硫酸水溶液による一次硫化銅精鉱の浸出に及ぼす pH および温度の影響 *

趙 成 珍¹ 千 田 侑² 迫 田 昌 敏³
田 村 宗 之⁴ 中 村 英 克⁵ 木 田 祥 治⁶

Effects of pH and Temperature on the Leaching Reaction of Primary Copper Sulfide Fine Ore in Sulfuric Acid Aqueous Solution

by Seongjin JOE^a, Tadashi CHIDA^b, Masatoshi SAKODA^c, Hidekatsu NAKAMURA^d,
Muneyuki TAMURA^e and Yoshiharu KIDA^f

- a. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Senior Researcher: Metals Technology Center9-3, Furudate, Kosaka-kouzan, Kosaka, Akita 017-0202, JAPAN (Corresponding author E-mail: mtcjogmec4@ink.or.jp)
- b. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Senior Advisor
- c. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Senior Researcher
- d. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Researcher
- e. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Senior Researcher
- f. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Director: 1310 Omiya-Cho, Saiwai-Ku Kawasaki 212-8554, JAPAN

The chemical leaching of chalcopyrite was carried out to investigate the effects of temperature, ferrous ions and pH values on the leaching rate. The copper extraction of chalcopyrite attained 94% after 11 days when the initial pH value was 0.7 and the extraction temperature was 60 centigrade, while it was under 5% at pH 2.0. If the temperature was over 40 centigrade containing sufficient sulfuric acid, the passivation was not taken place which indicates increasing in the reaction temperature is one of the efficient ways to prevent from passivation occurrence. When the ferrous ions with the amount of 1.8 g/l was added (as initial), the copper extraction was 93% after 5days at pH 0.7 and 60 centigrade. The extraction rate was faster by 2.6 times than the case of the extraction without ferrous ions. This is considered that high concentration of ferric ions oxidized from ferrous ions by dissolved oxygen worked as an oxidant for concentrate leaching. However, the high concentration of ferric ions seems to be an inhibitor for chalcopyrite chemical leaching when both initial pH and the temperature are low. When the pH value was controlled constantly, the higher dissolution rate was obtained at the lower pH range at over 40 centigrade. This shows sulfuric acid concentration plays a significant role in the chemical leaching of chalcopyrite. Moreover, when the temperature is less than 30 centigrade, passivation was taken place at pH controlled below 1.0; passivation occurs easier in the higher range of initial sulfuric acid concentration. Concerning passivation, some more research is necessary. We also examined leaching behavior of several kinds of chalcopyrite concentrates. The IOCG chalcopyrite leaching behavior seems to be similar with our leaching results mentioned right above but we found that there was a difference like leaching rate. This is considered that iron minerals were contained as impure compounds in respective chalcopyrite samples.

KEY WORDS: Chemical Leaching, Chalcopyrite Concentrate, IOCG Deposits, pH Control, Ferrous Ion

1. 結 言

一次硫化銅鉱は銅鉱物として埋蔵量の約7割を占めていると推定されている。また、高品位の枯渇および環境汚染への年々規制強化などで、乾式製錬では開発が困難な低品位鉱物を中心に湿式製錬における大気圧下化学リーチング(塩酸浴および硫酸浴)、バイオリーチングおよび高圧酸化リーチング技術が開発されつつある¹⁾。

バイオリーチングはその中でも、環境および経済的面において最も有望な技術の一つであるが、硫酸水溶液中、その浸出速度は

*2008年5月12日受付 2009年2月9日受理 資源・素材学会平成19年東北支部大会(2007年11月15日),平成20年春季大会(2008年3月31日)にて一部発表

- 1. 普通会員 環境博 (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 主任研究員
 - 2. 普通会員 工博 (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 顧問
 - 3. 普通会員 (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 主任研究員
 - 4. 普通会員 (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 研究員
 - 5. 普通会員 (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 主任研究員
 - 6. 普通会員 (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 評価部業務評価課長
- [著者連絡先] FAX: 0186-29-3849

E-mail: mtcjogmec4@ink.or.jp

キーワード: 化学浸出, 黄銅鉱, 一定 pH, IOCG 鉱床, Fe²⁺

Table 1 Main components of the concentrate (wt%: by DOWA TECHNOLOGY RESEARCH Co., Ltd.).

Copper	Iron	Sulfur	Others
28.9	28.9	31.9	10.3

きわめて遅いため、現状、実用化するのは困難である。この問題を回避するための一つの方法として、60℃以上で好熱性細菌を用いたバイオリッチングが注目されつつあり、わずか10日で一次硫化鉱を90%の銅浸出できることが報告^{2,3)}されている。なお、それによればヒープ内部の温度は60℃に達している。

このように温度が高い場合、微生物による反応と同時に純粋な化学的浸出反応も並行して大きな割合で起こり、これを無視することはできない。中澤らは30℃で化学的浸出の際、銀イオンや活性炭を適量添加すると銅浸出性が改善されると報告している^{4,5)}。広吉らは、30℃で銅の浸出が硫酸第二鉄水溶液より硫酸第一鉄水溶液でより促進される実験結果から、黄銅鉱の浸出では酸化還元電位を適切に制御しなければならないと報告している^{6,7)}。

本研究では酸化鉄型銅金鉱床 (IOCG deposits) の黄銅鉱精鉱 (以下 IOCG 銅精鉱という) を対象にし、化学的浸出反応に及ぼす pH や Fe^{2+} の濃度や温度などの影響を調べることを目的とした。具体的には、回分実験として所定反応温度下で、初期 pH を所定の値とし、反応進行中に pH 値を制御しない実験と外部から硫酸水溶液を供給することにより、反応進行中の pH を一定に保持する実験を行い、各々の反応挙動を検討した。

2. 実験方法

2・1 鉱石

Table 1 は使用したアタカマ鉱山から入手した IOCG アタカマ黄銅鉱精鉱 (粒径 100 μm 以下) の主要成分の組成を示したものである。精鉱に付着した浮選剤や鉱石表面の酸化物および微生物を除去するため、以下の処理を実施し実験に供した。

- ①対象銅精鉱 35g とエタノール 100ml を 300ml ビーカーに入れ、超音波洗浄機に 30 分間かける。
- ②吸引ろ過器でろ過し、エタノールを除去する。
- ③この残渣を 1mol/l の希硝酸 100ml に浸し、表面の酸化物を除去する。
- ④再度吸引ろ過器でろ過し、希硝酸を滅菌水で十分に洗い流す。
- ⑤残渣を再度エタノールに浸し、50℃、1/100 気圧の条件でエタノールが完全に蒸発するまで乾燥する。

2・2 実験装置および実験方法

2・2・1 初期 pH の影響および温度の影響 300ml 三角フラスコに前処理済みの精鉱 2.5g と所定初期 pH (0.7, 1.0, 2.0 および 2.5) の硫酸水溶液 100ml を入れて、温度 30, 40, 50, 60 および 70℃の条件下で実験を行った。

全ての浸出実験は振とう機 (TAITEC 製 BR-23FH (50℃以上実験), TAITEC 製 BR-300LF (40℃実験) および高崎製 TB-98S (30℃実験)) を用い、振とう数は 120rpm とした。実験中に蒸発した水分はサンプリグの際、フラスコの重さを測定して滅菌水で補った。浸出率を評価するため、定期的に 1ml をサンプルとして採取し、0.2 μm のフィルターでろ過後、pH、銅イオン濃度 (ICP 発光分光分析装置 (セイコーインスツル (株) 製 SPS3100 型)), ORP、全鉄イオン (ICP 発光分光分析装置) および Fe^{2+} (フェナントロリン吸光度法による分光光度計 (日立ハイテック製 U-1900 型)) の濃度を測定した。

Table 2 Main components of 3 kinds of ore samples (wt%: by DOWA TECHNOLOGY RESEARCH Co., Ltd.).

Samples**	Copper	Iron	Sulfur	Others
OM	23.5	30.3	33.2	13.0
CQ	21.3	23.5	24.9	30.3
LC	26.8	27.8	32.5	12.9

**OM: 大峰, CQ: Copper Queen, LC: La Canderlia

2・2・2 Fe^{2+} の影響 2・2・1 と同様の条件下で 1.8g/l の Fe^{2+} を添加することにより Fe^{2+} の影響を調べた。

2・2・3 他鉱物試料のリーチング挙動との比較 前述した IOCG アタカマ黄銅精鉱の浸出挙動との比較のために用いた鉱物試料は、大峰, Copper Queen および La Canderlia 各鉱山の黄銅鉱 (大峰および Copper Queen: 鉱石鉱物粉砕物, La Canderlia: 銅精鉱) であり、Table 2 に主要成分の組成を示した。黄銅鉱の含有率は計算上それぞれ 68, 62 および 77% であり、粒径は 100 μm 以下である。アタカマ精鉱および La Canderlia 精鉱は 2・1 に示した前処理を行っているが、他の鉱物試料は前処理を行っていない。

浸出実験は 300ml 三角フラスコ内で pH0.7 の 100ml 硫酸水溶液に、それぞれの鉱物試料を 2.5g 入れて行った。

2・2・4 pH コントロール実験下でのリーチング実験

温度 30, 40, 50, 60 および 70℃の条件下で pH を 0.7 から 2.0 の範囲内で一定に制御する実験を行った。すなわち、サンプリグ時に測定した pH を基に、浸出で消費された硫酸量を計算し、その分を濃硫酸で補うことにより pH を一定にした。

3. 実験結果および考察

3・1 初期 pH の影響および温度の影響

3・1・1 温度の影響 Fig. 1 (a) - (d) に pH0.7 における IOCG 銅精鉱の温度依存性 (銅、鉄イオン濃度および pH の経過時間挙動) を示した。温度 70, 60, 50 および 40℃で、それぞれ 9 日で 93%, 11 日で 94%, 20 日で 86%, および 34 日で 83% の銅イオンが浸出され、きわめて高い浸出率となった。この結果から、銅浸出率は同じ初期硫酸濃度の場合、温度が高いほど浸出速度は高くなることが分かる。銅浸出とともに pH も上昇していることから式 (1) の反応が考えられる。

一方、30℃では 13 日後 12% のところでほぼ頭打ちとなり、このような比較的低い温度では式 (1) の浸出反応が停滞しやすい傾向があると考えられる。このような停滞現象は 40℃以上の温度の条件では現れてないことから温度を上げることが停滞現象を改善する有効な手段の一つであると言える。

なお、Fig. 1 (a) の各温度における近似的な初期反応速度を求めてみると、40℃以上の温度では 10℃上昇するごとに浸出速度はおおよそ 1.5 倍上昇している。

Fig. 1 (b), (c) より、全鉄 (Fe^{2+} および Fe^{3+}) イオン浸出挙動も銅イオンの浸出挙動と同様な傾向を示していた。しかし、 Fe^{2+} 濃度は 70, 60, 50 および 40℃で、ある点に達するとその後は横ばいとなり、その時の pH はそれぞれ 1.3, 1.2, 1.3 および 2.0 であった。このことから 50℃以上の温度では比較的低い 1.2-1.3 程度の pH で Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化反応、すなわち式 (2) が起きやすいと考えられる。

Fig.1 Changes in dissolved copper(a), total iron ions(b), ferrous ions(c) and pH(d) on chemical leaching at from 30°C to 70°C and pH0.7 with IOCG copper concentrate.

Fig.2 Changes in dissolved copper(a), total iron ions(b), ferrous ions(c) and pH(d) on chemical leaching at from pH0.7 to 2.5 and 60°C with IOCG copper concentrate.

このような溶存酸素による酸化で生成した Fe^{3+} により、式 (3) の黄銅鉱の浸出反応が進行した可能性がある。

これは比較的高温では Fe^{3+} は強い酸化剤となるからである。

Fig. 1 (a) のグラフを見て分かるように 40°C では実験後半になると浸出速度は時間経過とともに明らかに減少していくのに対し、50°C 以上の温度では銅浸出速度の変化は比較的に少ない。すなわち、Fig. 1 (d) のように経過時間とともに急激に pH が上昇し、このように水素イオンが減少しているにもかかわらず、浸出速度は減速せず、ほぼ一定の浸出速度を維持していることは、この温度では式 (3) の反応が寄与したからだと推定される。また、70°C のような高い温度では比較的低 pH でも急激な全鉄濃度の減少が見られる (Fig. 1 (b))。これは式 (4)

で示されるようなジャロサイトの生成に伴う Fe^{3+} の液中濃度の低下によると考えられる。このような沈殿生成は Fig.1 (a) のグラフを見て分かるように浸出最終段階における浸出速度低下の一つの原因と考えられる。

3・1・2 pH の影響 Fig. 2 (a) - (d) に 60°C における pH の影響 (銅、鉄イオン濃度および pH の経過時間挙動) を示した。Fig.2 (a) を見て分かるように初期 pH0.7 では、実験開始 12 日経過後 93% の浸出率を示しており、これは前述したように式 (1) で計算される初期添加した硫酸量に相当する浸出率である。用いた

黄銅鉱量および硫酸量をモルで換算すると、それぞれ 0.11 および 0.23mol/l となっている。一方、pH1.0, 2.0 および 2.5 では、これらの値がそれぞれ 0.11, 0.008 および 0.002 mol/l であり、この硫酸が式 (1) に従って全て反応したと仮定した場合、計算上浸出率はそれぞれ 50, 5 および 1% となり、ほぼ実験結果と一致している。すなわち、この結果からも、少なくとも 60°C 前後の温度範囲における、式 (1) に従う酸化反応は単純な酸消費反応でもあることが分かる。

Fig. 2 (b), (c) に示した全鉄イオン及び Fe^{2+} の挙動を見てみると、全鉄イオンは銅イオンとほぼ同じ浸出傾向を示しているが、 Fe^{2+} の濃度は 7 日経過後減少している。これは、時間経過とともに pH が上昇し (Fig.2 (d))、式 (2) の酸化反応が促進されたためであろう。特に、初期 pH0.7 の場合、反応開始から 7 日経過後を見ると、銅の浸出は進行しているものの、 Fe^{2+} はほぼ横ばいとなっている。このことより、酸化した Fe^{3+} により式 (3) の浸出反応が加わると推定されるが、総括反応は式 (1) となるため、全体的な浸出率は初期添加した硫酸濃度に比例すると言える。

3・2 Fe^{2+} の影響

常温における Fe^{2+} の影響に関しては広吉らの研究により、報告されている^{6,7)}。ここでは Fe^{2+} が各温度および pH でどのような影響を及ぼしているか考察した。

Fig. 3 (a) - (l) は初期 pH0.7, 1.0 及び 2.0 と温度 30, 40, 50 および 60°C の条件下で Fe^{2+} (添加量: 1.8g/l) の影響を示している。反応系に Fe^{2+} を加えることで、加えない場合とは異なる複雑な結果を示している。

まず、Fig. 3 (a) を見て分かるように初期 pH0.7 の条件下で

Fig.3 Changes in dissolved copper (a,b and c), total iron ions (d, e and f), ferrous ions (g, h and i) and pH (j, k and l) on chemical leaching in the presence of initial ferrous iron concentration 1.8g/l at each pH and each temperature.

60℃は他の条件と比較して、かなり速い浸出速度が得られ、5日で93%銅が浸出している。これは Fe^{2+} を添加しない実験結果 (Fig. 1) と比べ、およそ2.6倍も浸出が加速されていることになる。Fig.3 からいずれの pH でも温度が高い方が溶存酸素による Fe^{2+} の酸化速度が速いことが見てとれる。pH も銅浸出とともに上昇していく。初期 pH0.7 と 60℃で銅浸出が終わるまでの Fe^{2+} の挙動をみると他条件と異なり、前半部は減少し後半部は上昇している。このことは浸出において式 (2) および (3) で示される化学反応の寄与が大きくなったためと考えられる。

また、Fig. 3 (c) から分かるように初期 pH が比較的高い 2.0 の時、 Fe^{2+} の添加による銅浸出促進が一番顕著に現れている。添加しない場合、Fig. 2 (a) から分かるように浸出率はせいぜい数パーセントしかないが、 Fe^{2+} の添加により、温度 60, 50, 40 および 30℃において、それぞれ 14 日で 86%, 21 日で 84%, 57 日で 89% および 55 日で 34% と極めて高い浸出率となっている。

しかし、 Fe^{2+} 添加の試験では銅浸出の阻害も現れている。初期 pH0.7 の場合は 50℃以下で、初期 pH1.0 の場合は 40℃以下で、 Fe^{2+} 無添加の試験と比べて、銅浸出率はかなり低くなっている。これは Fig3 (d) - (i) から、初期 pH が低い場合、試験溶液中の Fe^{3+} の濃度が高くなっており、高濃度の Fe^{3+} が阻害の一つの因子になった可能性が考えられる。つまり、温度が比較的低い場合においては式 (3) の反応は期待しにくいだけでなく高濃度の Fe^{3+} はむしろ阻害因子になった可能性がある。このことから、pH2.0 の条件で最も銅浸出率が高かった理由は式 (4) の反応により阻害因子が沈殿により減少するとともに硫酸が供給されたためと考えられる。

以上から、 Fe^{2+} の添加による銅浸出促進の効果は、60℃以上

Fig.4 Chemical leaching with different chalcopyrite materials at 60℃ and pH0.7.

の場合は pH が低いほど、40℃以下の場合には pH2.0 以上で高くなる傾向が見られる。このように複雑な結果になったのは Fe^{2+} の添加により、新たな阻害因子が加わったためと考えられる。

3・3 他鉱物試料のリーチング挙動との比較

Fig. 4 (a) - (c) に鉱物試料の違いによる硫酸浸出の結果を示した。Fig. 4 (a) から分かるように、La Candelaria は実験開始後 13 日で 91%、Copper Queen は同 12 日で 90%、大峰は同 10 日で 90%、アタカマは同 12 日で 93% 浸出されている。

銅の浸出率は鉱石の違いにかかわらずおおむね同じ傾向を示している。詳細に見てみると大峰と Copper Queen が他の試料と比べやや浸出が速いのは、これらが比較的多く鉄鉱物を含んでおり、Fig. 4 (b), (c) から分かるように、溶出した鉄イオンによって銅浸出反応が加速されたためと推定される。アタカマと La Candelaria は似たようなタイプの鉱床⁸⁾の銅精鉱であるため、ほぼ一致した浸出挙動の傾向を示している。

3・4 pH コントロール実験下でのリーチング実験

Fig. 5 (a) - (e) は、温度 70℃で、pH を所定の値に保持した場合の実験結果を示したものである。Fig.5 (e) には pH の経過時間推移を示した。上下の変動はあるものの、ある程度一定の値に制御されている。

近似的な初期速度を評価するため、実験開始後 6 日後における銅浸出率を見てみると、pH0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5 および 2.0 において、それぞれ 92, 61, 51, 40, 18 および 7% であった。pH が低ければ低いほど、初期浸出速度は大きいことが分かる。さらに、浸出曲線全体を見てみると、pH1.5 以下では、前述した式 (3) の Fe^{3+} による浸出促進がはっきりと現れている。このことから、70℃の高温では水素イオン濃度が高く、 Fe^{2+} の酸化により生ずる Fe^{3+} の濃度が高いほど、よく浸出することが分かる。鉄イオンの生成挙動は Fig. 5 (b), (c) から分かるように、銅浸出挙動と同様な傾向を示している。ただし、pH2.0 の場合、 Fe^{3+} がジャロサイトを形成して沈殿しやすくなり、Fig. 5 (b) のように反応後半で鉄濃度の停滞が見られる。しかし、この沈殿生成は銅浸出にほ

Fig.5 Changes in dissolved copper(a), total iron ions(b), ferrous ions(c), ORP(d) and pH(e) on chemical leaching at 70°C and at pH ranging from 0.7 to 2.0 with IOCG copper concentrate.

とんど影響を与えておらず、pH2.0の比較的高いpHであっても、一定の速度で浸出が進行している。このことから高温で且つ硫酸供給さえあれば、浸出反応は進行できることを示唆している。

Fig. 6は比較的低温である40°Cでの銅浸出結果を示したものである。Fig.5に示す70°Cの実験結果と比較すれば、浸出速度がやや遅くなっているものの、その浸出挙動の傾向に大きな違いはない。このことから適切な濃度の硫酸が供給されれば、比較的低温の40°Cでも良い浸出が期待されることが分かる。

一方、Fig. 7は30°Cにおける実験結果を示したものであるが、この図から分かるように、本実験範囲で最も低い温度である30°Cの場合は、40°C以上の温度における浸出挙動の傾向と大きく異なっている。すなわち、まず、pH0.7から1.0の間の浸出傾向を見ると、初期速度はほぼ同じであるものの、ある時間経過すると浸出率は頭打ちとなり、pHが低いほど頭打ちとなる浸出率の値は低い傾向が見られる。しかし、pHが1.5および2.0のように比較的高いところでは、速度は遅いものの、浸出の停滞による頭打ちは見られず、浸出率は時間に対しほぼ直線的に伸びている。このことから比較的低温である30°Cの条件であってもpHが1.5-2.0程度に保持できれば、鉱石表面で生成する緻密な元素硫黄等のような抑制効果を少なくできる可能性が示唆される。比較

Fig.6 Changes in dissolved copper on chemical leaching with IOCG copper concentrate at 40°C and each controlled pH.

Fig.7 Changes in dissolved copper on chemical leaching with IOCG copper concentrate at 30°C and each controlled pH.

的低いpHで浸出が停滞する理由として、浸出に伴って生ずる沈殿あるいは生成する元素硫黄などの影響が考えられるものの、高いpHで停滞が見られないところから、必ずしも単純に固体生成物による影響だけでは説明できない。

4. 結 論

IOCG 銅精鉱を対象にして、硫酸水溶液中における、温度、pH および Fe^{2+} の濃度の影響を調べた。その結果、以下の知見を得た。

- (1) IOCG 銅精鉱は、硫酸水溶液中において、30°Cで浸出速度は停滞するものの、40°Cとわずか10°Cの温度上昇だけで、停滞現象がなくなり、40°C以上の温度を与え、硫酸濃度を十分確保すれば、高い銅浸出率が得られる。
- (2) Fe^{2+} の添加条件の実験から、60°CではpHの低い場合、硫酸水溶液だけより2.6倍も浸出速度の向上が示された。一方、比較的低温である50°C以下では浸出率に阻害が見られた。これは Fe^{2+} の空気酸化により、高濃度の Fe^{3+} が阻害の因子となったためと考えられる。
- (3) アタカマ以外の黄銅鉱試料を用いた比較実験によれば、含まれる鉄鉱物により多少の違いがあるものの、大きな違いは見られなかった。
- (4) 硫酸水溶液中において、pHを所定の値に保持した実験により、40°C以上且つpHが低いほど極めて高い浸出率が得られた。なお、比較的高いpHであるpH2.0の条件であっても停滞現象は見られず、良い浸出が期待されることが分かった。また、比較的低温である30°CではpHが低いほど停滞現象が早く現れたものの、pH1.5～2.0に保たれた場合は停滞が現れずほぼ直線的に浸出する興味深い現象が現れており、これは単純に上述の二次生成物による影響だけでは説明できない。

References

- 1) J.A.Muñoz,D.B. Dreisinger,W.C.Cooper and S.K.Young: Hydrometallurgy, **88** (2007) , 3-18.
- 2) Wolfgang Sand, Tilman Gehrke, Peter-Georg Jozsa and Axel Schippers: Hydrometallurgy, **59** (2001) , 159-175.
- 3) J. J. Plumb, B. Gibbs, M. B. Stott, W. J. Robertson, J. A. E. Gibson, P. D. Nichols, H. R. Watling and P. D. Franzmann: Minerals Engineering, **15** (2002) , 787-792.
- 4) Hiroshi Nakazawa, Hisashi Fujisawa and Hayato Sato: Int. J. Miner. Process., **55** (1998) , 87-94.
- 5) Hayato Sato, Hiroshi Nakazawa and Yasuo Kudo: Int. J. Miner. Process., **59** (2000) , 17-24.
- 6) Naoki Hiroyoshi, Masahiko Hirota, Tsuyoshi Hirajima and Masami Tsunekawa: Hydrometallurgy, **47** (1997) , 37-45.
- 7) Naoki Hiroyoshi, Masatoshi Arai, Hajime Miki, Masami Tsunegawa and Tsuyoshi Hirajima: Hydrometallurgy, **64** (2002) , p.257-267.
- 8) Robert Marschik, Richard A. Leveille and Walter Martin: Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and Related Deposits, **1** (2002) , 163-175.