

## Mechanochemická predúprava a tiosíranové lúhovanie striebra z komplexného sulfidického koncentrátu

Jana Ficeriová<sup>1</sup>, Peter Baláž<sup>1</sup>, Eva Boldižárová<sup>1</sup>

### *Mechanochemical pretreatment and thiosulphate leaching of silver from complex sulphide concentrate*

The refractory character of complex ores and concentrates is at present one of the main problems of their metallurgical processing. The research activity in this sphere is aimed at the methods of improving the process of metal extraction from the sulphidic minerals representing the major components of these ores and concentrates.

One of the sulphidic components of complex ores is tetrahedrite. It represents a compound of complicated structure containing several metals among which copper, antimony and arsenic prevail. Some deposits are especially rich in silver. The Peruvian complex sulphidic concentrate of provenience Casapalca is each from these rich deposits.

In this study the physico-chemical transformations and leachability of silver from Peruvian sulphide concentrate mechanochemically activated by ultrafine alkaline milling in the attritor were investigated. The experiments with alkaline leaching of using samples have shown that this hydrometallurgical process represents an effective method to prepare of treated concentrate with physico-chemical means for further leaching process. Ammonium thiosulphate were used as agent for obtain of silver to leaching solution.

The leaching of as-received concentrate with the alkaline thiosulphate solution afforded only 6 % Ag into leach. The use of milling in attritor as an innovation method of pretreatment brought about 57% of structure degradation of tetrahedrite as silver-bearing mineral in concentrate as well as to the increase in specific surface area from the original value  $0.26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  to the maximum value of  $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . This pretreatment has been performed in an attritor using the method of experiment design. The physico-chemical changes had influence on the two step process of thiosulphate leaching of silver.

The optimum results obtained by mechanochemical pretreatment and subsequent leaching of the concentrate with ammonium thiosulphate were achieved by using milling time 30 min and weight of sample 30 g. Maximum 99 % recovery of Ag was reached already after 3 min of leaching.

**Key words:** mechanochemical pretreatment, thiosulphate leaching, complex sulphide concentrate, silver.

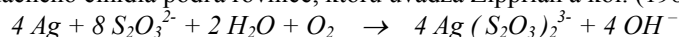
### Úvod

Súčasná situácia a problémy v slovenskom rudnom baníctve podnecujú mnohých vedeckých pracovníkov aj súkromné spoločnosti na hľadanie riešení so zameraním na využitie ložísk rúd neželezných kovov, ktoré obsahujú väčšinou relatívne chudobné a zložité surovinové zdroje. Potreba ich komplexného a hospodárneho využitia je dôvodom na zavedenie nových technologických postupov úpravy a spracovania (Baláž, 2000).

Hydrometalurgické spracovanie rúd a koncentrátov s obsahom zlata, resp. striebra je v súčasnosti najrozšírenejší spôsob získavania týchto ušľachtilých kovov (Haque, 1987). Jeho princíp spočíva v rozpúšťaní zlata a striebra v roztokoch so silnými oxidačnými vlastnosťami za tvorby stabilných komplexov a ich následnej precipitácii zo získaných výluhov.

Doposiaľ najpoužívanejšou metódou pre extrakciu zlata, resp. striebra z drahokovových rúd a koncentrátov je kyanizačná metóda (Habashi, 1987). Negatívne stránky kyanizačného procesu pri získavaní ušľachtilých kovov sa však stali podstatným dôvodom skúmania celého radu reagensí s vyhovujúcimi technologickými parametrami ako je netoxičnosť, či nízka toxicita, vhodná kinetika procesu, selektívnosť voči ušľachtilým kovom, úmerná cena a možnosť výroby v priemyselnom meradle.

Medzi alternatívne nekyanidové reagentie vhodné na lúhovanie sulfidických rúd a koncentrátov s obsahom Au a Ag patria popri dostatočne známej tiomočovine aj menej preskúmané tiosíranové roztoky (Ficeriová a kol., 1998; Marsden and House, 1994). Lúhovanie striebra v zásaditom roztoku tiosíranu prebieha v prítomnosti oxidačného činidla podľa rovnice, ktorú uvádza Zipprian a kol. (1988)



Jestvujúce technologické postupy však nie sú schopné spracovávať refraktórne rudy a komplexné sulfidické koncentráty s obsahom Ag za účelom jeho extrakcie ekonomickým spôsobom (Acma a kol., 1993).

Striebro sa nachádza vo viac ako dvesto mineráloch, pričom význam pre prax má z nich približne dvanásť (Gasparrini, 1995). Striebro je často prítomné v sulfidických rudách neželezných kovov ako prímes v galenite, sfalerite, tetrahedrite a pyrite. Tetrahedrit, ktorého všeobecný vzorec je  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10} (\text{Zn}, \text{Fe})_2 (\text{Sb}, \text{As})_4 \text{ S}_{13}$  patrí medzi sulfidy striebra, ktoré sú veľmi ťažko lúhovateľné (Baláž a kol., 1994).

Mechanická aktivácia patrí k inovačným postupom, ktoré intenzifikujú technologické postupy cestou tvorby nových povrchov a vytvárania štruktúrnych defektov tuhej fázy (Tkáčová, 1989). Mechanický účinok na

<sup>1</sup> Ing. Jana Ficeriová, PhD., Prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc., RNDr. Eva Boldižárová, CSc.: Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované a revidované verzia dodaná 23.5.2003)

tuhú fázu je vhodným postupom ako zabezpečiť pohyblivosť jej štruktúrnych elementov a akumulovať mechanickú energiu, ktorá sa potom využije v následných procesoch lúhovania, čoho výsledkom je rýchla a výrazná extrakcia ťžitkových kovov (Ficeriová a kol., 1999).

Z uvedeného dôvodu sa z nových postupov v súčasnosti aplikuje mechanochemická predúprava pri použití vysokointenzívnych mlynov, kde spolu so zdobňovaním dochádza aj k mechanickej aktivácii sulfidických minerálov, ktoré sú prítomné v komplexných koncentrátoch (Baláž 2000).

Cieľom tohto príspevku bolo preskúmať možnosť alternatívneho nekyanidového postupu lúhovania striebra v roztoku tiosíranu amónneho z komplexného sulfidického koncentráta peruánskej proveniencie pri intervencii mechanochemického lúhovania v prostredí sulfidu sodného.

### Materiál a metodika práce

Pre výskum bol použitý komplexný sulfidický koncentrát (ložisko Casapalca, Peru). Jeho chemické zloženie je uvedené v tabuľke 1.

Tab.1. Chemické zloženie koncentráta Casapalca.  
Tab.1. Chemical composition of Casapalca concentrate.

| Komponenty [%]          |                         |       |       |     |      |      |      |    |      |                  |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|-----|------|------|------|----|------|------------------|
| Ag [g t <sup>-1</sup> ] | Au [g t <sup>-1</sup> ] | Cu    | Pb    | Zn  | Fe   | Sb   | As   | S  | Na   | SiO <sub>2</sub> |
| 15 500                  | 0.9                     | 19.49 | 16.52 | 8.8 | 3.35 | 8.25 | 3.23 | 29 | 0.02 | 0.73             |

Mineralogické zloženie koncentráta tvoria tetraedrit Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, tennantit Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, galenit PbS, sfalerit ZnS, pyrit FeS<sub>2</sub> a chalkopyrit CuFeS<sub>2</sub>. V koncentráte sa ďalej nachádzajú zrasty galenitu s boumonitom CuPbSbS<sub>3</sub> a seligmanitom CuPbAsS<sub>3</sub>. Ojedinele je možné pozorovať chalkozín Cu<sub>2</sub>S a kremeň SiO<sub>2</sub>. Striebro je v uvedenom koncentráte viazané v prevažnej miere na minerály radu tetraedrit-tenantit.

#### Atómová absorpčná spektroskopia

Pre stanovenie obsahu jednotlivých prvkov v koncentráte ako aj vo výluchoch sa použila metóda atómovej absorpčnej spektroskopie, ktorá sa aplikovala na prístroji Spectr AA-30 (Varian, Austrália).

#### Mineralogická analýza

Mineralogická analýza bola realizovaná pomocou energiodisperzného analyzátoru KEVEX (sonda EDAX pracujúca s +/- 5% chybou).

#### Stanovenie špecifického adsorpčného povrchu

Špecifický adsorpčný povrch S<sub>A</sub> produktov mletia bol stanovený metódou nízko-teplotnej adsorpcie dusíka na prístroji Gemini 2360 (Micromeritics, USA).

#### RTG diffraktometria

RTG kvalitatívna fázová analýza skúmaného koncentráta bola realizovaná použitím difraktometra DRON 2.0 s goniometrom GUR-5 (Techsnabexport, Rusko) s radiáciou FeK<sub>α</sub>, U = 24 kV, I = 10 mA, s rýchlosťou goniometra 1<sup>0</sup> min<sup>-1</sup>, citlivosťou 10<sup>3</sup> impulzov s<sup>-1</sup>, časovou konštantou 2 s.

### Mechanochemická predúprava

Na mechanochemickú predúpravu lúhovaním bol použitý atritor typu Molinex PE / 075 (Netsch, Nemecko) pracujúci za nasledujúcich podmienok: objem mlecej komory V = 500 ml, hmotnosť mlecích guľičiek m<sub>G</sub> = 2 kg s priemerom d = 2 mm; guľičky a mlecia komora z ocele, časy mletia - t<sub>M</sub> [min] a hmotnosti vzoriek - m<sub>VZ</sub> [g]: 24, 30, 45, 60 a 66 (hodnoty boli vypočítané podľa plného faktorového plánu 2<sup>2</sup>, pričom stupeň zaplnenia mlyna - n<sub>M</sub> bol vyjadrený pomerom m<sub>VZ</sub>/m<sub>G</sub>), vstupná zrnitosť vzorky - flotačná jemnosť, objem mlecieho média (Na<sub>2</sub>S + NaOH) V = 200 ml, otáčky mlyna n - 1000 min<sup>-1</sup>, teplota mlecieho prostredia T=90<sup>0</sup>C, mlecie médium 80 g l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S + 50 g l<sup>-1</sup> NaOH.

Mechanochemické lúhovanie koncentráta bolo realizované sériou experimentov, v ktorých boli variované čas mletia (t<sub>M</sub>) a hmotnosť vzorky (m<sub>VZ</sub>).

Pre výpočet špecifickej energie mletia E<sub>M</sub> bola použitá rovnica (Heegn, 1986):

$$E_M = \frac{m_1}{m_2} \cdot n \cdot t \cdot g \cdot \pi \cdot D \cdot \mu(v) \quad [kWh t^{-1}], \quad (1)$$

kde m<sub>1</sub> - hmotnosť guľičiek [kg], m<sub>2</sub> - hmotnosť vzorky [kg], n - otáčky mlyna [s<sup>-1</sup>], t - čas mletia [s], g - gravitačné zrýchlenie [9,81 ms<sup>-2</sup>], D - priemer mlecej komory [7,5 cm], μ(v) - koeficient trenia [0,9].

### Tiosíranové lúhovanie po mechanochemickej predúprave

Na základe literárnych poznatkov (Baláž a kol., 2000a) boli zvolené pre lúhovanie mechanochemicky predupravených vzoriek tieto podmienky: objem lúhovacieho roztoku  $V = 500$  ml, hmotnosť vzorky  $m = 2$  g, teplota  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , čas lúhovania  $t_L = 15$  min, rýchlosť otáčok miešadla  $v = 8,33$  s<sup>-1</sup>, koncentrácia lúhovacieho činidla  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 = 74$  g l<sup>-1</sup>, koncentrácia oxidačného činidla  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 10$  g l<sup>-1</sup>, pH = 6.

Kinetika lúhovacieho procesu je vyjadrená rovnicou

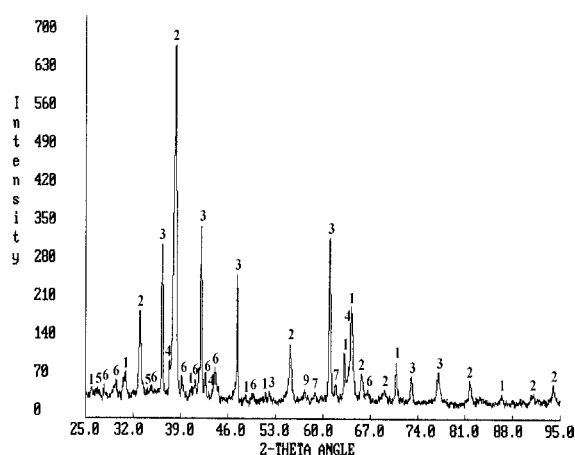
$$-\ln(1 - \varepsilon_{\text{Ag}}) = k \cdot t \quad (2)$$

kde  $\varepsilon_{\text{Ag}}$  = výťažnosť striebra (v intervale 0-1) vo výluhu,  $k$  = rýchlostná konštanta (s<sup>-1</sup>) a  $t$  = čas lúhovania (s).

### Výsledky a diskusia

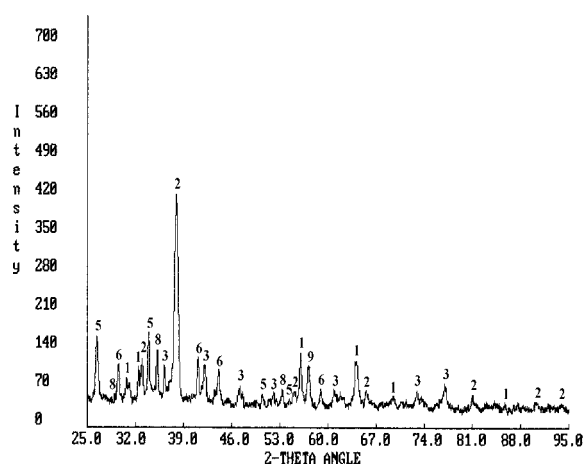
Na identifikáciu minerálnych fáz koncentráту Casapalca prítomných vo vstupnej vzorke ako aj vo vzorke po mechanochemickej predúprave bola použitá RTG kvalitatívna analýza. Difraktogramy analyzovaných vzoriek sú uvedené na obr. 1 a 2.

Difrakčný záznam na obr. 2 znázorňuje pokles difrakčných línií minerálu tetraedritu (hlavný nositeľ striebra), čo poukazuje popri jeho amorfizácii tiež na mechanochemickú deštrukciu, ktorá mala podstatný vplyv na intenzifikáciu tiosíranového lúhovania striebra zo skúmaného koncentráту.



Obr.1. RTG difrakčná analýza vstupnej vzorky koncentráту Casapalca: 1 - tetraedrit, 2 - galenit, 3 - pyrit, 4 - chalcopryt, 5 - kremeň, 6 - bournonit, 7 - chalcokín, 9 - železo.

Fig.1. X-ray diffraction patterns of as-received Casapalca concentrate: 1 - tetrahedrite, 2 - galena, 3 - pyrite, 4 - chalcopryite, 5 - quartz, 6 - bournonite, 7 - chalcocite, 9 - iron.



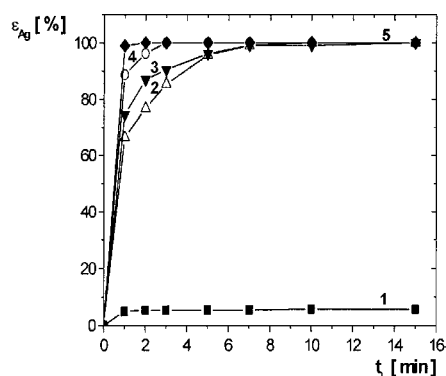
Obr.2. RTG difrakčná analýza predupravených vzoriek koncentráту Casapalca: 1 - tetraedrit, 2 - galenit, 3 - pyrit, 5 - kremeň, 6 - bournonit, 8 - seligmanit, 9 - železo. Mechanochemické lúhovanie = 30 min.

Fig.2. X-ray diffraction patterns of pretreated samples of Casapalca concentrate: 1 - tetrahedrite, 2 - galena, 3 - pyrite, 5 - quartz, 6 - bournonite, 8 - seligmanite, 9 - iron. Mechanochemical leaching = 30 min.

Na obr. 3 sú vynesené výťažnosti Ag tiosíranového lúhovania vstupnej vzorky koncentrátu ako aj výťažnosti Ag tiosíranového lúhovania mechanochemicky predupravených vzoriek. Výsledky ukázali, že v priebehu 15 min je možné zo vstupnej vzorky koncentrátu do roztoku tiosíranu amónneho vylúhovať iba 6% striebra (krivka 1), pričom pri tiosíranovom lúhovaní vzoriek po predúprave bola dosiahnutá až 99% výťažnosť Ag (krivky 2, 3, 4, 5). Najlepšia kinetika lúhovacieho procesu, pri ktorej sa dosiahla maximálna výťažnosť striebra bola zistená počas doby iba troch minút (krivka 5).

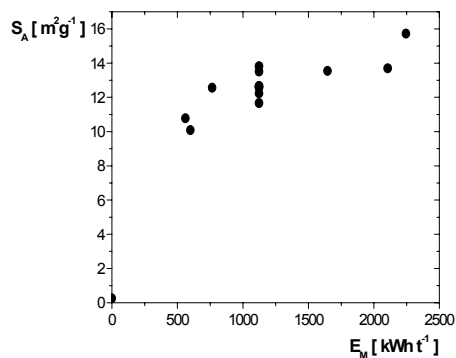
Podľa uvedených výsledkov je možné konštatovať, že samotné lúhovanie koncentrátu bez jeho predúpravy je na prevod Ag do výluhu málo účinné.

Experimenty mechanochemického lúhovania boli realizované v atritore metódou plánovania experimentov podľa plného faktorového plánu 2. radu typu 2<sup>2</sup> rozšíreného použitím polynómu druhého stupňa pri využití veličiny špecifického povrchu (Godočíková, 2001). Variované boli dva faktory: čas mletia -  $t_M$  a hmotnosť vzorky -  $m_{VZ}$ . Výsledky plánovaného experimentu s celkovým počtom pokusov  $N = 2^2 + 2 \cdot 2 + 5 = 13$  mechanochemicky predupravených vzoriek komplexného sulfidického koncentrátu Casapalca sú zhrnuté v tabuľke 2.



Obr.3. Závislosť výťažnosti striebra do tiosulfanového výluhu,  $\varepsilon_{Ag}$  od času lúhovania,  $t_L$  vstupnej vzorky (1) a mechanochemicky predupravených vzoriek koncentráту Casapalca (2, 3, 4, 5). Čas predúpravy: (2, 4) = 30 min; (3, 5) = 60 min.

Fig.3. Recoveries of silver into thiosulphate leach,  $\varepsilon_{Ag}$  vs. time of leaching,  $t_L$  as – received sample and mechanochemically pretreated samples of Casapalca concentrate (2, 3, 4, 5). Time of pretreatment: (2, 4) = 30 min; (3, 5) = 60 min.



Obr.4. Závislosť špecifického povrchu,  $S_A$  od energie mletia,  $E_M$  koncentráту Casapalca predupraveného v atritore.

Fig.4. The specific surface area,  $S_A$  vs. milling energy,  $E_M$  for Casapalca concentrate pretreated in attritor.

Tab.2. Plánovanie experimentov pre mechanochemickú predúpravu koncentráту Casapalca ( $t_M$  – čas mletia,  $m_{VZ}$  – hmotnosť vzorky,  $S_A$  – špecifický povrch vzorky).

Tab.2. Planned experiments for mechanochemical pretreatment of Casapalca concentrate ( $t_M$  – milling of time,  $m_{VZ}$  – weight of sample,  $S_A$  – specific surface area of sample).

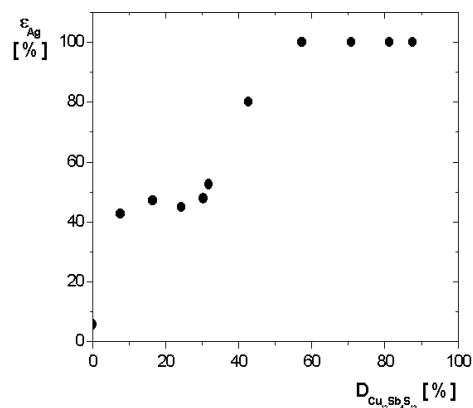
| Vzorka č.                               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t_M$ [min]                             | 30   | 30   | 60   | 60   | 45   | 45   | 24   | 66   | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   |
| $m_{VZ}$ [g]                            | 30   | 60   | 30   | 60   | 24   | 66   | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   |
| $S_A$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | 11.7 | 10.8 | 15.7 | 13.8 | 13.7 | 12.6 | 10.1 | 13.5 | 13.5 | 12.7 | 12.6 | 12.6 | 12.2 |

Z obr. 4 je vidieť, že následkom mechanochemickej predúpravy pri uvedených podmienkach aktivácie sa zväčšil špecifický adsorpčný povrch koncentráту z pôvodnej hodnoty  $0,26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  až na hodnotu  $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Je možné konštatovať, že hodnoty  $S_A$  sa zväčšujú s rastom energie mletia  $E_M$  v celom študovanom intervale  $0 - 2246 \text{ kWh t}^{-1}$ . K najväčšiemu nárastu  $S_A$  dochádza v oblasti  $E_M \leq 1100 \text{ kWh t}^{-1}$ , následne povrch ďalej rastie, ale s menšou rýchlosťou.

Obr. 5 dokumentuje štruktúrnú citlivosť tiomočovínového lúhovania Ag z tetraedritu, ktorý je popri tenantite hlavným nositeľom striebra v študovanom koncentráte. Stupeň porušenia striebrosného tetraedritu  $D$  je definovaný vzťahom

$$D = \left(1 - \frac{Sb_X}{Sb_0}\right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$

kde  $Sb_X$  je obsah antimónu v mechanochemicky porušenej vzorke a  $Sb_0$  je obsah antimónu vo vstupnej (neporušenej) vzorke koncentrátu.

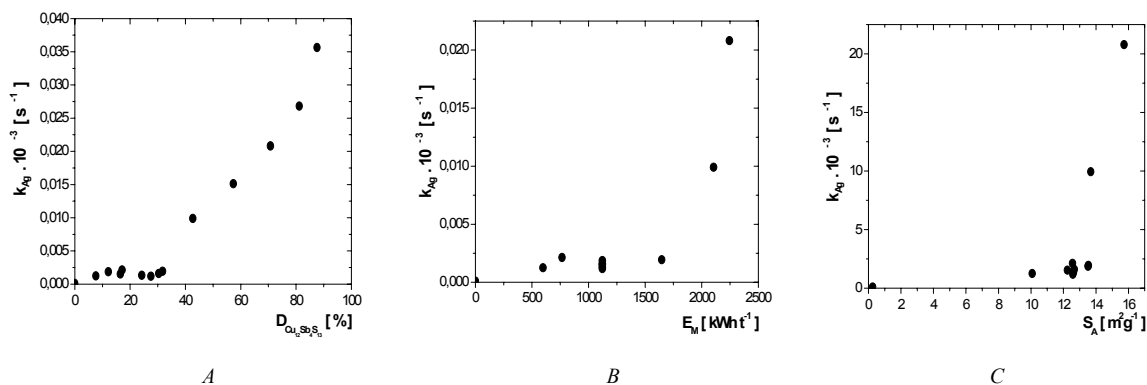


Obr.5. Závislosť výťažnosti striebra,  $\varepsilon_{Ag}$  od stupňa mechanochemickej deštrukcie tetraedritu,  $D$ .

Fig.5. Dependence of silver recovery,  $\varepsilon_{Ag}$  vs. degree of mechanochemical destruction of tetraedrite,  $D$ .

Závislosť na obr. 5 má charakter dvojstupňovej krivky, z ktorej je možné usúdiť, že k dosiahnutiu výťažnosti striebra do výluhu  $\varepsilon_{Ag} = 50 - 100\%$  je potrebné dosiahnuť prahovú hodnotu porušenia tetraedritu  $D=30\%$ . Je možné predpokladať, že pri vzorkách s vyššími hodnotami stupňa deštrukcie dochádza k intenzívnejšej labilizácii väzieb striebra v štruktúre tetraedritu. Dôsledkom je pozitívny vplyv hodnôt  $D$  na výťažnosť  $Ag$ . Štruktúrna citlivosť tiosíranového lúhovania je najvyššia v oblasti  $D = 30 - 57\%$ . Pri 57%-nej porušenosti tetraedritu bola zistená maximálna výťažnosť striebra 99%.

Závislosti rýchlostnej konštanty lúhovania striebra od stupňa deštrukcie tetraedritovej štruktúry  $D$ , energie mletia  $E_M$  a špecifického adsorpčného povrchu mechanochemicky predupravených vzoriek  $S_A$  sú znázornené na obr. 6. Závislosť na obr. 6A dokumentuje výraznú rýchlosť reakcie lúhovania vzoriek v tiosírane amónnom po mechanochemickej predúprave pri stupni deštrukcie tetraedritu väčšom ako 30%. Z obrázka 6B a 6C je vidieť, že rýchlosť lúhovania sa zvyšuje tiež s nárastom  $E_M$  a  $S_A$ , pričom podobne ako u veličiny  $D$  pre nárast rýchlosti je potrebné dosiahnuť ich určité prahové hodnoty.



Obr.6. Závislosť rýchlostnej konštanty lúhovania striebra,  $k_{Ag}$  od stupňa mechanochemickej deštrukcie tetraedritu  $D$ , energie mletia  $E_M$  a špecifického povrchu  $S_A$ .

Fig.6. Rate constant of silver leaching,  $k_{Ag}$  vs. degree of mechanochemical destruction of tetraedrite  $D$ , milling energy  $E_M$  and specific surface area  $S_A$ .

## Záver

Z výsledkov práce vyplýva, že novozískané povrchové vlastnosti a porušenosť kryštalickej štruktúry komplexného sulfidického koncentráту podstatne ovplyvňujú jeho reaktivitu v hydrometalurgických postupoch spracovania.

Lúhovaním vstupnej vzorky koncentráту bez použitia mechanochemickej predúpravy bola dosiahnutá iba 6% výťažnosť  $Ag$ . Na dosiahnutie technologicky akceptovateľných výťažností  $Ag$  z koncentrátu bola preto nevyhnutná jeho predúprava.

Ako možný spôsob predúpravy sa v tejto práci aplikovalo mechanochemické lúhovanie v atritore. Po optimálnej mechanochemickej predúprave koncentrátu pri stupni mechanochemickej deštrukcie tetraedritu 87% a špecifickom adsorpčnom povrchu vzorky  $11,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sa následným lúhovaním v roztoku tiosírane získala 99% výťažnosť  $Ag$ .

Z uvedeného vyplýva, že na tiosíranové lúhovanie striebra zo študovaného koncentrátu má rozhodujúci vplyv jeho porušenie štruktúry ako aj zväčšenie reakčného povrchu. Uvedené povrchovo-štruktúrne zmeny výrazne ovplyvnili kinetiku lúhovania striebra, čo je priaznivým ekonomickým efektom lúhovacieho procesu.

## Pod'akovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantového projektu VEGA č. 2 / 2103 / 22. Autori práce vyslovujú poďakovanie RNDr. S. Jeleňovi, CSc. za mineralogickú analýzu vzoriek.

## Literatúra

- ACMA, E., ARSLAN, F. and WUTH, W.: Silver extraction from a refractory type ore by thiourea leaching, *Hydrometallurgy*, 34, 1993. p. 263-274.
- BALÁŽ, P., SEKULA, F., JUSKO, F., KOČÍ, M., DUGAS, V. and LAUKO, L.: Spôsob spracovania tetraedritových surovín. PV 0812 – 94, 07 – 07 – 1994.

- BALÁŽ, P., FICERIOVÁ, J., ŠEPELÁK, V. and KAMMEL, R.: Thiourea leaching of silver from mechanically activated tetrahedrite, *Hydrometallurgy*, 43, 1996. p. 367-377.
- BALÁŽ, P.: Extractive Metallurgy of Activated Minerals, *Elsevier*, Amsterdam, 2000. 270 p.
- BALÁŽ, P., FICERIOVÁ, J., BOLDIŽÁROVÁ, E., HÁBER, M., JELEŇ, S. and KAMMEL, R.: Thiosulphate leaching of gold from a mechanochemically pretreated complex sulphide concentrate. In: Proc. XXI. Int. Miner. Proc. Congress (P. Massacci, ed.), Rome, 2000a. p. A6-74 – A6-81.
- FICERIOVÁ, J., BALÁŽ, P. and BOLDIŽÁROVÁ, E.: Structural sensitivity of leaching of silver from tetrahedrite by ammonium thiosulphate. *Acta Metallurgica Slovaca*, 4, 1998. p. 65-69.
- FICERIOVÁ, J., BALÁŽ, P. and GEŠPEROVÁ, D.: Nekyanidové spôsoby lúhovania zlata a striebra koncentráta z Hodruše predupraveného ultrajemným mletím, *Mineralia Slovaca*, 31, s. 1999. 363-368.
- GASPARRINI, C.: Gold and Other Precious Metals, from Ore to Market. *Space Eagle Publishing*, Tucson, 1995. p. 336.
- GODOČÍKOVÁ, E.: Chloridačné lúhovanie mechanicky aktivovaného komplexného CuPbZn sulfidického koncentráta, Doktorandská dizertačná práca, Ústav geotechniky SAV Košice, 2001.
- HABASHI, F.: Historical Metallurgy Notes, One hundred years of cyanidation. *CIM Bulletin*, Volume 80, No. 905, 1987. p. 108-114.
- HAQUE, K. E.: Gold leaching from refractory ores-literature survey. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2, 1987. p. 235-253.
- HEEGN, H.: ScD. Thesis, Research Institute of Mineral Processing of the Academy of Sciences of the GDR, Freiberg (in German), 1986.
- MARSDEN, J. and HOUSE, I.: The Chemistry of Gold Extraction, *Ellis Horwood*, New York, 1992. 564 p.
- TKÁČOVÁ, K.: Mechanical Activation of Minerals, *Elsevier*, Amsterdam, 1989. 155 p.
- ZIPPRIAN, D., RAGHAVAN, S. and WILSON, J.P.: Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulphate leaching from a rhyolite ore. *Hydrometallurgy*, 19, 1988. p. 361