آن تاکنون محدود بوده است. در آلیاژهای با نقطه ذوب پائین، ابزارهای با محدودیت حرارتی، تیوبهای خلاء (همراه با کادمیم) و در آینه های ویژه با قدرت انعکاس بالا استفاده می شود.

در دهه ۱۹۷۰ توجه زیادی به کاربرد ارسنیدها و فسفیدهای گالیم در نمایشگرهای کامپیوتر در ابزارهای دورسنجی و تکنولوژی لیزر شده است. نزدیک به ۹۰ درصد از گالیم دنیا بعنوان محصولات جانبی از بوکسیت و نزدیک به ده درصد از بقایای تولید روی بدست می آید.

آنالوگ پتروژنیکی گالیم، آلومینیم است و هر جائیکه آلومینیوم حضور داشته باشد، گالیم پراکنده شده و تا اندازه ای در محصولات باقی مانده و پایانی ماگماهای اسیدی و بویژه آکالن مرکز می شود. گالیم افزون بر سرشت لیتوفیل خود در محیط سولفیدی هیدروترمال بصورت کالکوفیل عمل می نماید و وارد ترکیبات آلومینوسیلیکاتی همچون سریسیت، کلریت، تورمالین و کانیهای سولفیدی اسفالریت، وورتزیت و کالکوپیریت می شود. تشابه کاملی در این باره میان گالیم و ژرمانیم دیده می شود و بیشترین مرکز گالیم در انباشته هایی از این عنصر دیده می شود که دارای کانه های ژرمانیم نیز هست. در این

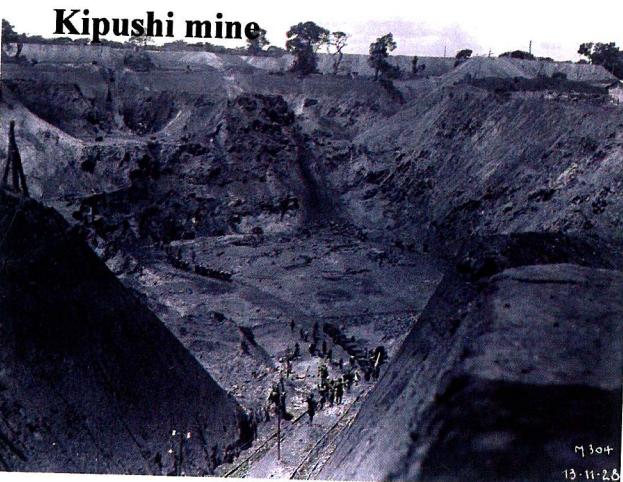
شرایط تنها کانی مستقل گالیم یعنی گالیت (CuGaS_2) (تصویر شماره ۱۲) تشکیل می‌شود. مثالهای در این رابطه Tsumeb در نامیبا و Kipushi - تصویر شماره ۱۳ در زئیر هستند. تمرکز گالیم بیشتر در موادی روی می‌دهد که فرایند پراکنده شدن آن در کانیهای آلومینیم سیلیکاته رخ ندهد و این بطور عمدہ در کانیهای سولفیدی همراه با سنگهای کربناته است. اسفالریت های مربوط به توده های ماسیوسولفید سرب و روی، کانسارهای قلع با تشکیلات سولفیدی - کاسیتیریت نیز ممکن است دارای مقادیر قابل توجه از گالیم باشند. در شرایط اگزوژنیک این عنصر بصورت آنالوگ کامل و همراه با آلومینیم است و وارد ترکیبات بوکسیت می‌شود.

سال	۱۹۷۳	۱۹۷۵	۱۹۸۰	۱۹۸۵	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)	۱۶	۱۱	۱۷/۶	۳۶/۱	۳۷	۶۱/۵	۹۰
قیمت واحد هزار دلار در تن	۷۵۰	۷۷۵	۶۳۰	۴۷۵	۴۷۵	۳۹۰	۶۴۰

جدول شماره (۱۴) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی گالیم در قرن بیستم
اطلاعات از سایت اینترنتی USGS



تصویر شماره (۱۲) - تصویری از کانی گالیت



تصویر شماره (۱۲)-نمایی از منطقه معدنی Kipushi

۵-۵- انباشته های کادمیم

عنصر کادمیم در سال ۱۸۱۷ توسط F. Stromeyer آلمانی در کانه روی کشف شد . بدلیل آنکه این عنصر در هوا اکسید نمی شود ، مهمترین کاربرد آن در پوشش (electroplating) فراورده های فلزی است . آلیاژ های کادمیم (Cd) و مس برای ساخت سیستم های ذخیره برق استفاده می شوند . انواع گوناگون اجزاء اتمبیل ها ، هوایپیماها و ابزار رادیوئی از این آلیاژ استفاده می کنند . این عنصر همچنین در ساخت انواع باتریهای نیکل - کادمیم و نقره - کادمیوم استفاده می شود . این عنصر دارای استفاده ویژه در راکتورهای هسته ای نیز هست . همه کادمیوم موجود در بازار ، بعنوان محصول جانبی از باطله های حاصل از کانه های سولفیدی روی - سرب و مس بدست می آید . کادمیوم دارای ۸ ایزوتوپ پایدار ۱۱۶،۱۱۴،۱۱۳،۱۱۲،۱۱۱،۱۱۰،۱۰۸،۱۰۶ است که فراوانترین آن کادمیوم ۱۱۴ است . میزان فراوانی آن در پوسته $^{10} \text{~Drصد}$ است .

کادمیم آنالوگ روی است و بگونه ای بطور کامل کالکوفیل عمل می کند . در شرایط اندوژنیک همواره همراه با روی است و در اسفالریت متمرکز می شود . نوعی از اسفالریت غنی از کادمیم بنام Przibramite معروف است .

مهمترین اصول منظم تمرکز کادمیم به صورت زیر است : ۱- انباشته هایی که در دمای متوسط در سنگهای کربناته تشکیل می شوند نسبت به آنهایی که همراه سنگهای سیلیکاته تشکیل می شوند دارای کادمیم بیشتری هستند . ۲- کادمیوم در انباشته های هیدروترمال ولکانوژنیک نزدیک سطح زمین در نواحی که فعالیت ولکانیکی شدید و غنی از سولفوسالتس ها ، نقره و گاهی طلا وجود دارای تمرکز بالا است . ۳- بیشترین فراوانی کادمیوم در انباشته های فانروزوئیک ، بویژه آنهاییکه در نواحی با فعالیت ولکانیکی جوان هستند دیده می شوند . ۴- تمرکز کادمیوم بوسیله فعالیت یون Cl^- در محلول کانی ساز کاهش می یابد زیرا کادمیوم و کلر تشکیل کمپلکس پایداری را می دهد و مانع از وارد شدن کادمیوم به ترکیب اسفالریت می شود . در نواحی سطحی مسیر مهاجرت Zn و Cd به سرعت از هم جدا می شود . Zn تشکیل سولفاتهای محلول را می دهد و از زون اکسیده زدوده می شود و کادمیوم تشکیل کانیهای اصلی خود یعنی گرینوکیت (CdS) ، اوتاویت (CdCo_3) (تصویر شماره ۱۴) ، کادموسلنیت (CdSe) را می دهد . این کانیها قادر ارزش اقتصادی هستند .



اوتاویت



گرینوکیت

تصویر شماره (۱۴)- تصاویری از کانی های کادمیم دار

سال	۱۹۰۰	۱۹۱۰	۱۹۲۰	۱۹۳۰	۱۹۴۰	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)	۱۴	۴۳	۸۱	۲,۴۸۰	۵,۲۲۰	۶,۰۱۰	۱۱,۱۰۰	۱۶,۵۰۰	۱۸,۲۰۰	۲۰,۲۰۰	۲۰,۱۰۰	۲۰,۱۰۰
قیمت واحد دلار در تن	۱,۴۳۰	۱,۲۱۰	۲,۵۸۰	۱,۳۲۰	۱,۸۱۰	۴,۷۸۰	۳,۳۵۰	۷,۸۷۰	۶,۲۶۰	۷,۴۵۰	۴,۰۶۰	۲۵۳

جدول شماره (۱۵) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی کادمیم در قرن بیستم

اطلاعات از سایت اینترنتی *USGS*

۵-۶- انباشتہ های ایندیم

ایندیم (In) در سال ۱۸۶۳ توسط شیمیستهای آلمانی T.Richter و F.Reich کشف شد . آغاز کاربرد آن در صنعت از سال ۱۹۳۰ بوده است که برای تهیه آلیاژهای مخصوص با نقره ، سرب ، مس ، کادمیم و قلع همچنین آلیاژهای با نقطه ذوب پائین - با گالیم - بکار رفته است . در سالهای گذشته استفاده آنها در صنایع الکترونیک بعنوان نیمه هادی گسترش یافته است . ترکیبات In با Sb بعنوان نیمه هادی عمل می کند که قادر است بصورت هادی نور (Photoconductor) در thermoelement بخش مادون قرمز طیف نوری عمل نماید و ترکیبات آن با As و P بعنوان استفاده می شود .

ایندیم بعنوان محصول جانبی از فراوری کانه های سرب - روی ، مس - سرب - روی و قلع - سرب - روی استخراج می شود . ایندیم دارای دو ایزوتوپ پایدار 115 و 113 است که ایزوتوپ اصلی آن 115 است . میزان فراوانی آن در پوسته $^{10} \times 1/4$ درصد و ضریب مرکز آن ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ است . ایندیم نیز همانند کادمیم یک عنصر کالکوفیل پراکنده (dispersed) است . از دیدگاه ژئوشیمیائی دارای ارتباط تنگاتنگی با روی است اما بر عکس کادمیم تا اندازه ای خواص سیدروفیل نیز نشان می دهد و دارای تمایلات ژئوشیمیائی واضحی با قلع است . مهمترین کانی

میزان ایندیم ، اسفالریت و کانیهای با شبکه ساختمانی شبیه به اسفالریت - کالکوپیریت و استانیت - و کاسیتریت هستند .

مقدار ایندیم در اسفالریت وابسه به میزان حضور آهن در آن است . اسفالریت های آهن داری که در درجه حرارت متوسط تشکیل شده اند دارای بیشترین مقدار In هستند ، با کاهش دما و کاهش مقدار آهن ، مقدار ایندیم نیز کاهش می یابد . انباشته هائی که در سنگهای سیلیکاته قرار داشته باشند نسبت به آنهایی که در سنگ آهکها قرار دارند دارای ایندیم بیشتری هستند . همچنین مقدار ایندیم بصورت مستقیم در ارتباط با مقدار قلع در انباشته های سولفیدی است . بیشتری مقدار ایندیم در انباشته های سولفید - کاستیریت و کاسیتریت - سیلیکات - سولفید دیده می شود . بیشترین مقدار ایندیم در انباشته های نزدیک سطحی که در سنگهای ولکانیک اسیدی تشکیل می شوند و دارای قلع چوبی (Wood tin) هستند دیده می شود .

Wood tin : یک گونه نودولار و شعاعی به رنگ قهوه ای از کاسیتریت است که ساخت هم مرکز و فیبرهای شعاعی و سیمائي شبیه به چوب دارد . کاسیتریت های کلوفرم در این کانسارها گاهی تا ۱/۳۵ درصد ایندیم دارد . ایندیم دارای چند کانی مستقل است که بطور عموم همراه با شبکه کانیهای دیگر یافت می شوند و عبارتند از :

Indite : با فرمول FeIn_2S_4 (دارای ۵۹/۳ درصد ایندیم)
Roquesite : با فرمول CuInS_2 (دارای ۴۷/۴ درصد ایندیم) (تصویر شماره ۱۵)
Jalindite : با فرمول In(OH)_3 که محصول آتراسیون ایندینیت است .



تصویر شماره (۱۵)- تصویری از کانی روکوئیسیت

سال	۱۹۴۰	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۲	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰	۲۰۰۲
میزان تولید جهانی (تن)	-	-	-	۶۸/۴	۴۹/۸	۱۱۸	۲۲۹	۳۰۵	۳۳۵
قیمت واحد هزار دلار در تن	۷۳۹	۷۲,۳	۷۲,۳	۸۰,۴	۵۴۷	۲۳۰	۳۸۸	۱۸۸	۹۷

جدول شماره (۱۶) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی ایندیم در قرن بیستم

اطلاعات از سایت اینترنتی *USGS*

۷-۵- انباسته های سلنیم و تلوریم

سلنیم و تلوریم از دیدگاه هژئوشیمیائی همسان یکدیگرند. تلوریم در سال ۱۷۸۲ بوسیله یک بازرگان Muller Von Reichenstein هنگامی که در حال آزمایش بر روى یک معدن اتریشی بنام Klaproth تایید و بنام تلوریم نامیده کانسنگ طلا بود کشف شد. این کشف در سال ۱۷۸۹ بوسیله J.Berzelius کشف شد. تا سال ۱۹۴۰ کاربرد شد. سلنیم نزدیک به ۱۹ سال پس از آن بوسیله استاد انجمنی فتوالکتریک، ابزار اندازه گیری، تلویزیون و سیستمهای نشانگر کاربرد دارد.

تلوریم در مهندسی رادیو، دیکتکتورها، در ترموموکوپ، خنک کننده های نیمه هادی و ترمووالمنت ها استفاده می شود. سلنیم و تلوریم در متالورژی نیز برای ساختن آلیاژهای از فولاد و فلزات پایه استفاده می شوند. سلنیم دارای ۶ ایزوتوپ پایدار با جرم اتمی ۷۴ و ۷۶، ۷۷، ۷۸، ۷۹، ۸۰ و ۸۲ است. تلوریم نیز دارای ۸ ایزوتوپ پایدار با جرم اتمی ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۲۲، ۱۲۳، ۱۲۴، ۱۲۵، ۱۲۶ و ۱۳۰ است. میزان کلارک سلنیم $10^{-4} \times 0.05$ درصد و برای تلوریم $10^{-4} \times 0.001$ درصد است. هم سلنیم و هم تلوریم عناصر کالکوفیل هستند. آنالوگ اصلی ژئوشیمیائی هر دو آنها S^{2-} است.

بدلیل نسبت بسیار بزرگ S^{2-}/Se^{2-} ، سلنیم بطور معمول در درون سولفیدها پراکنده می شود و تشکیل کانیهای مستقل سلنیم فقط در شرایطی امکان پذیر می شود که پتانسیل گوگرد پائین باشد. این حالت در انباسته های ارسنید و طلا و رگه های هماتیت - سیدریت امکان پذیر است. بعنوان یک ایزومورف با گوگرد، سلنیم در بازپسین فازهای سولفیدی تولید شده مرکز می شود و سلنیدهای گوناگونی بر اساس شدت ایزومورفیسم میان سلنیم و گوگرد تشکیل شوند. تلوریم دارای شعاع یونی بزرگتر نسبت به سلنیم است و بطور معمول در عمل جانشین آن نمی شود و بصورت ادخالهای تلورید بسیار ریز در درون کانیهای سولفیدی تشکیل می شود. از دیدگاه ژئوشیمیائی سلنیم همراه با مس و به مقدار کمتر همراه با نقره، سرب، جیوه، بیسموت، کبات و نیکل است. تلوریم نیز همراه با طلا و بیسموت دیده می شود. این همراهی است که دلیل تشکیل سلنیدهای مس، نقره، سرب، بیسموت، کبات و نیکل و تلوریدهای طلا، نقره، بیسموت و سرب را توجیه می نماید، همچنین علت مرکز اولیه سلنیم در انباسته های مس - نیکل، مس - پیریت و کبات - نیکل و تلوریم در انباسته های طلای درجه حرارت پائین را توضیح می دهد. سلنیم از دیدگاه علمی فرار (Volatile) است و در گازهای آتشفسانی گوگرد را همراهی می نماید و این دلیل غنی بودن گوگردهای آتشفسانی از سلنیم را توجیه می نماید. گذرگاه کوچ گوگرد، سلنیم و تلوریم در منطقه های پرژن (سطحی) از هم جدا می شود. گوگرد به یون سولفات

اکسید می شود و به آسانی مهاجرت می نماید. Se^{+2} در شرایط با پتانسیل اکسیدی بیشتر به یون سلنیت اکسید می شود و در شرایط قلیائی مهاجرت می نماید هنگامی که محلول دربردارنده آنها به حالت اسیدی درآید، سلنیم خالص ته نشین می شود و یا بوسیله هیدروکسید آهن بصورت تسخیر (Capture) جذب می شود.

همراهی ژئوشیمیائی سلنیم با اورانیم، وانادیم، مولیبدنیم و مس در شرایط فرایندهای رسوبی دیده می شود. گاهی تمرکز قابل ملاحظه ای از سلنیم در حاشیه بعضی از انباشته های اورانیم ماسه سنگی اتفاق می افتد. سلنیم در شیل های سیاه بیتومین دار و لایه های ذغالسنگی نیز متمرکز می شود. در این شرایط تلویریم از گوگرد و سلنیم جدا می شود. هنگام اکسید شدن انباشته های سولفیدی، تلویریم بوسیله هیدروکسید آهن جذب می شود و در انباشته های تلویریم - طلا این عنصر (تلویریم) همراه با طلا به درون پلاسرا مهاجرت می کند. بیش از ۴۰ کانی سلنیم و به همین میزان کانی تلویریم تاکنون شناخته شده است. برخی از آنها که دارای اهمیت بیشتر

هستند عبارتند از (تصویر شماره ۱۶)

فروسلیت با فرمول FeSe_2 (Se ۶۸ تا ۷۲ درصد)

کلوستالیت با فرمول PbSe (Se ۲۷ تا ۲۸ درصد)

بلوکیت یا پنروسلیت با فرمول $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})\text{Se}$ (Se ۶۸ درصد)

نامانیت با فرمول Ag_2Se (Se ۲۹ تا ۲۲ درصد)

ترادیمیت با فرمول $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (Te ۳۶ درصد)

کالاوریت با فرمول AuTe_2 (Te ۵۷ درصد)

آلتاپیت با فرمول PbTe (Te ۳۸ درصد)

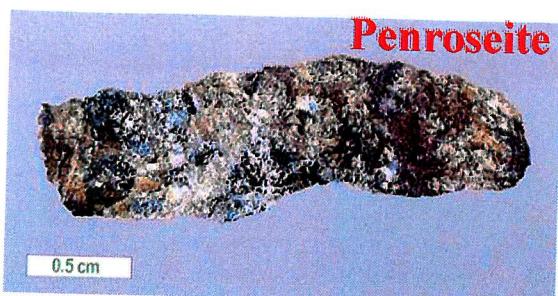
هسپیت با فرمول Ag_2Te (Te ۶۲ درصد)

- مهمترین منابع سلنیم و تلویریم بطور عمدی محدوده به انباشته های ماقمائي نیکل - مس ، مس - مولیبدن هیدروترمال ، ذخایر ماسیوسولفید مس ، انباشته های تراوشی (infiltration) سلنیم

اورانیم - وانادیم است که تقریباً همه سلنیم و تلویریم تولیدی دنیا از آنهاست و عیار آنها بطور معمول بین ۰/۰۴ تا ۰/۰۰۴ درصد است. پر عیار ترین آنها از نوع کانسنگ کیالت - سلنیم - تلویریم در *Akjilga* تاجیکستان، نوع کانسنگ سلنید *Pacajake* بولیوی، نوع اورانیم - سلنیم *shinkolobwe* رومانی هستند.

سال	۱۹۱۰	۱۹۲۰	۱۹۳۰	۱۹۴۰	۱۹۵۰	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰	۱۹۹۵	۲۰۰۰
میزان تولید جهانی (تن)				۲۵۱	۴۱۸	۷۵۷	۱,۳۱۰	۱,۲۸۰	۱,۷۷۰	۲,۰۷۰	۱,۴۶۰
قیمت واحد دلار در تن	۷,۲۰۰	۴,۴۱۰	۴,۱۹۰	۳,۸۶۰	۶,۰۶۰	۱۴,۹۰۰	۱۹,۸۰۰	۲۴,۱۰۰	۱۲,۸۰۰	۱۰,۸۰۰	۸,۴۷۰

جدول شماره (۱۷) - میزان تولید و ارزش واحد جهانی سلنیم در قرن بیستم
اطلاعات از سایت اینترنتی *USGS*



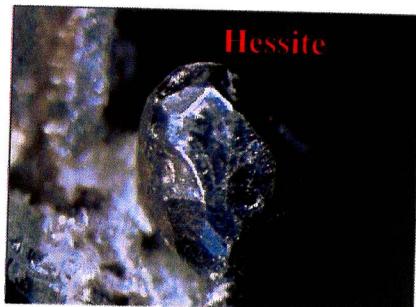
پنروسیت



نامانیت



کالاوریت



هسیت



هسیت

تصویر شماره (۱۶)- تصاویری از کانی های دارای سلنیم و تلوریم

منابع و سایتها

- V.I. Smirnov(Editor), A.I. Ginzburg, V.M. Grigoriev, G.F. Yakovlev- (1983)-Studies of Mineral Deposit, English translation by A.Zilberman, Yu.Prizov, T. Likhova .English translation edited by prof.A.A.Beus,D.Sc.
- www.usgs.gov
- <http://ossoon.ut.ee> -"Rare Elements on the Net".
- <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs>. – "Historical Statistic of Minerals".
- www.webmineral.com

کتابخانه سازمان زمین شناسی و
اکتشافات معدنی کشور

فهرست تصاویر

تصویر شماره (۱)- تصاویری از کانیهای گوناگون لیتیم دار ۱۰.....
تصویر شماره (۲)- تصویری از کانی پلوسیت $\{(Cs,Na)(AlSi_2O_6),nH_2O\}$ ، کانی مهم سزیم ۱۴.....
تصویر شماره (۳)- تصاویری از کانیهای گوناگون بریلیم دار ۱۸.....
تصویر شماره (۴)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای نیوبیوم و تانتالیم ۲۶.....
تصویر شماره (۵)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای زیرکونیم و هافنیم ۳۱.....
تصویر شماره (۶)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای عناصر نادر خاکی ۴۳.....
تصویر شماره (۶ ادامه)- تصاویری از کانیهای گوناگون دارای عناصر نادر خاکی ۴۴.....
تصویر شماره (۷) -نمائی از معدن رو باز عناصر نادر خاکی در khibini در شبه جزیره کولا ۴۵.....
تصویر شماره (۸)- محیط زمین شناسی تشکیل کربناتیت در شبه جزیره کولا(منطقه معدنی Kovdor ۴۸.....
تصویر شماره (۹)- تصاویری از کانیهای دارای عناصر نادر خاکی و اسکاندیم ۵۳.....
تصویر شماره (۱۰)- کانیهای گوناگون دارای ژرمانیم ۵۶.....
تصویر شماره (۱۱)- لوراندیت، مهمترین کانی تالیم ۶۵.....
تصویر شماره (۱۲)- تصویری از کانی گالیت ۶۶.....
تصویر شماره (۱۳)- نمائی از منطقه معدنی Kipushi ۶۷.....
تصویر شماره (۱۴)- تصاویری از کانی های کادمیم دار ۷۰.....
تصویر شماره (۱۵)- تصویری از کانی روکوئیسیت ۷۴.....
تصویر شماره (۱۶)- تصاویری از کانی های دارای سلنیم و تلوریم ۷۸.....