粉碎により機械的に活性化させた風化残留型希土類鉱石からの 軽希土類浸出への酸の影響評価

加藤 達也¹, グラナタ ジュセッペ², 所 千晴^{2*}

Evaluation of Acids onto the Light Rare Earth Elements Dissolution from Weathered Residual Rare Earth Ore Activated by Mechanochemical Treatment by Grinding

Tatsuya Kato¹, Giuseppe Granata² and Chiharu Tokoro^{2*}

Received 15 October 2018; Accepted 21 December 2018

The objective of this study is to evaluate the effect of acids on light rare earth elements dissolution from weathered residual rare earth ore after mechanochemical reaction by grinding. In the case of sulfuric acid leaching, the maximum of light rare earth elements dissolution was obtained when the initial sulfuric acid concentration was 5.0 mol/dm³ and leaching time was 24 hours. Thus, we performed sulfuric, hydrochloric and nitric acid leaching experiments at the same condition. The obtained results highlighted that the best light rare earth elements dissolution among these acids achieved by hydrochloric acid leaching. On the other hand, equivalent light rare earth elements dissolution except cerium was achieved by nitric acid leaching. From x-ray absorption fine structure analysis, it was revealed that cerium oxide(IV) (CeO₂) was produced after nitric acid leaching because of redox reaction between cerium and nitrate ion.

Keywords: Acids, Leaching, Light rare earth elements, Weathered residual rare earth ore, X-ray absorption fine structure.

1. 緒 言

希土類元素は原子番号 21 スカンジウム, 39 イットリウムの 2 元素と 57 ランタンから 71 ルテチウムまでのランタノイド 15 元素を含めた計 17 元素の総称である。さらに希土類元素 17 元素のうち, 原子番号 57 ランタンから 63 ユロピウムまでを軽希土類, 64 ガドリニウムから 71 ルテチウムに 39 イットリウムを加えた元素群は重希土類に分類される。これらの希土類元素は蛍光体[1]や磁石[2]などの機能性材料に用いられている。産業に使用される希土類元素の供給源は, 天然資源と都市鉱山と呼ばれる 2 次資源の 2 種類が存在する。現状では, 2 次資源の更なる活用のために廃蛍光体などの廃棄物からの希土類回収に検討が進んでいるが[1–4], 天然資源投入を皆無とすることは理論的にも不可能である。1990 年以降希土類元素を供給する天然資源の中では特にイオン吸着鉱

が重要であったが[5], 2010 年に発生したイオン吸着鉱を産出する中国が発表した希土類元素輸出制限措置, いわゆるレアアースショックの発生により供給不安が生じ, これまで十分に資源活用されていなかった難処理鉱石からの希土類元素回収が求められるようになった。そこで, 本研究では難処理鉱石の一つである風化残留型希土類鉱石からの希土類回収を検討した。対象とした風化残留型希土類鉱石は, 風化作用によって鉱石中に含まれる希土類鉱物の粒径が非常に小さいため, 浮選や磁選などの物理的処理が難しく, 浸出法による回収が有望視されている。このような難処理鉱石からの浸出法による有価物回収を達成するために, 近年メカノケミカル反応を利用した手法が検討されている[6–8]。この手法は前処理である粉碎に着目し, 機械的エネルギーを鉱石に加えることでメカノケミカル反応を誘起し, 後段の浸出プロセスに適した化学的・物理的形態に制御しうる。一方で, メカノケミカル反応を利用し活性化させた対象物からの後段の浸出プロセスはおもに硫酸を用いているが, 検討は十分に行われていない[1,4]。メカノケミカル反応を利用した難処理鉱石からの有価物回収が実用化されている例は少なく[9], 今後メカノケミカル反応を利用したプロセスの実用化を進める上で前処理である粉碎プロセスだけでなく, 後段の浸出プロセスに対する検討が求められている。

粉体工学会 2018 年度春期研究発表会 BP 賞受賞研究

1 早稲田大学大学院 創造理工学研究科 地球・環境資源理工学専攻
(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University

(3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan)

2 早稲田大学 理工学術院

(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

Faculty of Science and Engineering, Waseda University

(3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan)

* Corresponding Author tokoro@waseda.jp

本研究では粉碎によりメカノケミカル反応を誘起した風化残留型希土類鉱石を対象として、軽希土類浸出に与える酸の影響を評価することを目的とした。まず、実験に使用した風化残留型希土類鉱石を遊星ボールミルで粉碎した。得られた粉碎産物に対する希土類浸出結果、比表面積測定、平均粒子径測定およびX線吸収微細構造測定から遊星ボールミル粉碎によるメカノケミカル反応が誘起されているか確認した。次に、各種酸を用いて得られた浸出結果から、酸が希土類浸出結果に与える影響および希土類元素がどのような形態で存在しているかについて考察を行った。最後に、浸出後に得られた浸出残渣に対してX線吸収微細構造を用いた分析により、残渣中のセリウム鉱物の形態を調査した。

2. 実験方法

2.1 風化残留型希土類鉱石の分析方法

本研究では南アフリカ共和国産の風化残留型希土類鉱石を対象試料とした。実験で使用した鉱石の化学組成は蛍光X線分析(XRF: X-ray fluorescence, Rigaku Corporation, ZSX PrimusIII+), 鉱石中の希土類含有濃度はレーザーアブレーションICP質量分析(LA-ICP-MS: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Agilent Technology, 7500 series), および鉱石中に含まれる希土類鉱物は鉱物粒子解析装置(MLA: Mineral Liberation Analyzer, FEI Co., QUANTA FEG250)を用いて、それぞれ分析した。また、鉱石をふるい分けによって粒度分布測定を行い平均粒子径(D50)を算出した。なお、ふるい分けには1.70 mm, 1.18 mm, 0.85 mm, 0.60 mm, 0.425 mm, 0.30 mm, 0.212 mm, 0.106 mm, 0.075 mm および0.053 mmの網目のふるいを使用した。

2.2 遊星ボールミルを用いた粉碎実験

本研究では浸出実験の前処理として遊星ボールミル(Verder Scientific Co., Ltd., PM 100)を用いた粉碎を実施した。粉碎条件は、試料投入量100 g, 粉碎時間10, 20 および60分, および回転速度を300 min⁻¹に統一した。また、粉碎媒体には直径19 mmのクローム鋼球を25個使用した。また、粉碎産物に対して、高機能比表面積/細孔分布測定装置(Shimadzu, ASAP 2020 series)を用いた比表面積測定、およびレーザー回折式粒度分布測定装置(Malvern Instruments Ltd., Mastersizer 3000)を用いた粒度測定を実施した。粒度分布測定の際は、分散剤として富士フイルム和光純薬工業株式会社製のヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を使用した。さらに、粉碎産物をX線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)を用いて分析を行った。XAFS分析は、Ce-L_{III}端から多素子シリンドリフト検出器(SDD: Silicon Drift Detector)を用いて蛍光法にて実施し、3個のセリウムの参照試料としてフッ化セリウム(III)(CeF₃), 4個のセリウムの参照試料として酸化セリウム(IV)(CeO₂)をそれぞれ用いた。XAFS分析は科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターのBL5S1と公益財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8のBL14B2で行った。

Table 1 Chemical composition of weathered residual rare earth ore, as analyzed by x-ray fluorescence [mass%] [8]

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Others
68.6	16.2	7.3	0.3	0.4	0.3	2.1	0.2	0.3	0.2	4.1

Table 2 Concentrations of rare earth elements in weathered residual rare earth ore, as analyzed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [mg/dm³] [8]

Light rare earth elements						Heavy rare earth elements	
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu		
9.3×10 ²	2.5×10 ³	2.4×10 ²	9.0×10 ²	2.0×10 ²	11	2.3×10 ³	

2.3 各種酸を用いた希土類浸出実験

試薬はすべて富士フイルム和光純薬工業株式会社の純試薬を用いた。粉碎産物に対して、硫酸(H₂SO₄), 硝酸(HNO₃) および塩酸(HCl)を用いた希土類浸出実験を行った。実験条件は、初期硫酸濃度を0.04~5.0 mol/dm³, 初期硝酸および塩酸濃度は5.0 mol/dm³とし、溶液0.5 dm³に対して粉碎産物を10 gを投入し、最大49時間反応させた。なお、実験時における室温は常に25°Cに調整した。マグネティックスターラー上で攪拌子を用いて攪拌速度500 min⁻¹で攪拌を行い、所定の時間ごとにサンプリングを行った。サンプリング後に濾過を行い、得られた濾液は、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Agilent Technology, 7500 series)を用いて希土類元素濃度を測定した。また、濾過後に得られた残渣はXAFS分析を行った。濾過後の残渣は-45°Cにて24時間凍結乾燥させメンブレンフィルターごとXAFS分析に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 風化残留型希土類鉱石のキャラクタリゼーション

本研究で対象とした風化残留型希土類鉱石に対してXRF分析およびLA-ICP-MS分析を行った結果をTables 1, 2に示す。Table 1の結果から、風化残留型希土類鉱石の主成分は鉄およびケイ素であり、Table 2より鉱石中に含有する希土類の中ではセリウムの含有濃度がもっとも高かった。MLA分析の結果から、鉱石中に含まれる希土類鉱物は、britholite-(Ce) ((Ce, Ca, Th, La, Nd)₅(SiO₄, PO₄)₃(OH, F)), cerianite ((Ce, Th)O₂), cerite (Ce₉Fe(SiO₄)₆[(SiO₃), (OH)](OH)₃), monazite-(Nd) ((Nd, Ce, La)(P, Si)O₄) および xenotime (YPO₄) の5種類が確認された。また、ふるい分けによって得られた平均粒子径は593 μmであった。

3.2 遊星ボールミル粉碎における粉碎時間と希土類浸出率の関係

Fig. 1に遊星ボールミル粉碎後に得られた粉碎産物の比表面積、平均粒子径および1.0 mol/dm³硫酸浸出による希土類浸出率を示す。Fig. 1(a)より粉碎時間20分後に、平均粒子径が最小および比表面積が最大となり、その後は平均粒子径は増加および比表面積は減少することが確

Fig. 1 Relationship between grinding time and (a) specific surface area and average particle size, (b) rare earth elements dissolution; (b) Initial H_2SO_4 concentration was 1.0 mol/dm^3 .

認された。これは、遊星ボールミルによる本研究での粉碎条件では、粉碎時間 20 分後に粉碎限界となり、その後は凝集することが示唆された。一方で、Fig. 1 (b) より希土類の浸出率は遊星ボールミル粉碎時間の増加とともに、増加することが確認された。Fig. 1 より、比表面積および平均粒子径と希土類の浸出率の相関は見られず、比表面積の増大および平均粒子径の減少以外の要因による希土類浸出促進が達成されたことが示唆された。Fig. 1 (b) から希土類の中でも特にセリウムが遊星ボールミルによる粉碎によって浸出促進されていることが確認された。

Fig. 2 に粉碎産物の Ce-L_{III} 端における XAFS 分析の結果を示す。山本らは 3 価のセリウムのピークは 5725 eV 付近に、4 価のセリウムのピークは 5730 eV 付近に確認されると報告しており[10]、本研究で標準試料として測定した CeF_3 と CeO_2 も同様に位置にピークを確認することができた。得られた XAFS スペクトルから X 線吸収端近傍構造解析 (XANES: X-ray absorption near edge structure) によって算出した、粉碎産物中の 3 価と 4 価のセリウムの割合を Table 3 に示す。Table 3 より、遊星ボールミル粉碎時間の増加に伴い 3 価のセリウムの割合が増加することが確認された[8]。以上の結果から、以後は遊星ボールミル粉碎を 60 分間行った試料を浸出実験に供した。

Fig. 2 Cerium L_{III}-edge x-ray structure spectra of the ore without and with planetary ball milling, showing resolved components of tri- and tetravalent cerium based on CeF_3 and CeO_2 reference spectra, respectively [8]

Table 3 Concentrations of tri- and tetravalent cerium in the ore without and with planetary ball milling, based on x-ray absorption near-edge structure analysis [%] [8]

Grinding time [min]	Concentration of trivalent cerium	Concentration of tetravalent cerium
0	50.71	49.29
10	54.47	45.53
20	56.36	43.64
60	70.20	29.80

3.3 初期硫酸濃度および反応時間の検討

Fig. 3 に初期硫酸濃度を变化させた際の希土類浸出率、および反応時間に対する希土類浸出率を示す。Fig. 3 (a) より初期硫酸濃度を上昇させるにつれて、希土類浸出率が上昇する傾向が確認された。特に初期硫酸濃度 5.0 mol/dm^3 の場合はユウロピウムを除く軽希土類が高い浸出率を示した。既往研究においてアパタイトなどカルシウムを多量に含有する希土類を含む鉱石に対して、硫酸浸出を試みた場合には硫酸濃度を上昇させると希土類浸出率が減少することが報告されている[11]。これは、硫酸濃度を上昇させることにより gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が生成し gypsum 中に希土類が取り込まれるために希土類浸出率が低下するためであると報告されている[11]。本研究で実験試料とした風化残留型希土類鉱石は Table 1 に示す通りカルシウム含有量が低いいため硫酸濃度を上昇

Fig. 3 Relationship between rare earth elements dissolution and (a) H_2SO_4 concentration or (b) leaching time (HREE: Heavy rare earth elements); (a) Leaching time was 24 hours, (b) Initial H_2SO_4 concentration was 5.0 mol/dm³.

Fig. 4 The comparison of rare earth elements dissolution among H_2SO_4 , HCl and HNO_3 ; Initial H_2SO_4 , HCl and HNO_3 concentration were 5.0 mol/dm³. Leaching time was 24 hours.

させても gypsum が生成せず、希土類浸出率の低下は見られなかったと考えられる。また、Fig. 3 (b) より希土類浸出率は約 24 時間で飽和することが確認された。以上の結果から、以後は実験条件を反応時間 24 時間、初期酸濃度を 5.0 mol/dm³ とした。

3.4 酸の違いが希土類浸出率に与える影響

Fig. 4 に 5.0 mol/dm³ 硫酸、塩酸および硝酸を用いた場合の希土類浸出率の比較結果を示す。Fig. 4 より 5.0 mol/dm³ 塩酸を用いた場合はユウロピウムを除いた軽希土類に対して 90%以上の浸出率が得られた。一方で、5.0 mol/dm³ 硝酸を用いた場合には、セリウム以外の軽希土類に対して塩酸の場合と同程度の浸出率が得られたが、セリウムの浸出率は 80%程度に留まった。また、重希土類はいずれの酸を用いた場合においても 30%程度の浸出率しか得られず、重希土類を本手法にて浸出させることは困難であることが確認された。これは、重希土類を含む鉱物が軽希土類を含む鉱物よりも遊星ボールミル粉碎により活性化されにくく、酸との反応性が低いためであると考えられる。

塩酸はケイ酸塩鉱物の結晶格子を完全に分解することは困難であるが、ケイ酸塩鉱物中の金属元素を抽出する

Fig. 5 pH-log C diagram of (a) trivalent cerium and (b) tetravalent cerium in 5.0 mol/dm³ HNO_3 solution; Initial tri- and tetravalent cerium concentration were 0.018 mol/dm³.

ことができる特性を持つ[12]。そのため、硫酸と比べ、鉱石中に含まれる britholite-(Ce)や cerite などのケイ酸塩鉱物からの軽希土類浸出が促進されたと考えられる。その結果、塩酸を用いた場合、硫酸に比べ軽希土類浸出率が大きかったと考えられる。また、硝酸は酸化力を持つことが知られている。希土類元素は基本的に 3 価で安定であるが、例外的にユウロピウム (2 価および 3 価) およびセリウム (3 価および 4 価) のみ複数の価数を持つことが知られている[13]。Fig. 5 に 5.0 mol/dm³ 硝酸溶液

Table 4 Equilibrium constants for tri- and tetravalent cerium species

Reaction	Equilibrium constant, K
$\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CeO}^+ + 2\text{H}^+$	$10^{-16.41}$
$\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CeO}_2^- + 4\text{H}^+$	$10^{-38.76}$
$\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CeO}_2\text{H} + 3\text{H}^+$	$10^{-26.15}$
$\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$10^{-8.42}$
$3\text{Ce}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ce}_3(\text{OH})_5^{4+} + 5\text{H}^+$	$10^{-33.48}$
$\text{Ce}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{CeNO}_3^{2+}$	$10^{1.31}$
$\text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	$10^{2.01}$
$2\text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{OH})_2^{6+} + 2\text{H}^+$	$10^{3.01}$
$\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CeOH}^{3+} + \text{H}^+$	$10^{3.20}$

Table 5 Precipitation species considered in pH-log C diagram of tri- and tetravalent cerium

Precipitation species	Reaction	Equilibrium constant, K
$\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s})$	$\text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$10^{19.89}$
$\text{CeO}_2(\text{s})$	$\text{CeO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$10^{-8.16}$

中の3価および4価のセリウムイオンのpH-Log Cダイアグラムを示す。pH-Log Cダイアグラムを作製する際に用いた反応式をTable 4に、考慮した沈殿種をTable 5に示す[14–16]。なお、セリウム濃度はTable 2に示す値から算出した10 gの鉱石中に含まれる全濃度、溶液中においてセリウムの3価から4価への酸化は起こらないと仮定して計算を行った。Fig. 5より、3価のセリウムでは低pH領域においてイオンとして存在するが、4価のセリウムは低pH領域においては CeO_2 として沈殿することが示

Fig. 7 Cerium L_{III} -edge x-ray fine structure spectra of HNO_3 leached ore, showing resolved components of tri- and tetravalent cerium based on CeF_3 and CeO_2 reference spectra, respectively; Initial HNO_3 concentration was 5.0 mol/dm^3 . Leaching time was 24 hours.

された。硝酸の持つ酸化力によって、浸出した3価のセリウムの一部が4価に酸化され酸化セリウム (CeO_2) として沈殿したため硫酸の場合と比べセリウムのみの浸出

Fig. 6 Relationship between La dissolution and Pr, Nd, Sm, Eu and Th dissolution after (a) H_2SO_4 , (b) HCl and (c) HNO_3 leaching; Initial H_2SO_4 , HCl and HNO_3 concentration were 5.0 mol/dm^3 . Leaching time was 24 hours.

率が低いと考えられる[17]。硝酸を用いた場合のセリウム以外の軽希土類の浸出率はほぼ塩酸の場合と同等の浸出率が得られているため、塩酸と同様のメカニズムで浸出していると考えられる。

Fig. 6 に 5.0 mol/dm³ 硫酸、塩酸および硝酸を用いた場合に得られたランタンの浸出量とプラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウムおよびトリウムの浸出量の関係を示す。Fig. 6 より、いずれの酸を用いた場合でもランタンの浸出量とプラセオジウム、ネオジウム、サマリウムおよびトリウムの浸出量は良好な直線関係を得た。よって、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムおよびトリウムはランタンと同じ鉱石中に含まれており、その鉱石が溶解することにより浸出していることが示唆された。3.1 に示した MLA 分析の結果から、ランタン、トリウムおよびネオジウムは britholite-(Ce) および Monazite-(Nd) にともに含まれていることが確認されていたが、プラセオジウムとサマリウムも同様に、britholite-(Ce) や monazite-(Nd) に含まれていることが示唆された。一方で、Fig. 6 よりランタンの浸出量とユウロピウムの浸出量は良好な直線関係が得られなかった。よって、ユウロピウムはネオジウムなどとは違いランタンとともに浸出していないことが確認された。ユウロピウムは先述したとおり、セリウムと同様に 2 価および 3 価の複数の価数を有している。3 価のユウロピウムはほかの希土類元素と似た挙動を示すが、2 価のユウロピウムはアルカリ土類金属と似た挙動を示すため、ほかの希土類元素とは異なる挙動を示す。Fig. 6 に示すように本研究でもユウロピウムはほかの軽希土類と異なる挙動を示したため、本研究で用いた鉱石中のユウロピウムは 2 価として存在し、britholite-(Ce) や monazite-(Nd) ではなく斜長石などのケイ酸塩鉱物に含まれていることが示唆された[18]。

3.5 浸出残渣の X 線吸収微細構造分析結果

3.4 より 5.0 mol/dm³ 硝酸を用いた浸出実験後は CeO₂

が生成していることが示唆されたため、XAFS 分析によって浸出残渣中のセリウムの形態を調査した。Fig. 7 に浸出残渣の Ce-L_{III} 端における XAFS スペクトルを示す。Fig. 7 に示すスペクトルを用いて XANES 解析を行った結果、残渣中のセリウムは 29.5% が 3 価、70.5% が 4 価のセリウムとして存在していることが明らかとなった。よって、硝酸の酸化作用によって、溶液中の一部の 3 価が 4 価に酸化され CeO₂ として沈殿していることが確認された。

4. 結 言

粉碎によりメカノケミカル反応を誘起した風化残留型希土類鉱石を対象として、軽希土類浸出に与える酸の影響を評価した。5.0 mol/dm³ の硫酸、塩酸および硝酸を用いて軽希土類浸出を試みたところ、3 種類の中で塩酸を用いた場合がユウロピウムを除く軽希土類に対してもっとも高い浸出率を得た。硫酸を用いた場合は、セリウムのみ塩酸と同程度の浸出率が得られたが、そのほかの軽希土類は塩酸と比べ浸出率は低い値を示した。一方で、硝酸を用いた場合はセリウム以外の軽希土類に対しては塩酸と同程度の浸出率が得られたが、セリウムのみ塩酸や硫酸と比べ低い浸出率を示した。XAFS 分析の結果から、硝酸の場合は硝酸が酸化力を持つため、溶液中の一部の 3 価のセリウムが 4 価に酸化され CeO₂ として沈殿するためであることが確認された。

[謝辞] 本研究の一部は早稲田大学・理工学術院総合研究所重点領域・持続的未來社会研究所の活動として行われた。

本研究の XAFS 測定は、科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL5S1 (実験番号: 201801021) と公益財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8 の BL14B2 (課題番号: 2018A1798) で行った。

References

- [1] S. Hattori, N. Murayama, J. Shibata, Leaching and separation of rare earth elements from waste fluorescent powder, The Soc. of Chem. Engineers, Jpn. 39 (2013) 472–478.
- [2] H. Sekimoto, T. Kubo, K. Yamaguchi, Development of a new recycling process for neodymium permanent using B₂O₃ flux, J. of MMIJ 130 (2014) 494–500.
- [3] Q. Zhang, F. Saito, Non-thermal extraction of rare earth elements from fluorescent powder by means of its mechanochemical treatment, Shigen-to-Sozai 114 (1998) 253–257.
- [4] Q. Zhang, J. Lu, F. Saito, Selective extraction of Y and Eu by non-thermal acid leaching of fluorescent powder activated by mechanochemical treatment using a planetary mill, Shigen-to-Sozai 116 (2000) 137–140.
- [5] I. Shunso, M. Hiroyasu, Ore deposit types for rare earth element (REE) resources, Chishitsu News 624 (2006) 10–29.
- [6] Y. Mitani, Y. Tsunazawa, T. Okura, C. Tokoro, Enhancement of copper leaching from chalcopyrite using wet-type ball mill, J. Soc. Powder Technol., Jpn. 52 (2015) 723–729.
- [7] M. Minagawa, S. Hisatomi, T. Kato, G. Granata, C. Tokoro, Enhancement of copper dissolution by mechanochemical activation of copper ores: correlation between leaching experiments and DEM simulations, Adv. Powder Technol. 29 (2018) 471–478.
- [8] T. Kato, G. Granata, Y. Tsunazawa, T. Takagi, C. Tokoro, Mechanism and kinetics of enhancement of cerium dissolution from weathered residual rare earth ore by planetary ball milling, Minerals Eng. 134 (2019) 365–371.
- [9] D. Chaiko, S. S. Rocks, T. Walters, S. Asihene, C. Eyzaguirre, R. Klepper, F. Baczek, G. McMahon, The flsmidth rapid oxidative leach (ROL) process. Part II: a new chemical activation process for chalcopyrite, The conference of metallurgists (2015) pp. 1–15.
- [10] T. Yamamoto, A. Yukumoto, Apparent chemical shifts at x-ray absorption edges of 3d-, 4f-, 5d- and 5p-elements for empirical chemical state analysis, Bunseki Kagaku 62 (2013) 555–563.
- [11] A. Battengel, A. Batnasan, A. Narankhuu, K. Haga, Y. Watanabe, A. Shibayama, Recovery of light and heavy rare

- earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation, *Hydrometallurgy* 179 (2018) 100–109.
- [12] Y. Takaya, T. Hiraide, K. Fujinaga, K. Nakamura, Y. Kato, A study on the recovery method of rare-earth elements from REY-rich mud toward the development and the utilization of REY-rich mud, *J. of MMIJ* 130 (2014) 104–114.
- [13] Y. Takahashi, Oxidation state of cerium in rocks and its geochemical implications, *The Japanese Soc. for Synchrotron Radiat. Res.* 15 (2002) 86–95.
- [14] D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo, User's guide to phreeqc(version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, US geological survey, U. S. A. (1999) 1–497.
- [15] C. Tokoro, Shoshinsyanotameno phreeqcnioru hannokaisekinyumon, R&D support center, Tokyo, Japan (2016) pp. 3–113.
- [16] J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac, Minteqa2/prodefa2—a geochemical assessment model for environmental systems: user manual supplement for version 4.0, Environmental research laboratory, Office of research and development, U. S. Environmental protection agency, Athens, U.S.A. (1998) 43–47.
- [17] A. M. T. S. Bandara, G. Senanayake, Leaching of rare-earth, calcium and minor metal ions from natural fluorapatite in perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acid solutions: effect of proton activity and anion participation, *Hydrometallurgy* 153 (2015) 179–189.
- [18] M. Ogasawara, Geochemistry of rare-earth elements, *Min. Geology* 39 (1989) 166–176.