

KINGA PODBIERA-MATYSIK, KATARZYNA GORAZDA, ZBIGNIEW WZOREK*

KIERUNKI ZASTOSOWANIA I POZYSKIWANIA METALI ZIEM RZADKICH

THE WAYS OF RARE EARTH ELEMENTS APPLICATIONS AND OBTAINING

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono charakterystykę pierwiastków metali ziem rzadkich, zasoby krajowe i światowe, zastosowanie oraz możliwości ich odzysku. Skupiono się przede wszystkim na odpadach fosfogipsowych powstających w procesie wytwarzania kwasu fosforowego metodą moką. Ten sposób przeróbki surowców apatytowych dostarcza znacznych ilości odpadów, które charakteryzują się stosunkowo dużą zawartością lantanowców.

Słowa kluczowe: metale ziem rzadkich, fosfogips, apatyt Kola

Abstract

This paper reviews the characteristic of rare earth elements, national and world resources, applications, and possibilities of their recovery. The article is generally focused on phosphogypsum waste coming from the process of forming phosphoric acid with the application of wet method. This way of transforming apatite resources provides a considerable amount of waste characterized by a relatively high content of lanthanides.

Keywords: rare earths elements, phosphogypsum, Kola apatite

* Mgr inż. Kinga Podbiera-Matysik, dr inż. Katarzyna Gorazda, dr hab. inż. Zbigniew Wzorek, prof. PK, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Metale ziem rzadkich (RE, REE – Rare Earths, Rare Earth Elements) to grupa 15 lantanowców (lantan, cer, prazeodym, neodym, promet, samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb, lutet) o liczbach atomowych od 57 do 71 oraz skand i itr. Metale te charakteryzują się zbliżonymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi; ich silne pokrewieństwo geochemiczne powoduje tworzenie plejad, zwykle z przewagą jednego z nich, co skutecznie utrudnia ich rozdział [1]. Pierwiastki te tworzą tlenki o charakterze zasadowym (wyjątkiem tlenek ceru (IV) o charakterze amfoterycznym), w których występują przede wszystkim na +III stopniu utlenienia, niekiedy również na +II lub +IV. Spośród wszystkich, jedynie promet jest syntetycznym pierwiastkiem promieniotwórczym.

Lantanowce występują w skorupie ziemskiej w stosunkowo znacznej ilości, jednak ich koncentracja w wydobywanej rudzie jest niska, czego skutkiem są wysokie koszty wzbogacania. Pomimo tego są one szeroko stosowane w metalurgii jako dodatki stopowe poprawiające właściwości domieszkowanych metali, trwale magnesy czy pasty polerskie. Dowiedziono również aktywności biologicznej związków lantanu, dzięki czemu znalazły one zastosowanie w medycynie.

Stale rosnące zapotrzebowanie, a także obecna sytuacja na rynku powodują, iż zaczęto poszukiwać alternatywnych źródeł pozyskiwania REE. Dodatkowo w krajach, które nie posiadają łatwego dostępu do źródeł surowca, koniecznym stało się odzyskiwanie cennych pierwiastków przy wykorzystaniu recyklingu zużytych produktów czy też przez wydzielanie ich z odpadów, jak np. z hałd fosfogipsu pochodzenia apatytowego.

2. Zastosowanie pierwiastków ziem rzadkich

Metale ziem rzadkich znalazły zastosowanie w nowoczesnych technologiach, tzw. *high-tech*, m.in. do produkcji katalizatorów samochodowych (Ce, La, Nd, Pr), katalizatorów krakingu katalitycznego (La, Ce), nowoczesnych silników elektrycznych (rechargeable), magnesów stałych, które charakteryzują się najsilniejszymi właściwościami magnetycznymi przy minimalnej masie (Nd, Pr, Dy, Tb), filtrów optycznych (Ce, La, Pr, Nd) i luminoforów (Y, Eu, Tb, Gd, La, Ce). Stosowane są również przy produkcji szkła (Ce, La, Nd, Pr), ceramiki (La, Nd, Y, Ce, Pr), proszków polerskich (Ce, La, Pr) oraz w metalurgii (La, Ce, Nd, Pr, Sm). Unikalne zastosowanie znalazły przy produkcji barwników, nawozów (Ce, La, Y, Nd, Pr, Sm, Gd) i włókien izolacyjnych. Do ww. produktów stosowane są różnorodne związki metali ziem rzadkich o różnych klasach czystości, co powoduje zróżnicowane zapotrzebowanie w poszczególnych rejonach świata. W USA, Japonii i Europie Zachodniej stosowane są związki ultraczyste, podczas gdy w Chinach zdecydowane zużycie odnotowane jest dla mieszmetalu i koncentratów ceru [1].

Nowoczesne samochody, jak np. Toyota Prius, w swojej masie zawiera do kilkunastu kilogramów metali ziem rzadkich, które korzystnie wpływają na elementy metaliczne, poprawiając ich twardość, odporność na pęknięcie i ogólne zużycie. W mechanice samochodowej REE stosowane są do produkcji silników elektrycznych (hybrydowa bateria NiMH – zawiera dodatki lantanu i ceru; silnik – terbu, dysprozu, neodymu, prazeodymu), katalizatory (lantan, cer), szyby przednie UV (cer), szkła lamp przednich (neodym), wyświetlacz LCD (europ, itr,

cer) [2, 3]. Nanocząsteczki boranu ceru o średnicy 50 nm używane są jako dodatek do oleju, wpływając korzystnie na współczynnik tarcia i właściwości przeciwzużyciowe oleju [4].

W metalurgii REO (Rare Earth Oxide – tlenki metali ziem rzadkich) są szeroko stosowane w celu udoskonalenia i sferoidyzacji węglików (połączenie dobrych właściwości odlewniczych żeliwa i plastyczności staliwa [5]), co zwiększa odporność stopu na spawanie, a w konsekwencji poprawia jego jakość. Domieszkowanie związkami ceru (Ce_2O_3 , Ce_2O_2S) lub lantanu ($LaAlO_3$) wpływa korzystnie na odporność na ścieranie, pękanie, odkształcenia plastyczne i zarysowania [6, 7]. Pierwiastki metali ziem rzadkich dodawane są również do materiału rolek wykorzystywanych w procesie walcowania stali, dzięki obniżeniu punktu zapłonu stali stają się one odporne nie tylko na uszkodzenia mechaniczne, ale również na wysoką temperaturę. W tym przypadku REO nie wpływają na układ fazowy węglików, a jedynie zmniejszają ich zapotrzebowanie w stali [8]. Badania prowadzone są również nad zastąpieniem domieszek berylowych ze względu na ich toksyczność oraz wapnia przez wzgląd na ich niekorzystne właściwości mechaniczne. Jako zamiennik stosowane są związki itru, które w stopach magnezu poprawiają odporność na utlenianie, a w stopach cynku zwiększają wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie [9].

Sporym zainteresowaniem cieszy się również węglan lantanu, który znalazł zastosowanie w biotechnologii i medycynie. Jako czysty związek występuje on w piasku monacytowym. Jest to miękki, srebrzystobiały metal posiadający zdolność wiązania fosforanów, a siła wiązania porównywalna jest do związków glinu [10]. W przeprowadzonych do tej pory badaniach potwierdzone zostały jego właściwości wiążące fosforany, dzięki czemu stosowany może być przy leczeniu hiperfosfemii, przewlekłej chorobie nerek powodującej zaburzenia gospodarki wapniowo-fosforanowej. Lek obecnie znajdujący się na rynku o nazwie Fosrenol® uznany został za bezpieczny, dodatkowo dowiedziono, iż posiada ochronny wpływ na układ kostny [11]. Podczas prowadzonych wcześniej badań odkryto również ochronne właściwości związków dysprozu na układ kostny – wpływ osteogeniczny (kościotwórczy) na komórki szpiku kostnego [12].

Zespół badawczy pracujący w Beijing University of Chemical Technology w Chinach prowadził badania nad właściwościami włókien, zawierających w swym składzie żelatynę i dodatek ceru. Dowiedziono poprawy właściwości hydrofobowych oraz mechanicznych włókna. Ponadto ich gładka powierzchnia i zwarta struktura, działanie antybakteryjne i dobra biogodność, pozwala przypuszczać, iż włókna te (HGCE) mogą znaleźć zastosowanie jako biomateriały w biomedycynie [13].

Związki itru, a dokładniej tlenosiarczki itru jako luminofory, znalazły zastosowanie do produkcji telewizorów kolorowych i płaskich wyświetlaczy, termometrów elektronicznych, świetlówek [14].

3. Gospodarka surowcowa w Polsce

Polska jest znaczącym eksporterem surowców energetycznych (węgiel brunatny i kamienny, gaz ziemny); metalicznych (rudzie miedzi, ołowiu, srebra, selenu, cynku rafinowanego, sodu kalcynowanego); niemetalicznych (gips syntetyczny, kruszywa, sól kamienna), jednak na ponad 140 surowców mineralnych i wyrobów pochodnych konsumowanych w Polsce, niemal połowa w całości pochodzi z importu [1]. Świadczy to o wysokim uzależnieniu od dostaw z zagranicy takich surowców jak gaz ziemny, ropa naftowa, aluminium, magnez,

fosforyty i apatyty oraz pierwiastki ziem rzadkich, których udział importu wynosi 100% w stosunku do krajowej podaży [1].

3.1. Pierwiastki ziem rzadkich

W handlu pierwiastki ziem rzadkich występują w postaci koncentratów: bastnaesytu (60–85% REO), monacytu (55–60% REO), ksenotymu (> 25% REO), bastnaesyto-monacytu (gatunki 30%, 60% i 71% REO) oraz surowców przetworzonych: metal mieszany (98–99% REE), żelazocer (74% miszmetal) oraz poszczególne metale o wysokiej klasie czystości w postaci grudek, sztabek, proszków i drutów, a także węglanów, chlorków, fluorków i azotanów (czystość 96–99,9999%) [1].

Metale te występują w Polsce na Dolnym Śląsku w pobliżu Szklarskiej Poręby (do 0,5% REO) i Bogatyni (1,55% REO), jednak mają one znaczenie jedynie mineralogiczne. Istotniejszymi z punktu widzenia wykorzystania są źródła wtórne, tzw. fosfogipsy odpadowe, powstające po przerobieniu importowanych koncentratów apatytowych (0,8–1,0% REO) ze złóż półwyspu Kola (Rosja), których hałdy zlokalizowane są przy dawnych Zakładach Chemicznych Wizów. Źródło to zawiera średnio 0,69% RE w suchym fosfogipsie [1]. Natomiast w odpadach piaskowo-mułowych z zakładu w Rakowicach stwierdzono zawartość frakcji ciężkich minerałów (w tym monacytu), o zawartości około 2,6–5,4% (0,2–0,4% REO) [15].

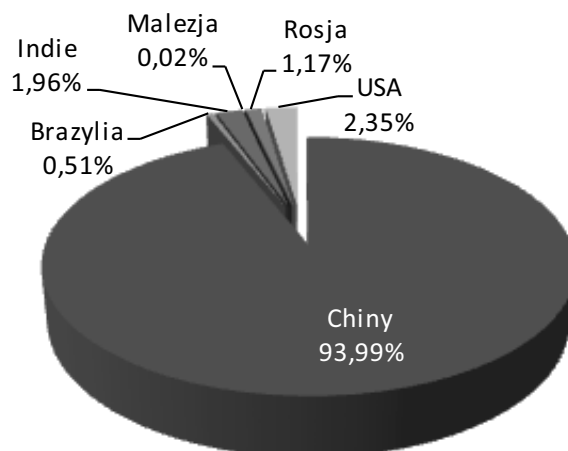
W roku 2009 zapotrzebowanie w Polsce na lantanowce wynosiło 2Mg rocznie (w postaci metali) i 57Mg rocznie (w postaci związków), których import odbywa się głównie z Chin, Europy Zachodniej i USA [1]. W porównaniu z rokiem wcześniejszym stanowi to jedynie 28% zaimportowanych surowców pierwiastków metali ziem rzadkich. Wpływ na zmniejszenie popytu mogą mieć przede wszystkim warunki cenowe podyktowane przez producentów, jak i jakość sprowadzanych surowców.

4. Gospodarka metali ziem rzadkich na świecie

Szacuje się, iż zawartość lantanowców w skorupie ziemskiej waha się od około 150 do 220 ppm, dla porównania szacunkowa zawartość miedzi wydobywanej na skalę przemysłową wynosi ok. 55 ppm, a cynku 70 ppm [16]. Pomimo stosunkowo bogatych zasobów surowcowych, jedynie kilka złóż jest stale eksploatowanych, jak np. Sichuan w Chinach. Niektóre z nich wznawiają wydobywanie, jak np. kopalnia Mountain Pass w Kalifornii, która w 2002 roku została zamknięta z powodu wycieku radioaktywnej cieczy [17]. Jak podano w Bilansie Gospodarki Surowcami Mineralnymi, globalne zasoby lantanowców sięgają 88 mln Mg tlenków (dane na rok 2009), z czego około 67% zlokalizowanych jest w trzech państwach: Chinach – 31%, Rosji – 21% i w USA – 15%. Znacznie mniejsze udziały przypadają na Australię (6%), oraz Kanadę i Indie (1%) [1].

Badania geologiczne, które zostały przeprowadzone przez Geological Survey, potwierdziły, iż 94% światowego wydobycia rud metali ziem rzadkich przypada Chinom [16], które począwszy od roku 2010 znacznie zmieniły politykę surowcową. Początkowo, we wrześniu 2010 roku, czasowo wstrzymany został eksport do Japonii, później ograniczenia w dostawach dotknęły kraje europejskie i Stany Zjednoczone. Z państw tych wpływały skargi i petycje do Światowej Organizacji Handlu (WTO), jednak nie odniosły one znaczącego skutku.

Światowa produkcja RE z podziałem na państwa



Rys. 1. Światowa produkcja pierwiastków ziem rzadkich w państwach w 2009 r. [16]

Fig. 1. World production of rare earth elements by countries in 2009 [16]

W październiku 2011 roku chińska spółka Inner Mongolia Baotou Steel Rare-Earth (Group) Hi-Tech, która pokrywa blisko połowę produkcji światowej lekkich metali ziem rzadkich, zapowiedziała wstrzymanie produkcji, które miało na celu zrównoważenie „bilansu między podażą, a popytem” [18]. W roku 2010 popyt na lantanowce sięgnął 134 tys. Mg, Chiny, mimo wydobycia zapewniającego pokrycie popytu, eksportowały jedynie 8 tys. Mg. Rząd chiński uważa surowce te za strategiczne dla rozwoju gospodarczego kraju. Według prognoz na 2012 rok zapotrzebowanie sięgnąć może 180 tys. Mg rocznie co związane jest ze zwiększeniem stosowalności tych pierwiastków w wielu dziedzinach techniki [19]. W konsekwencji obecnej sytuacji zaczęto szukać alternatywnego źródła metali ziem rzadkich, niezależnego od dostaw z Chin, wskutek czego:

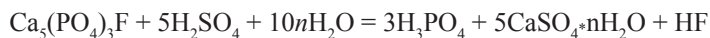
- w październiku 2010 roku Japonia i Wietnam podpisały porozumienie we współpracy przy wydobywaniu i eksploatacji złóż [20];
- w USA wznowiono wydobycie w Mountain Pass po 8 latach bezczynności kopalni; w Kalifornii odkryto również 3 nowe złoża metali ziem rzadkich przez ponadnarodową kompanię Molycorp Minerals [21];
- w dawnej kopalni miedzi „Para” w Rio de Janeiro odkryto ogromne złoża lantanowców jakościowo analogiczne do złóż w Australii; obecnie trwają poszukiwania w Amazonii brazylijskiej [22];
- firmy wydobywcze wciąż poszukują nowych złóż w Kanadzie, Afryce Południowej, Australii stosując przede wszystkim analizę spektralną gleb. Trwają również badania nad wydobyciem mułu z dna Oceanu Spokojnego, na głębokościach rzędu 3500–6000 m p.p.m. Jak obliczono 1 km² mułu z dna oceanicznego, wydobywanego na głębokości do 50 m w głąb poziomu osadu, może zaspokoić 20% obecnego zapotrzebowania na pierwiastki ziem rzadkich. Badania te prowadzi zespół badawczy profesora Yasuhiro Kato z Uniwersytetu Tokijskiego [23];

- analizowane są zasoby zarówno naziemne jak i kosmiczne (chromatograficzne i spektrometryczne oznaczanie REE w meteorytach) [24];
- badane są możliwości odzysku ziem rzadkich z odpadów – zużytych urządzeń elektronicznych, silników samochodowych, czy produktów ubocznych procesów chemicznych, zawierających nawet śladowe ilości REE.

Wprowadzane innowacje nie dadzą relatywnie szybkiego efektu, ale z czasem doprowadzą do zmniejszenia wpływu Chin na rynek surowcowy metali ziem rzadkich.

5. Fosfogipsy apatytowe jako potencjalne źródło REE

Przemysł fosforowy opiera się w Polsce o dwie grupy surowcowe: fosforyty importowane głównie z krajów Afryki oraz apatyty pochodzące z półwyspu Kola. Podczas produkcji kwasu fosforowego, surowiec fosforonośny reaguje z kwasem siarkowym, dając kwas fosforowy oraz duże ilości fosfogipsu. Na 1 Mg P_2O_5 w kwasie fosforowym przypada około 4 Mg fosfogipsu jako odpadu [25]. Siarczan wapnia w zależności od warunków prowadzonego procesu (wpływ ma temperatura i stężenie kwasu) może występować w formie anhydrytu, półwodzianu lub dwuwodzianu. Proces ten w uogólnieniu przebiega według podanej reakcji:



gdzie n przyjmuje wartości: 0; 0,5; 2 odpowiednio dla zastosowanej metody – anhydrytowej, półwodzianowej lub dwuwodzianowej.

W latach 80. w Kombinacie Police wytwarzano kwas fosforowy przy użyciu zarówno fosforytów, jak i koncentratu apatytowego. W Zakładach Chemicznych Wizów, które przebrały wyłącznie surowiec w postaci apatyty, zmagazynowano na hałdach pokaźne ilości odpadowego fosfogipsu. Jego zagospodarowanie napotyka na duże trudności, gdyż zawiera duże ilości zanieczyszczeń, głównie fosforanów, krzemu i fluoru, które ograniczają jego wykorzystanie np. w przemyśle materiałów budowlanych. Podczas prób rozkładu fosfogipsu kwasem siarkowym, zanieczyszczenia przechodziły zarówno do roztworu, jak i pozostawały w fazie stałej, wskutek przesylenia roztworu i jego krystalizacji. Podczas stosowania koncentratu apatytowego Kola, wśród zanieczyszczeń zawartych w fosfogipsie występują również związki REE w ilościach 0,8–1% w przeliczeniu na sumę tlenków metali ziem rzadkich. W technologii tzw. dwuwodzianowej, stosowanej w Zakładach Chemicznych Wizów, pierwiastki ziem rzadkich wbudowują się w strukturę gipsu (około 80% zawartości) oraz przechodzą do roztworu kwasu fosforowego (około 20% zawartości), stężenie REO w powstającym fosfogipsie wynosi około 0,3%. Po roku 1984 zakłady te rozpoczęły produkcję kwasu fosforowego metodą półwodzianową [25].

Dotychczas REE nie były odzyskiwane z fosfogipsu na skalę przemysłową, a jedynie trwały poszukiwania metod ich odzysku w skali laboratoryjnej, przy zastosowaniu ekstrakcji stężonymi kwasami: siarkowym, azotowym lub ich mieszaninami, podczas której lantanowce przechodzą z fazy stałej do fazy ciekłej, którą stanowi kwas, a następnie fosfogips pozbawiony zanieczyszczeń filtruje się. Próby zastosowania kwasu azotowego odnosiły znakomite efekty w postaci stopnia wylugowania (ekstrakcji) sięgającego 90%.

Technologia ta okazała się ostatecznie bardziej skomplikowana i generująca dodatkowe odpady, w postaci zagrażającego środowisku azotanu wapnia, dla którego nie znaleziono zagospodarowania [25]. Fosfogips składowany jest w Polsce w trzech obszarach: w Wizowie, Policach i w Wiślanie k. Gdańska. Hałda w Wiślanie zawierająca około 16 mln Mg odpadu, przy rocznym przyroście na poziomie 120–180 tys. Mg. Została zamknięta po 40 latach użytkowania [26]. Szacuje się, iż rocznie wszystkie zakłady w Polsce wytwarzają około 2,2–2,6 mln ton fosfogipsów. Powstający tu odpad stwarza poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, głównie dla wód powierzchniowych i gleb oraz nie może on być stosowany bezpośrednio w budownictwie.

W krajach wysoko uprzemysłowionych odpady neutralizuje się zanim trafią one na składowisko, a np. w USA odprowadza się je bezpośrednio do morza. Realnym jest również składowanie ich w wyrobiskach po fosforytach [27]. Siarczan wapnia po oczyszczeniu może znaleźć zastosowanie przy produkcji cementu portlandzkiego, przy elementach zapór przeciwpożarowych i przeciwpowodziowych, budowłach hydrotechnicznych czy inżynierskich, jak np. tunele komunikacyjne. Do tej pory odzyskiem pierwiastków metali ziem rzadkich w Polsce zajmowały się zakłady KGHM Polska Miedź [1].

5.1. Sposoby wydzielania lantanowców z fosfogipsu

Dotychczas stosowanymi metodami wydzielania REE z odpadowego fosfogipsu była jego wieloetapowa ekstrakcja z użyciem kwasu mineralnego: siarkowego, azotowego lub ich mieszanin. Efekt ługowania lantanowców opiera się o przemianę fazową półhydratu do dihydratu przez proces rozpuszczania siarczanu wapnia i jego ponowną krystalizację. Podczas ługowania REE przechodzą z fazy stałej do ciekłej, którą stanowi roztwór kwasu. Następnie fosfogips pozbawiony zanieczyszczeń oddziela się od roztworu na drodze filtracji, a filtrat kieruje się do dalszego oczyszczania [25]. Stosowano do tej pory wiele sposobów izolowania lantanowców z uzyskanego filtratu, a wśród nich:

- metody strącaniowe, wykorzystujące niską rozpuszczalność REE, gdzie mimo niskiego stężenia lantanowców wytrącają się one jako trudno rozpuszczalne związki, głównie wodorotlenki, szczawiany lub podwójne siarczany sodowo-lantanowcowe;
- metody ekstrakcyjne w układach ciecz-ciecz z udziałem fazy organicznej, jaką stanowi np. kwas NPPA (nonylofenylofosforowy);
- metody zateżnienia poprzez usunięcie wody, metoda ta wymaga doprowadzenia dużej ilości ciepła, jednak okazała się ona jedną z najskuteczniejszych metod wydzielania REE [25].

Badano również efekt działania różnych ekstrahentów wpływających na wbudowywanie się metali ziem rzadkich w strukturę krystaliczną fosfogipsu, jak np. Rukanol PIO (mieszanina w przybliżeniu równomolowa kwasów mono-2-etyloheksylofosforowego i dwu-/2-etyloheksylo-/fosforowego) czy kwas NPPA (nonylofenylofosforowy). Najkorzystniejsze efekty zanotowano dla pierwszego z w/w ekstrahentów, gdyż mieszanina ta rozcieńczona naftą wykazuje synergetyczny efekt przy ekstrakcji z roztworu kwasu siarkowego [28]. Dzięki zastosowaniu odpowiedniej metody możliwym staje się odzysk metali ziem rzadkich przy jednoczesnym uzyskaniu czystego chemicznie fosfogipsu. W dalszej kolejności może on być wykorzystany do produkcji kwasu siarkowego, cementu portlandzkiego, anhydrytowego, klinkieru, wapna i siarki czy też przeróbki na siarczan amonowy [27].

6. Wnioski

Pierwiastki metali ziem rzadkich są szeroko stosowanymi metalami, używanymi do wytwarzania gamy produktów w gałęzi nowoczesnych technologii *High-Tech*. Ich zasób geologiczny należy do znaczących, lecz koncentracja w wydobywanej rudzie jest niewielka, rzędu ułamkowych części procenta.

Głównymi problemami pojawiającymi się w ciągu technologicznego wzbogacania i użytku są metody separacji poszczególnych pierwiastków, gdyż posiadają one bardzo zbliżone właściwości zarówno fizyczne jak i chemiczne.

Obecna sytuacja na świecie, czyli wzrost cen czystych REE i REO oraz drastyczny spadek eksportu surowca z Chin, spowodowały wzmożone zainteresowanie możliwościami odzysku cennych lantanowców z odpadów. Obiecującym substratem są hałdy fosfogipsu pochodzenia apatytowego, bogatego w zawarte w nich metale ziem rzadkich.

Literatura

- [1] *Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i Świata 2009*, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Pracownia Polityki Surowcowej, Wydanie I, Kraków 2011.
- [2] *Study on Rare Earths and Their Recycling*, Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament, January 2011.
- [3] *The What and Why of Rare Earth Metals*, The Gold Report (<http://www.theaureport.com/pub/na/8595>, z dnia 28.03.2012).
- [4] Kong L., Hu H., Wang T., Huang D., Fu J., *Synthesis and surface modification of the nanoscale cerium borate as lubricant additive*, Journal of Rare Earths, Vol. 29 (11), November 2011, 1095-1099.
- [5] Ramatowski T., Serafin M., Kawalec M., *Sferoidyzacja węglików wanadu w stopach Fe-C-V*, STAL Metale & Nowe Technologie, Nr 11-12/2011, 31-33.
- [6] Xing S., Yu S., Deng Y., Dai M., Yu L., *Effect of cerium on abrasive wear behaviour of hardfacing alloy*, Journal of Rare Earths, Vol. 30, No. 1, January 2012, 69.
- [7] Hao F., Liao B., Li D., Liu L., Dan T., Ren X., Yang Q., *Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism*, Journal of Rare Earths, Vol. 29, No. 6, June 2011, 609.
- [8] Wang M., Chen L., Wang Z., Bao E., *Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls*, Journal of Rare Earths, Vol. 30, No. 1, January 2012, 84.
- [9] Fan J., Chen Z., Yang W., Fang S., Xu B., *Effect of yttrium, calcium and zirconium on ignition-proof principle and mechanical properties of magnesium alloys*, Journal of Rare Earths, Vol. 30, No. 1, January 2012, 74.
- [10] Sułowicz W., Sobaszek-Pietras M., *Fosrenol-nowe możliwości leczenia hiperfosfemii w przewlekłej chorobie nerek*, Prace pogładowe, Nefrologia i dializoterapia polska, Wydawnictwo Przegląd Lekarski, rok 2008, Nr 2, 113-118.
- [11] Zhang J., Sun J., Gu G., Hao X., Liu D., Li Y., Qin X., Wang S., *Effects of La⁺³ on osteogenic and adipogenic differentiation of primary mouse bone marrow stromal cells*, Journal of Rare Earths, Vol. 30, No. 1, January 2012, p. 90.

- [12] Zhang J., Liu D., Sun J., Zhang D., Shen S., Yang M., *Effect of Dy⁺³ on osteogenic and adipogenic differentiation of mouse primary bone marrow stromal cells and adipocytic trans-differentiation of mouse primary osteoblasts*, Chinese Science Bulletin, Vol. 54, No. 1, January 2009, 66-71.
- [13] Liu L., Wang S., Huang Y., Zhou Y., Tong Y., Chen X., *Enhancing water repellence and mechanical properties of antibacterial gelatin/Ce(III) fiber by heat treatment*, Journal of Rare Earths, Vol. 29 (11), November 2011, 1084-1088.
- [14] *Mineral Commodity Summaries 2012*, U.S. Geological Survey, January 2012, 128-129 (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>, z dnia 28.03.2012).
- [15] Łuszczkiewicz A., *Minerały ciężkie ze złoży kruszyw naturalnych w Rakowicach koło Lwówka Śląskiego*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, nr 87, 2000.
- [16] Long K.R., Van Gosen B.S., Foley N.K., Cordier D., *U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report*, 2010 (<http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5220/>, z dnia 1.03.2012).
- [17] *Wznowiono wydobycie pierwiastków ziem rzadkich w USA*, International Data Group Poland S.A. (<http://www.idg.pl/news/365571/wznowiono.wydobycie.pierwiastkow.ziem.rzadkich.w.usa.html>, z dnia 31.10.2011).
- [18] *China Baotou to Halt Rare Earth Operations for One Month*, The Wall Street Journal, Business (<http://online.wsj.com/article/SB10001424052970204346104576638333415825762.html#articleTabs%3Darticle>, z dnia 31.10.2011).
- [19] *Kto się boi chińskich kwot na pierwiastki*, Wyborcza.biz (<http://wyborcza.biz/biznes/2029020,101562,8428192.html>, z dnia 31.10.2011).
- [20] *Rare earths supply deal between Japan and Vietnam*, BBC NEWS (<http://www.bbc.co.uk/news/world-asia-pacific-11661330>, z dnia 31.10.2011).
- [21] *Molycorp strikes rare-earth elements in California*, The Wall Street Journal, Market Watch (<http://www.marketwatch.com/story/molycorp-strikes-rare-earth-elements-in-california-2011-10-04>, z dnia 31.10.2011).
- [22] *Brazil's Vale Discovers Rare Earths in Amazon*, The Wall Street Journal, Business <http://online.wsj.com/article/SB10001424052970204612504576609413994133684.html>, z dnia 31.10.2011).
- [23] Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H., *Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements*, Nature Geoscience, vol. 4, July 2011, 535-539.
- [24] Pourmand A., Dauphas N., Ireland T.J., *A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances*, Chemical Geology, vol. 291, January 2012, 38-54.
- [25] Kijkowska R., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., *Ziemie rzadkie w fosfogipsie pochodzenia apatytowego*, Monografia 74, Politechnika Krakowska, Kraków 1988, 5-14.
- [26] *Technologia zagospodarowania fosfogipsu*, Prezentacja IP Forum 2009, Notus-Fosfum http://www.ip-hub.pl/m/att/technologia_zagospodarowania_fosfogipsu.pdf, z dnia 28.03.2012).

- [27] Jarosiński A., Ostrowski Cz., *Aktualne kierunki zagospodarowania odpadów, fosfogipsowych*, Politechnika Krakowska, Monografia 74, Kraków 1988, 81-96.
- [28] Zieliński S., Szczepanik A., *Zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej do wydzielania pierwiastków ziem rzadkich z półwodnego siarczanu wapniowego pochodzenia apatytowego*, Monografia, Politechnika Krakowska, Kraków 1988, 65-80.