

УДК 550.4.02+622.7'1

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС ЗОЛОТА
ГУМИНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ ГИПЕРГЕНЕЗЕ**

В. И. Брагин^{1,2}, А. Г. Михайлов¹

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия*

²*Сибирский федеральный университет,*

E-mail: mag@icct.ru, просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия

Природный перенос золота — перманентный, устойчивый процесс в зоне гипергенеза в золотоносном массиве. Диссипация и концентрация золота зависят от свойств геохимических барьерных условий массопереноса. Одним из основных агентов в процессах гипергенных вещественных преобразований являются природные гуминовые соединения, постоянные участники гипергенеза. Проведен экспериментальный подбор геологического прототипа гидрохимического процесса массопереноса и концентрирования золота для условий золотоносной коры выветривания. Представлены основные условия и возможный механизм создания гипергенных зон концентрации на основе учета свойств отдельных фракций гуминовых веществ.

Массоперенос, гуматы, золото, гипергенез, фульвокислота, раствор

DOI: 10.15372/FTPRPI20250115

EDN: UYQQQM

Подвижность золота в коре выветривания связана с растворимостью и устойчивостью растворов в зоне окисления. Процесс миграции золота изучался многими учеными. Первые результаты исследований в этой области начали появляться на рубеже XIX–XX вв. [1, 2]. В [3, 4] обосновывается предположение, что формирование золотоносных кор выветривания с локализацией золота происходит не одновременно, а в несколько этапов. Отмечается, что гипергенез — один из наиболее скоротечных геологических процессов. Сам механизм и кинетика корообразования в части золотоносности в существенной степени определяется исходным состоянием собственно золота (связанного или свободного), составом первичных пород и наличием химического, биохимического и физического потенциалов, возможной потенциальной мобильности металла и его перевод в раствор [3]. На основе анализа материала золотоносных кор выветривания в [4] выделяются три формы подвижного золота: трудноподвижная, подвижная и легкоподвижная. Критерием подвижности служит дифференциация золотосодержащих растворов по мере отдаленности их от источника образования — первичного рудного тела. Отмечается, что трудноподвижное золото прочно связано с глинистой фракцией коры выветривания, и миграция может происходить или вместе с этой фракцией, или не происходить вовсе. Такое золото не извлекается из глины поровыми растворами даже при высоких

давлениях (> 600 атм). Следующая категория подвижного золота характеризуется возможностью миграции с поровыми растворами под давлением до 600 атм. В этой категории золото представлено устойчивыми органокомплексными соединениями [5]. Механизм концентрирования золота в корах выветривания имеет частично остаточный характер. Одним из значимых вариантов формирования зон с высокими содержаниями золота, по сравнению с коренным источником, является фильтрационный вынос в виде растворов нерудного материала, за счет чего происходит концентрирование остаточного золота. Остаточное золото полидисперсно, и крупность его варьируется от нескольких микрон до нескольких миллиметров, вплоть до самородков. В этих зонах тонкое и мелкое золото, как правило, преобладает. В минеральном составе большинства известных объектов золотоносных кор выветривания наблюдается наличие перетолженного золота, которое является продуктом гипергенного переноса. В [6] отмечается, что переход в раствор золота и его перенос ускоряются с окислением сульфидов.

По содержанию и запасам изначально непромышленные запасы первичных руд в зоне окисления могут перейти в промышленные. Для такого типа оруденения в зоне окисления коэффициент концентрации золота доходит до 2. Данное состояние характерно для золотосодержащих месторождений, главным образом если первичные руды представлены сульфидами. Окисление сульфидов высвобождает золото и дает возможность фильтрационному массопереносу формировать локализации в условиях гипергенеза. На характер растворимости золота довольно сильное влияние оказывают ассоциирующие минералы. В [7, 8] установлено, что на контакте с пиритом, лимонитом или кварцем растворимость золота повышается в 9, 7 и 4 раза соответственно. В [9] показано, что механоактивированный пирит с содержанием золота резко увеличивает концентрацию золота в растворе до 0.256 мг/л, причем при наличии золота в сульфидах его растворение возможно даже водой (при крупности золота в сульфидах менее 1 мкм). В зоне окисления массива с глубиной (от поверхности), по мере роста дефицита кислорода, в свойствах растворов начинает преобладать восстановительная функция, в результате чего характер и равновесное состояние системы смещается и золото из раствора может осаждаться за счет снижения устойчивости комплексов золота (соотношение $Eh - pH$). Большое число исследований рассматривает как основную функцию массопереноса золота посредством перевода в раствор в неорганических комплексах [4, 5]. Известен широкий спектр геохимических агентов, в том числе органических, которые свидетельствуют о широких возможностях гидрохимической миграции золота. Присутствие органических агентов надежно установлено в поровых растворах материала коры выветривания [10]. Относительно большую долю формирования ореолов вторичного золотого оруденения занимают в корах выветривания органические комплексообразователи — гуминовые вещества [11]. Роль гуминовых соединений в гипергенном переносе золота оценивается в ряде природных зон как главенствующая [12, 13].

Состояние гуминовых и комплексных соединений в растворе существенно зависит от структуры, состава гуматов, pH среды и ряда других факторов, которые определяют их потенциал в условиях геологических и техногенных систем. Гуминовые вещества, в частности гуминовые кислоты и их комплексы, даже с тяжелыми металлами могут приобретать аномально высокую подвижность, несмотря на значительную итоговую молекулярную массу. Такой характер поведения может быть обусловлен гибкой структурой молекулы, образованием внешней сферической оболочки, с которой взаимодействуют ионы металла. Скорее всего, сильное влияние будет оказывать структурная деполимеризация с увеличением доли фульвокислот. Аномальная подвижность металлогуматных комплексов достаточно хорошо изучена в почвоведении. Известны факты передозирования минеральными удобрениями почвы, особенно фосфорными, что приводит к высокой подвижности металлов в форме металлогуматов с последующей

иммобилизацией их в виде почвенных железомарганцевых конкреций [14]. Гуматное и фульватное комплексообразование тяжелых металлов происходит по механизму координационных связей с карбоксильными и азотсодержащими группами.

Процесс образования и подвижности гуминовых комплексов в золотоносной коре выветривания может быть представлен следующим образом. Почвенные и поверхностные воды, в составе которых содержатся продукты органического распада (фульвокислоты и гуминовые кислоты), проникают в массив. При смене рН высокомолекулярные гуминовые кислоты коагулируют и сорбируются на минералах этой зоны. В такой ситуации фульвокислота остается в виде раствора. Достигнув зоны окисления, раствор фульвокислоты продолжает движение, золото переходит в раствор. Возможность осаждения золота будет иметь характер временного геохимического барьера только при условии деградации гуминового комплекса. Такие условия могут способствовать химическому процессу переотложения золота окислами железа и марганца. Известные геологические данные подтверждают приуроченность повышенных концентраций вторичного золота к зонам пропитки гидроокислами железа и марганца. Зафиксированные в золоторудных районах железистые осадки также характеризуются повышенными концентрациями золота [15], что подтверждает значительную роль переноса золота в форме водорастворимых гуминовых соединений. Несмотря на эпизодичный неустойчивый характер действия фульвокислот, их вклад в миграцию золота определяется как аномально высокий. Концентрация золота в растворе достигает 20 мг/л. Массоперенос золота в коре выветривания можно обозначить как направленный природный процесс на основе фильтрационного формирования зон концентрации в условиях гипергенеза (в золотоносной коре выветривания). Экспериментально проверено, что добавление в состав гуминовой кислоты (нитро- и сульфогрупп) при снижении рН, приводит к такому состоянию комплексов, при котором связывание золота высокомолекулярными фракциями гуминовых кислот сохраняет и даже повышает концентрацию золота в растворе [16, 17].

Благодаря своим источникам (уголь, торф) гуминовые соединения разнообразны и имеют изменчивый вещественный состав в зависимости от конкретного месторождения и даже отдельной локации. Получение относительно чистых продуктов в виде высокомолекулярных гуминовых кислот требует значительных затрат. Известно, что изготовление гуматов аммония и нитросульфогуминовых кислот часто влечет за собой значительный расход реагентов, это стадийный и весьма затратный процесс. Наиболее распространен метод углещелочной суспензии без дополнительной обработки [18]. Для получения гуминовых фракций целесообразно использование смеси кальциевых солей гуминовых кислот с перманганатом калия. Характерно, что даже при низком содержании карбоксильных групп гуминовые соединения обладают доступностью активных центров, что обеспечивает их увеличенную емкость по золоту при образовании комплексов. Поскольку гумусовые кислоты обладают возможностью связывать в прочные комплексы ионы металлов, следует установить механизм (варианты) мобилизации золота в раствор и иммобилизации на геохимических барьерах. Таким образом, обозначен относительно высокий уровень влияния гуминовых соединений в геологических процессах вещественного преобразования золотоносных отложений флюидным массопереносом в условиях гипергенеза. Знание законов формирования золотосодержащих месторождений необходимо для их освоения, выбора способов извлечения золота.

Цель настоящих исследований — изучение и экспериментальное обоснование элементов механизма массопереноса золота гуминовыми веществами, в частности роли отдельных фракций гуминовых кислот и их модифицирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА ЗОЛОТА ФРАКЦИЯМИ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В качестве исходного сырья для гуминовых соединений и их фракций использовался бурый уголь Назаровского разреза (Красноярский край). Экспериментальные исследования проводились простым и доступным методом получения гуматов аммония с пероксидом водорода и алифатических спиртов [19]. Метод окислительного разложения позволяет переводить в раствор более 90 % органической массы угля. Из полученных гуминовых соединений выделяли фракции (главным образом гуминовые кислоты и фульвокислоты). В разных участках месторождения уголь имеет разную степень окисленности. Для массопереноса степень окисленности может быть критична, поэтому исследования проводили как на отдельных фракциях, так и в композициях с разными соотношениями фракций. В процессе подготовки препаратов отмечено, что частично окисленный уголь имеет относительно низкую активность. При проведении экспериментов с растворами гумата аммония или гумата натрия при pH от 6 до 10 (в присутствии пероксида водорода или перманганата калия) формировали комплексы с весьма малыми содержаниями золота — менее 0.05 мг/л. Для получения таких дозированных содержаний в растворах использовали калиброванные пробные золотые проволочки. Проведено сопоставление устойчивости искусственных гуминовых соединений с природными. С этой целью дублировались циклы экспериментов на материале окисленной золотосодержащей руды. Полученные гуминовые препараты из сильно окисленного угля Назаровского месторождения показали более высокую активность. Содержание золота в таких растворах достигало 0.12–0.15 мг/л. Только в них отмечены карбоксильные группы. Во всех разновидностях углей гуминовые кислоты содержали фенольные, гидроксильные и эфирные группы (по данным анализов ИК-спектров). Для геотехнологической подготовки месторождений необходимо использовать растворы с надежными и управляемыми параметрами процессов растворения, переноса и осаждения с близким к нейтральному параметру pH (в интервале 6–8). Такое состояние более типично для водных растворов в массивах кор выветривания при фильтрационных процессах.

В исследуемых вариантах природоподобного направленного преобразования в условиях гипергенеза кинетические параметры совокупных процессов, а также колебание содержания золота в растворе не являются критичными. Значимым в технологическом подходе к формированию зон повышенных концентраций при массопереносе можно считать длительную устойчивость растворов, а именно гуматного золотосодержащего комплекса в растворе. На достижение этой цели и направлены экспериментальные исследования: осуществлен поиск наиболее подходящих гуминовых соединений (их фракций и модификаций) для технологической реализации гидрохимического процесса рудообразования в массиве. Главные экспериментальные предпосылки базировались на природных фактах массопереноса в геологических процессах, которые учитывают особенности поведения металлогуминовых комплексов в растворах с кислотностью (pH), близкой к реальным в условиях гипергенеза. Из литературных источников известно и подтверждено экспериментально, что уменьшение pH снижает устойчивость фульватометалльных комплексов. Снижение потенциала фульвокислоты уменьшает “металлоемкость” раствора, что в итоге замедляет кинетику массопереноса металла и может значительно “затормозить” процесс перевода металла в раствор. Вероятно, это связано с тем, что при низком уровне pH усиливается связывание металла высокомолекулярными фракциями гуминовых кислот. Снижение pH ниже порога коагуляции гуминовой кислоты ведет к тому, что металл, связанный в гуминовых мицеллах, может частично “выпадать” из комплекса, образуя агрегаты. Следовательно, для стабильности массопереноса порог коагуляции можно использовать в качестве управляемого фактора.

Для поддержания равновесия и усиления стабильной устойчивости комплексов целесообразно проводить модифицирование поверхности в структуре макромолекул гуминовых кислот. Модификация должна быть направлена на повышение гидрофилизации до максимально возможного состояния. Это позволяет стабилизировать потенциал гуминового комплекса при относительно нейтральных значениях pH (6–8). Экспериментально подтверждено, что фульвокислотная фракция является в этом кислотном диапазоне хорошим агентом для функции перевода золота в раствор. Для конкретного участка в виде коры выветривания и протекающих в его массиве гипергенных процессов необходима корректировка параметров процесса для всего спектра гуминовых композиций к условиям геотехнологии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гуминовый реагент представляет собой раствор гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК). Фильтрационное выщелачивание проводилось при pH, близком к нейтральному, для снижения затрат и трудоемкости процесса. Однако это может привести к частичной потере выщелачивающих свойств гуматного реагента и существенному замедлению кинетики процесса с уменьшением содержания металла в растворе при массопереносе. Поддержание окислительной функциональности гуминового реагента в условиях значений pH, близких к нейтральному, возможно модифицированием пероксидом водорода. Анализ ИК-спектров модифицированного реагента показал высокую концентрацию карбонильных групп при повышенном расходе перекиси водорода. Он включает значительное количество алифатической и малое содержание конденсированных ароматических составляющих. Это коллоид, имеющий достаточно большую крупность. Для его выделения применялось центрифугирование с ускорением до $g=20$. Следует отметить, что использованный в экспериментах модифицированный реагент обладает высокой способностью преобразования гуминового вещества. Варьирование уровнем кислорода при управлении соотношения различных фракций гуминовых соединений в комплексных препаратах позволило деполимеризацией гуминовой кислоты повысить выход фульвокислоты (Рис. 1). Необходимо отметить, что при постоянной концентрации гуминовой кислоты в растворе рост концентрации золота зависит от пероксида водорода. Концентрация золота в растворе не уменьшалась даже при резком снижении содержания фульвокислоты, хотя первоначально предполагалась их тесная корреляция. Экспериментально подтверждена отчетливая взаимосвязь кислорода в растворе с концентрацией металла.

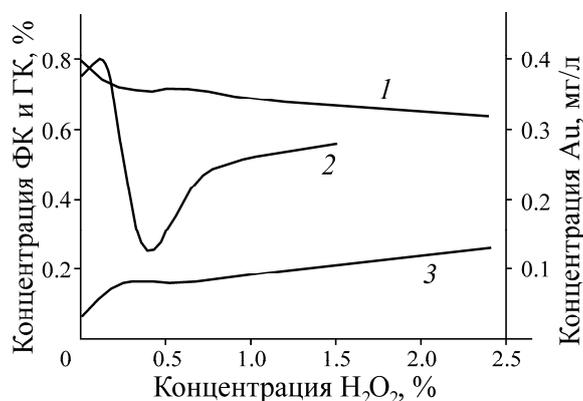


Рис. 1. Зависимость содержания в продуктивном растворе гуминовых кислот (1), фульвокислот (2) и золота (3) от концентрации пероксида водорода

С ростом концентрации пероксида водорода до значения 0.3 % концентрация золота в растворе увеличилась вдвое. При увеличении концентрации пероксида водорода до 2.5 % содержание золота в растворе поднимается только в 1.5 раза. Эксперимент продолжался в течение 3 сут. Дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода привело даже к снижению концентрации золота в растворе. Можно предположить, что в процессе окислительной фрагментации гуминовой кислоты образуются другие фракции гуминового вещества, которые отрицательно влияют на комплексообразование.

Исследование влияния аммиака на степень выщелачивания золота показало, что повышение его концентрации в растворе приводит к увеличению концентрации золота, однако этот эффект наиболее заметен только при низких концентрациях от 0.5 до 1.1 г/л (рис. 2). Возможно, воздействие аммиака происходит на молекулярном уровне и связано с разрыхлением гуминовой мицеллы.

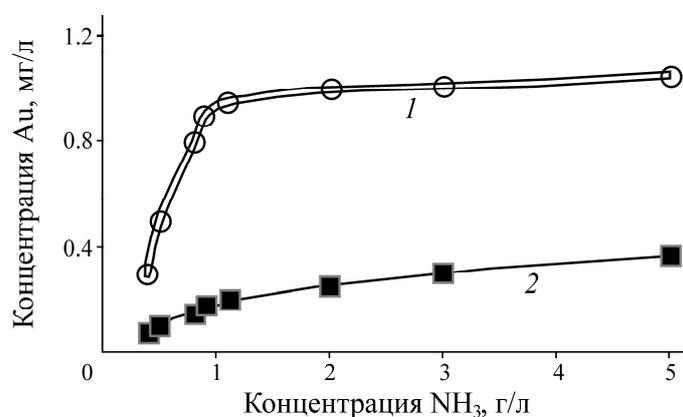


Рис. 2. Влияние аммиака на содержание золота в исходном растворе (1) и в фугате (2)

В ходе экспериментов проводилась оценка влияния реагентов-осадителей на устойчивость гуминовых растворов при изменяющейся кислотности среды. Установлена стабильность растворов (без расслаивания) в течение 8 мес ($\text{pH}=8$). При снижении pH до 6.5 раствор менее устойчив и частично коагулирует. В растворах с кислотностью ниже $\text{pH}=6$ коагуляция не происходит при добавлении алифатических аминов, и она отмечается при добавлении небольшого количества полиакриламида и жирных кислот. Эффекты коагуляции можно объяснить тем, что в карбоксильных группах имеет место образование ароматических моно- и дизамещенных амидов. Предполагалось влияние амидных комплексов, но по анализам ИК-спектров фракции гуминового коллоида нельзя однозначно подтвердить или опровергнуть их образование. Можно утверждать, что в образовании прочного золотокомплекса органический лиганд имеет свободную ионную (в виде карбоксильной группы) и координационную (амин) связи. Амиды сами по себе не являются растворителями золота, хоть и могут связывать в комплекс уже растворенный металл, поэтому можно предположить, что наличие избыточного окислителя в растворе превращает амид в окисленную форму вплоть до образования карбоксильной группы. Это обосновывает растворяющую (выщелачивающую) способность гуминовых веществ.

Предполагается, что добавление окислителя в раствор разрушает карбоксильную группу и ведет к снижению выщелачивающей способности, что сказывается на кинетике процесса. Фрагментация высокомолекулярных фракций гуминовых кислот продолжается при превышении концентрации пероксида водорода (рис. 3).

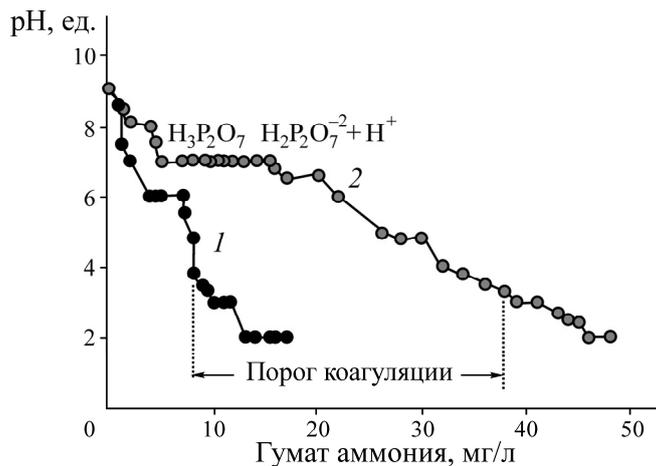


Рис. 3. Влияние содержания гумата аммония на pH среды с пирофосфатом аммония (1) и без него (2)

Содержание золота в растворе постепенно растет с увеличением содержания фракции фульвокислоты в растворе. С целью оценки устойчивости растворов гуминовых кислот проводились опыты по титрованию гуматов раствором серной кислоты. Поскольку гуминовая кислота, которую получали из угля окислением, содержит также кислотные группы, то коагуляция гуминовой кислоты начинается уже при $pH = 5.5$, что экспериментально подтверждено. Кривые титрования гуминовой кислоты показывают наличие буферной области при $pH \sim 6.5$. Это предположительно связано с образованием гуминового комплекса, стабилизированного пирофосфатом, что согласуется с [15]. Данный комплекс фиксируется ИК-анализом в области поглощения полосы, соответствующей фосфорильной группы (рис. 4). Наличие пирофосфата в гуминовых мицеллах предположительно обусловлено эффектом гидрофилзации при росте отрицательного заряда в присоединенном пирофосфат-ионе. В таком случае этот механизм может играть важную роль в массопереносе золота гуминовыми растворами. Для проверки предположения проведен продолжительный эксперимент растворения и переноса золота с использованием калиброванных золотых проволочек в присутствии гидроокислов железа в кислой среде с $pH \leq 5$.

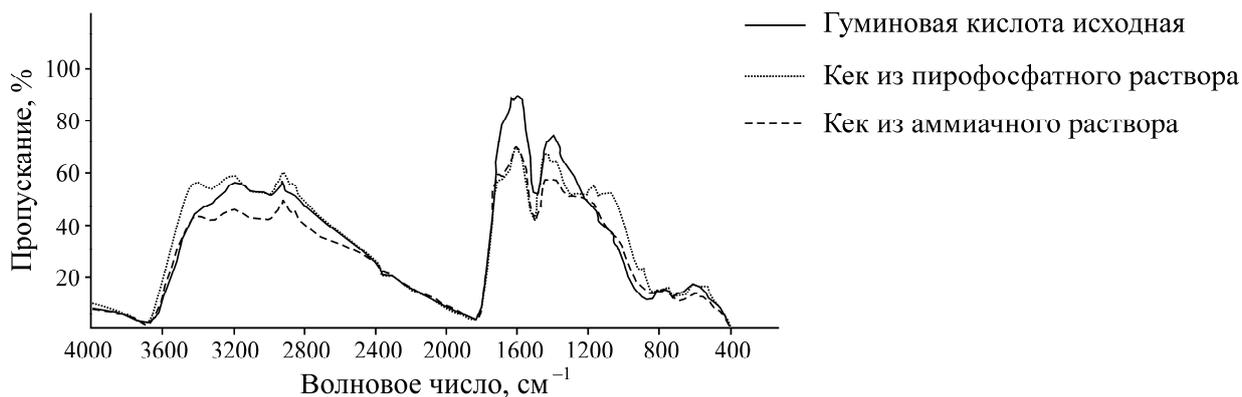


Рис. 4. ИК-спектры гуминовой кислоты и кеков

Для анализа осадка гуминовой кислоты в раствор гумата аммония с $pH \sim 8$, смешанный с раствором сульфата железа, добавляли серную кислоту до значения кислотности $pH \sim 2.5$. Золото дозированно переводили в раствор из калиброванной проволоки, концентрация его доведена до 2.5 мг/л. Элементное высокопробное золото добавлялось последовательно после пол-

ного растворения предыдущей порции. Содержание металла в растворе определяли атомно-абсорбционным анализом. Фиксировали оптическую плотность и pH раствора. Эксперимент продолжался в течение 8 мес (рис. 5).

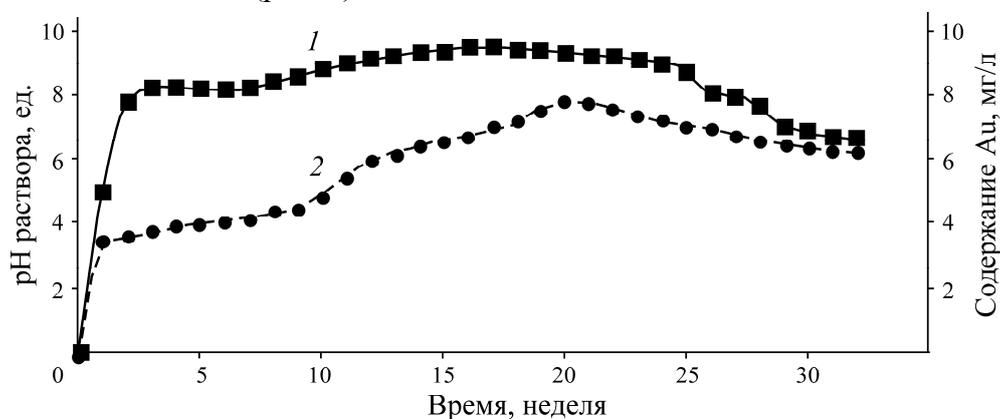


Рис. 5. Содержание золота в растворе гуминовой кислоты (1) и pH раствора (2) в течение экспериментального цикла

Результаты экспериментов показывают, что золото хорошо выщелачивается гуминовыми растворами. Выщелачивающая способность с ростом концентрации фульвокислоты увеличивается. Повышение оптической плотности раствора продукта окислительного указывает на разложение гуминовой кислоты и сопровождается изменениями концентрации золота в растворе гуминовой кислоты. Наиболее благоприятные условия для окисления гуминовой кислоты отмечены при pH ~ 4–5. Эти результаты подтверждают гипотезу о характере движения гуминовых соединений в зоне окисления.

ВЫВОДЫ

Экспериментально обоснован вероятный механизм массопереноса гуминовыми соединениями золота в условиях гипергенеза. Определены основные закономерности перевода металла в раствор и условия устойчивости концентрации золота в растворе фракциями гуминовых кислот и их модификациями. Рассмотренные закономерности мобильности золота с участием гуминовых соединений обуславливают потенциал направленного процесса обогащения *in situ* в условиях гипергенеза.

Амидная модификация в окисленной форме увеличивает растворяющую (выщелачивающую) способность гуминовых веществ. Содержание золота в растворе достигает 1.1 г/л. С добавлением пирофосфата аммония характер устойчивости гуминового раствора повышается, что выражается в снижении порога коагуляции до значения pH ~ 3.5.

Установлено, что состав и содержание фракций гуминовой кислоты оказывает влияние на концентрацию золота в растворе. Критичным показателем перевода золота в раствор и возможности последующего его переноса является концентрация фракции фульвокислоты в составе гуминовых веществ и pH раствора. Рост pH приводит к увеличению концентрации фульвокислоты, определяющей способность гуматов переводить золото в раствор и удерживать концентрацию золота на уровне 7–8 мг/л. Полученные результаты эксперимента позволяют утверждать, что гуминовая кислота может устойчиво осуществлять транспорт золота в массиве.

Гуминовая кислота является наиболее приемлемым экологическим и экономическим вариантом реагента для процесса геотехнологического направленного выщелачивания золота в гипергенных и техногенных массивах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крейтер В. М., Аристов В. В., Вольтский И. С. и др. Поведение золота в зоне окисления золото-сульфидных месторождений. — М.: Госгеолтехиздат, 1958. — 267 с.
2. Звягинцев О. Е. Геохимия золота. — М.; Л.: АН СССР, 1941. — 119 с.
3. Росляков Н. А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. — Новосибирск: Наука, 1981. — 240 с.
4. Росляков Н. А., Нестеренко Г. В., Калинин Ю. А., Васильев И. П. и др. Золотоносность кор выветривания Салаира. — Новосибирск, ОИГГМ, 1995. — 170 с.
5. Roslyakov N. A. Zonality of gold forms in the surficial environment as a criterion for buried gold deposits, *Geochem. Explor.*, 1984, Vol. 21. — P. 333–400.
6. Сорокин А. П., Савченко И. Ф., Межаков В. З., Артеменко Т. В. Инновационно-технологические разработки эффективного использования низкокалорийных бурых углей Западного Приамурья // ФТПРПИ. — 2012. — № 4. — С. 165–171.
7. Плаксин И. Н., Тэтару С. А. Гидрометаллургия с применением ионитов. — М: Metallurgy, 1964. — 283 с.
8. Кулебакин В. Г. Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов. — Новосибирск: Наука, 1978. — 262 с.
9. Кулебакин В. Г. Превращения сульфидов при активировании. — Новосибирск: Наука, 1983. — С. 209.
10. Минеев Г. Г., Сыртланова Т. С. Научно-технологические основы выщелачивания золота микробиологическими и химическими растворителями // Цв. металлы. — 1984. — № 12. — С. 74–76.
11. Freise F. W. The transportation of gold by organic solutions, *Econ. Geol.*, 1931, Vol. 6, No. 4. — P. 599–604.
12. Сорокин А. П., Римкевич В. С., Демьянова Л. П., Артеменко Т. В. Эффективные технологии извлечения полезных компонентов из минерального сырья Верхнего и Среднего Приамурья // ФТПРПИ. — 2009. — № 3. — С. 110–120.
13. Перминова И. В. Гуминовые вещества — вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. — 2008. — № 1. С. 50–55.
14. Кудеярова А. Ю. Фосфатогенная трансформация почв. — М.: Наука, 1955. — 288 с.
15. Fetzner W. G. Transportation of gold by organic solutions, *Econ. Geol.*, 1934, Vol. 10, No. 3. — P. 452–464.
16. Макаров В. А. Геолого-технологические основы ревизии техногенного минерального сырья на золото. — Красноярск, 2001. — 132 с.
17. Кондратьев А. В., Митенков Г. А. Технологическая минералогия продуктов гидрометаллургического обогащения пирротиновых концентратов // Обогащение руд цветных металлов. — 1985. — 54 с.
18. Зашихин А. В., Свиридова М. Л. Выщелачивание золота гуминовыми препаратами // ФТПРПИ. — 2019. — № 4. — С. 151–157.
19. Пат. 2044757 РФ. Способ получения жидких водорастворимых продуктов из бурого угля / Т. П. Милошенко и др. // Оpubл. в БИ. — 1995. — № 27.

Поступила в редакцию 06/V 2024

После доработки 20/I 2025

Принята к публикации 23/I 2025