

УДК 622.2:504.06

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШАХТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

А. Г. Секисов, Ю. С. Шевченко, А. Ю. Лавров

*Читинский филиал Института горного дела СО РАН им. Н. А. Чинакала,
E-mail: sekisovag@mail.ru,
ул. Александрo-Заводская, 30, 672032, г. Чита, Россия*

Приведены результаты экспериментальных исследований процессов взрывоинъекционной подготовки руд к подземному шахтному выщелачиванию золота. Показано, что инъецирование взрывными газами реагентных смесей в раскрывающиеся микротрещины позволяет решить проблему повышения эффективности шахтного выщелачивания за счет микроструктурной трансформации руд, содержащих дисперсные формы нахождения золота.

Шахтное выщелачивание, дисперсное золото, взрывоинъекционная подготовка, микроструктурная трансформация руд

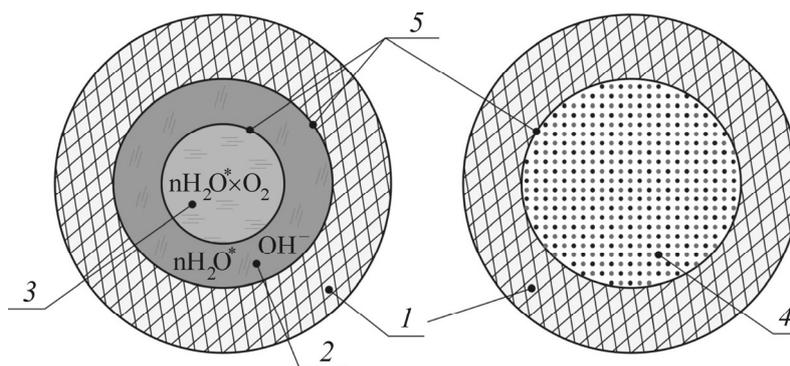
При освоении крупных рудных месторождений золота в недрах Земли остаются значительные его запасы в целиках, в обрушенной руде отработанных блоков, в нижних частях основных залежей и в маломощных рудных телах. Так, после завершения разработки БалеЙско-Тасеевского месторождения (Забайкальский край) в недрах оставлено около 100 т золота [1]. Прекращение подземной добычи руды на Дарасунском руднике (Забайкальский край) привело к временным потерям в недрах не менее 70 т золота [1]. Использование традиционных геотехнологий в этих случаях, как правило, нерентабельно или технически невозможно. На подобных объектах весьма актуально оценить перспективы доизвлечения золота с использованием способа шахтного (блочного) выщелачивания (ШПВ) [2, 3]. Успешное внедрение способа подземного скважинного выщелачивания золота [4–6] из окисленных руд кор выветривания на уральских месторождениях (Гагарское, Долгий Мыс), масштабная реализация способа кучного выщелачивания золота в странах с развитой горнодобывающей промышленностью [7, 8] позволяют считать использование технологии ШПВ при освоении месторождений золота перспективным.

Наряду с необходимостью решения общих горно-технологических проблем, связанных с управлением гидродинамикой рабочих и продуктивных растворов, обеспечением рациональной степени дробления руд взрывом, сдерживающих широкое использование шахтного выщелачивания на месторождениях руд урана и меди [5, 6], важными задачами для использования ШПВ на золоторудных месторождениях являются обеспечение формирования сети микротрещин и микродефектов в отдельностях взорванной руды [2, 3, 5] и частичной трансформации вещественного состава (при окислении или гидратации) рудных минералов, концентрирующих

дисперсное золото, а также поиск эффективных и безопасных выщелачивающих реагентов. Решение этих проблем позволит горным инженерам разрабатывать качественно новые геотехнологии реакторного типа [3].

В отличие от метода кучного выщелачивания, при котором осуществляется дополнительное механическое дробление руды забойной крупности до необходимых кондиций — размеров первых миллиметров [6–8], при подземном выщелачивании такую рудоподготовку производить экономически невыгодно, а технически — сложно. При шахтном выщелачивании для извлечения различных форм дисперсного золота, локализованных внутри минералов-концентраторов, требуется применение специальных методов взрывной подготовки руд, трансформирующих внутреннюю структуру их кристаллических решеток для проникновения в них определенных составляющих безцианидного реагентного комплекса.

В качестве перспективного метода решения этой проблемы рассматривается инициированный взрывом впрыск высокоактивных реагентов в раскрывающиеся при взрыве руды трещины различных порядков. С этой целью внутри зарядов взрывчатого вещества (ВВ) могут размещаться растворы определенных реагентов (рисунок), которые, подвергаясь термобарическому воздействию взрывных газов, переходят в парообразное состояние и при проникновении в раскрывающиеся микротрещины частично окисляют поверхностные слои рудных минералов. Наиболее целесообразно использовать кислотные и щелочные растворы, полученные на основе соответствующих продуктов электролиза первичных водных растворов: анолита, католита, биелектролита, поскольку, во-первых, сама вода после электрохимической или фотоэлектрохимической обработки будет находиться в активном метастабильном состоянии, во-вторых, она будет насыщена растворенными газами (O_2 , H_2 , CO_2 , Cl_2 и др.), частично переходящими при термобарическом воздействии взрывных газов в ионизированное состояние или трансформирующимися в радикалы и ион-радикалы. При последующем объединении этих растворов под действием взрыва из растворенных в них газов и солевых компонентов в результате химических реакций, протекающих в условиях высокого давления и температуры, формируются активные окислители для минералообразующих элементов (железа, меди, серы и др.).



Конструкция заряда ВВ для взрывоинъекций выщелачивающих реагентов: 1 — взрывчатое вещество; 2 — католитный раствор; 3 — раствор анолита; 4 — взрывчатое вещество с ценосферами, заполненными растворами или газами; 5 — пластиковые оболочки

Взрывоинъекционную подготовку руд к выщелачиванию можно осуществлять скважинными зарядами, внутри которых коаксиально размещены трубки с концентрированными растворами реагентов (см. рисунок). Причем использоваться должны тонкостенные пластиковые трубки с запаянными концами, диаметром существенно меньшим диаметра скважины.

Емкости с реагентами при взрыве будут выполнять функцию компенсационного пространства для расширяющихся взрывных газов, обеспечивая более плавное изменение их давления, а также эффективное дробящее действие на массив [9]. Активированные термобарическим воздействием взрыва, горячие пары воды и продукты химических реакций между растворенными реагентами проникают через формируемые трещины в разрушаемый участок массива. В результате инициированных взрывом химических реакций между основными растворенными компонентами католита — щелочью и анолита — перекисью водорода образуется гидроксил-радикал, обладающий высоким окислительно-восстановительным потенциалом (не менее 2.3 В). В зависимости от вещественного состава руд компонентами смешиваемых растворов, подготавливаемых на базе анолита и католита (а в отдельных случаях — биэлектролита), также могут быть соответственно серная или соляная кислота и гипохлорит или гидрокарбонат натрия. В любом случае продукты химических реакций между первичными компонентами растворов (пероксидных, сульфатных, карбонатных, хлоридных) будут находиться в составе образующихся паров преимущественно в ионизированном состоянии и в форме активных радикалов и ион-радикалов [2, 10]. Также для формирования зарядов с включениями растворов реагентов (или реагирующих между собой при взрыве газов — водорода и кислорода) могут быть использованы заполненные ими микросферы (ценосферы).

При взрыве такого заряда пары ионизированной воды проникают в раскрывающиеся микротрещины и частично остаются на их стенках, формируя за счет взаимодействия с активными центрами поверхности вскрываемых минералов пленочные образования. При этом воздействие пленочной воды на атомы (ионы) глубинных слоев кристаллической решетки может быть как опосредованным, так и непосредственным. Адсорбционная часть мономолекулярного слоя пленочных вод имеет относительно высокую энергию связи с атомами поверхностного слоя кристаллической решетки минералов (порядка 40–120 кДж/моль), поэтому для их разрыва необходимо внедрение в пленочную воду частиц с сопоставимой кинетической энергией. Проникающие в нее гидроксил-радикалы, ионы водорода, содержащиеся в парах воды, сформировавшихся при взрыве, обладают такой энергией и способны разрывать межатомные связи во внутренней части двойного электрического слоя. Такие высокоактивные частицы передают импульсы узлам минеральной кристаллической решетки, повышая вероятность передислокаций дефектов кристаллической решетки и слияния вакансий. Наиболее активные молекулы паров перегретой воды, образовавшихся при взрыве, продукты их диссоциации (протоны, гидроксил-ионы, гидроксил-радикалы и т. д.), не образуя межмолекулярных связей с пленочной водой, диффундируют внутрь кристаллической решетки рудных минералов через междоузлия до столкновения с узлами внутренних слоев [10]. Кроме того, вследствие активизации и поляризационной диссоциации молекул пленочной воды в двойном электрическом слое могут появляться вторичные активные частицы: “свободные” ионные пары типа H^+H^- , H^+ , OH^- , OH^* активные(возбужденные) молекулы и/или ионы: H_2O^* , H_2O^+ H_2O^- , которые также способны диффундировать внутрь минеральной кристаллической решетки [10, 11]. Внутрикристаллические вторичные процессы, обусловленные взаимодействием ионизированных молекул воды, протонов, гидроксил-ионов и гидроксил-радикалов с возбужденными атомами кристаллической решетки рудного минерала, могут иметь как деструктивный (образование вакансий и структур внедрения, разрыв связей между кластерообразующими атомами или ионами, в том числе и дисперсного золота), так и кластерообразующий характер.

Для окисления сульфидных и сульфосолевых (сульфосольных) минералов, содержащих дисперсное золото, а также углистого вещества, присутствующего в месторождениях, сложенных рудными телами, залегающими в осадочных и метаморфизованных породах, наиболее

приемлемым для взрывоинъекционной подготовки является хлоридно-пероксидный комплекс. Такой комплекс позволяет осуществить как частичное окисление включающих дисперсное золото минеральных матриц, так и обеспечить его декластеризацию. Помимо обеспечения окислительной и микроструктурной подготовки руды к выщелачиванию, подобный комплекс переводит золото в растворенное состояние за счет формирования золото-хлоридных анионов $(\text{AuCl}_4)^-$ при его взаимодействии с гидратированной хлорноватистой кислотой:



Наиболее простой вариант образования 4-молекулярного гидратированного комплекса хлорноватистой кислоты — смешивание при взрыве раствора, содержащего пероксидно-гидроксильные комплексы с раствором хлористого водорода:



Хлорноватистая кислота, в условиях высоких значений температуры и давления, частично диссоциирует на атомы (или ионы) водорода и гипохлорит-радикалы. В свою очередь гипохлорит-радикалы диссоциируют на атомарный кислород и хлор ($\text{HClO}^* = \text{H}^* + \text{ClO}^*$, $\text{ClO}^* = \text{Cl}^* + \text{O}^*$). Но при взаимодействии с кластеризованными молекулами адсорбционного слоя пленочной воды эти моноэлементные радикалы формируют активные гидратированные комплексы, являющиеся окислителями и комплексообразователями для минералообразующих элементов и золота.

Гипохлорит натрия, в силу термической неустойчивости, целесообразно использовать не на стадии отбойки руд и взрывоинъекционной подготовки, а при орошении взорванной в блоке руды, после ее взрывоинъекционной подготовки солянокислым раствором, что позволит продуцировать относительно устойчивую (в водном растворе) хлорноватистую кислоту: $4\text{HCl} + 4\text{ONaCl} = 4\text{HClO}^* + 4\text{NaCl}$.

При большом содержании в руде непродуктивных по золоту сульфидов железа (пирита, пирротина), перед его подземным выщелачиванием может быть проведена взрывоинъекционная подготовка руды сернокислотно-пероксидными растворами, в которых при баротермическом воздействии взрывными газами будут формироваться высокоактивные окислители сульфидных минералов — анион-радикалы SO_4^{*-} и гидроксил-радикалы OH^* . Взрывчатые вещества, используемые в предлагаемой технологии, должны иметь положительный кислородный баланс для сведения к минимуму побочных реакций газов, образующихся при взрыве с кислородсодержащими окислителями, находящимися в растворе. В растворе, помещенном внутри заряда ВВ, содержится главный окислитель минеральных матриц — кислород. При определенной подготовке раствора кислород в нем может присутствовать в двух формах: в виде газовых микропузырьков и в составе растворенных перекисных соединений с водородом, включая собственно перекись водорода и гидроксил-радикалы.

Последние могут быть получены при подготовке растворов путем комбинации процессов их электролиза и облучения выделяющихся при этом двухатомного кислорода и/или других газообразных продуктов ультрафиолетовым светом в диапазоне длин волн 185–252 нм [7, 11]. В частности, смесь электролитического водорода с кислородом при УФ-облучении водно-газовой эмульсии обеспечивает образование в ней следующих активных частиц: $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2^*$, $\text{O}_2^* + h\nu \rightarrow 2\text{O}$, $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$, $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$, $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$, $\text{H}_2 + \text{O}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}$, $\text{H}_2\text{O}^* + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e^-$, $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$, $\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^- \rightarrow 3\text{OH}^*$, $\text{H}_2\text{O}^* + h\nu \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + e_{\text{aq}}^-$.

При фотоэлектрохимической обработке в водных растворах появляются затравочные гидратированные ионы и метастабильные соединения водорода и кислорода, кислорода и хлора, надугольная кислота, а также свободные радикалы, образующиеся внутри микропузырьков электро-

литических газов (водорода, кислорода, двуокиси углерода, хлора и т. д.) при поглощении их молекулами квантов УФ-излучения. При диффузии активных частиц из газовых пузырьков в пленочную воду в ней образуются кислородсодержащие клатраты, гидратные оболочки которых представляют собой реакционно активные кластеры. При термобарическом воздействии взрывных газов на такой раствор реакционно-активные кластеры трансформируются в высокоактивные свободные радикалы и ионы.

Заключенное в минералах-концентраторах дисперсное золото может образовывать химические связи не только с хлором, но и с гидроксил-радикалом, с активным атомарным водородом, проникающими в кристаллическую решетку, с формированием миграционно-активных соединений: $Au^* + OH^* = AuOH^*$, $Au^* + H^* = AuH^*$. Вследствие этих процессов первая диффузионная стадия выщелачивания золота в твердой фазе будет осуществляться в течение относительно короткого интервала времени.

После взрывоинъекционной подготовки руд в блоках выщелачивание золота целесообразно проводить в пульсационно-статическом гидродинамическом режиме [5, 12], с периодической подачей рабочих растворов через короткие скважины или оросители, уложенные на отбитую руду. Первоначально рабочие растворы подаются до полного влагонасыщения и выдерживаются в блоке несколько суток для реализации окисления матриц рудных минералов и диффузионного выщелачивания золота. На следующей стадии рабочие выщелачивающие растворы подаются в блок с интенсивностью, обеспечивающей инфильтрационный или фильтрационный гидродинамический режим орошения отбитой руды. При этом осуществляется и выпуск получаемых продуктивных растворов через дренажные выработки (дучки и/или скважины), пройденные в днище блока. В ряде случаев, в таком варианте ШПВ, может быть технологически и экономически целесообразна повторная взрывоинъекционная подготовка уже отбитых руд к выщелачиванию между производственными циклами.

Экспериментальная проверка эффективности взрывоинъекционной подготовки золото-содержащих руд к выщелачиванию выполнена на рудах Дарасунского месторождения. Это месторождение относится к золото-сульфидно-кварцевой формации жильного морфоструктурного типа. Руды упорные, содержат большое количество тонковкрапленных рудных минералов с дисперсным золотом: халькопирита, арсенопирита, сульфосолей, со значительной долей “тонкого” золота в кварце и турмалине [1]. Руды месторождения имеют сложный минеральный состав (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Количественный минералогический анализ руды, %

Минерал	Содержание	Минерал	Содержание
Пирит, марказит	3.8	Кварц	14.9
Арсенопирит	1.72	Полевые шпаты	17.57
Халькопирит	0.79	Амфиболы	43.76
Пирротин	0.05	Эпидот	2.75
Сфалерит	0.18	Биотит, хлорит	3.16
Галенит	0.06	Кальцит, анкерит	3.47
Блеклая руда	0.01	Турмалин	4.69
Висмутин	Зн.	Каолинит	2.82
Магнетит	0.26	Всего	99.99

Руды Дарасунского месторождения содержат от 6 до 10 % сульфидов, среди которых преобладают минералы железа — пирит, арсенопирит, халькопирит и пирротин. В меньших количествах отмечены галенит и сфалерит. Характерно присутствие сульфосолей, развитых в тес-

ной ассоциации с золотом. Среди них широко распространены блеклые руды, бурнитит. Типичен парагенезис золота с минералами висмута и теллура. Золото в рудах представлено как самородной формой, так и дисперсными включениями. В рудах также развиты антимонит, группа сульфоантимонитов свинца и другие минералы, содержащие дисперсные формы золота. Среди жильных минералов преобладает кварц, заметную роль играют карбонаты (анкерит, кальцит), серицит и на некоторых участках — турмалин.

Сульфидные минералы руд Дарасунского месторождения содержат благородные, редкие и рассеянные металлы. Так, серебро геохимически связано с галенитом и блеклой рудой, висмут — с галенитом и бурнититом, селен и теллур равномерно распределены почти по всем сульфидам. Золото, кроме самородной формы выделения (микроскопические и субмикроскопические частицы в структуре рудных минералов и кварца, в интерстициях и межзерновом пространстве), представлено дисперсными включениями. Самородное золото распределено неравномерно. Основное его количество концентрируется в рудных жилах, и лишь небольшая часть находится в зонах гидротермальных метасоматитов. В рудах нижних горизонтов Дарасунского месторождения 70 % золота свободного и в сростках с чистой поверхностью. Это золото легкообогатимо и лишь около 9 % его связано с сульфидами и силикатами.

По результатам наших исследований, доля дисперсного золота в рудах месторождений Дарасунского рудного поля существенно выше. По размеру самородное золото весьма мелкое (до 0.1 мм), мелкое (0.1–0.9 мм) и средней крупности (1–1.2 мм). По форме выделяются комковидные золотины, прожилковидные. Золото с ярким блеском бледно-желтого цвета, наблюдаются свободные золотины и в сростках кварц-сульфидного состава. Распределение субмикронного самородного и дисперсного золота по рудообразующим минералам приведено в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Содержание золота в главных рудообразующих минералах, г/т

Минерал	Содержание
Пирит	55.5
Арсенопирит	65.5
Халькопирит	193.0
Сульфосоли	139.0
Галенит	19.4

Эксперимент по взрывоинъекционному выщелачиванию золота из хвостов обогащения руд Дарасунского месторождения заключался в следующем.

Хвосты флотации с остаточным содержанием золота 2.3 г/т в количестве 20 кг (исходное количество золота — 46 мг) высушивали и смешивали с 50 г цемента и 1 л технической воды. Полученную смесь перемешивали в бетономешалке, после чего помещали в емкость с прозрачными стенками. В центре емкости в полученный минеральный материал вставляли тонкостенную полимерную трубку диаметром 25 мм. После затвердевания смеси трубку временно извлекали из материала и в нее вставляли пластиковую пробирку с сухим порошком диаметром 10 мм. Внутри полученного порохового заряда помещали тонкую (1 мм в диаметре) медную проволоку, к которой с двух сторон подсоединялись изолированные провода, выведенные наружу. Кроме пробирки с порошком в основную трубку помещали отрезок тонкостенного шланга диаметром 5 мм с 32%-м раствором перекиси водорода. В свободную часть пространства основной трубки заливали приготовленный в мембранном электролизере анолит, полученный путем электролиза 10%-го раствора хлорида натрия в количестве 130 мл, с подкислением его

соляной кислотой до $pH = 3$. Таким образом, удельный расход раствора при взрывоинъекционной подготовке руды составил 6.5 л/т, что соответствует расчетному значению при взрывоинъекционной подготовке реального блока.

После установки снаряженной взрывчатым веществом и реагентами трубки, в затвердевший материал, путем электроиницирования взрыва порохового заряда, осуществляли взрывоинъекцию смешиваемых хлоридного и пероксидного растворов. Подготовленная минеральная масса выстаивалась в течение 3 сут, после чего капельно орошалась активным раствором гипохлорита натрия. Раствор гипохлорита натрия, с содержанием 1.3 г/л активного хлора, подготавливали электролизом раствора хлорида натрия с последующим подкислением соляной кислотой до $pH = 6.8$ и облучением УФ-лампой ДРТ-230. Орошение минеральной массы активным гипохлоритным раствором проводили по всей площади поверхности рудного материала с удельным расходом 1.5 л/сут в течение 2 сут, после чего выдерживали паузу в течение 3 сут. Далее циклы “орошение – пауза” повторялись в том же режиме и с теми же параметрами до падения содержания золота в продуктивном растворе ниже 0.05 мг/л. Продуктивные растворы ежедневно собирали в приемной части емкости. Выполняли замер их объема, фильтрацию и передачу проб на анализ.

По данным атомно-абсорбционного анализа, в продуктивные растворы извлечено 39.47 мг золота, замеры проводили в лаборатории SGS Восток Лимитет (г. Чита). Достигнуто извлечение золота 85.6 % из твердой фазы (количество золота в которой, по данным пробирного анализа, составляло 46 мг). Содержание золота в отмытой и измельченной минеральной массе после выщелачивания составило 0.43 г/т, что подтверждает результаты расчетов его извлечения по данным анализов продуктивных растворов. В контрольных экспериментах по активационному кюветному хлоридному выщелачиванию из этих же хвостов извлечение золота составляло не более 78 % (в среднем 63.5 %). При этом извлечение золота при кюветном выщелачивании, наоборот, превышает таковое при перколяционном, в том числе шахтном и кучном выщелачивании, на 10–20 % вследствие более интенсивного протекания массообменных процессов.

Важно отметить, что такой высокий уровень доизвлечения золота из хвостов флотации Дарасунских руд достигается только при использовании активационных схем цианидного выщелачивания, которые не могут быть реализованы в подземных условиях.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных теоретических и экспериментальных исследований, можно сделать вывод о том, что выщелачивание золота фотоэлектроактивированными хлоридными растворами из бедных руд и хвостов обогащения руд сульфидно-кварцевой формации обеспечивает экономически приемлемый уровень его извлечения.

Взрывоинъекционная подготовка руды к подземному шахтному выщелачиванию золота, в сочетании с последующим орошением в пульсационно-статическом режиме взорванной руды фотоэлектроактивированными хлоридными растворами, обеспечивает высокий уровень его извлечения из бедных упорных руд.

Областью использования шахтного выщелачивания со взрывоинъекционной подготовкой может быть освоение запасов золота в целиках, в обрушенной руде отработанных блоков, в нижних частях основных залежей, в маломощных рудных телах, доизвлечение золота из твердеющей закладки отработанных горизонтов, сформированной на основе хвостов флотации.

Окончательный вывод об эффективности подземного шахтного (блочного) выщелачивания при основной и повторной разработке и доработке рудных месторождений золота может быть сделан только после проведения его опытно-промышленных испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Геологические исследования** и горно-промышленный комплекс Забайкалья. — Новосибирск: Наука, 1999.
2. **Строительство** и эксплуатация рудников подземного выщелачивания. — М.: Недра, 1987.
3. **Адушкин В. В., Опарин В. Н.** От явления знакопеременной реакции горных пород на динамические воздействия — к волнам маятникового типа в напряженных геосредах. Ч. 1. // ФТПРПИ. — 2012. — № 2.
4. **Фазлуллин М. И., Шаталов В. В., Гуров В. А., Авдонин Г. И., Смирнова Р. Н., Ступин В. И.** Перспективы подземного скважинного выщелачивания золота в России // Цв. металлы. — 2002. — № 10.
5. **Лунев Л. И.** Шахтные системы разработки месторождений урана подземным выщелачиванием. — М.: Энергоиздат, 1982.
6. **Толстов Е. А.** Физико-химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в Кызылкумском регионе. — М.: МГГУ, 1999.
7. **Шумилова Л. В.** Экспериментальные исследования комбинированной схемы окисления золотосодержащих сульфидных руд и концентратов // ФТПРПИ. — 2009. — № 5.
8. **Дементьев В. Е., Дружина Г. Я., Гудков С. С.** Кучное выщелачивание золота и серебра. — Иркутск: Иргиредмет, 2004.
9. **Мельников Н. В., Марченко Л. Н.** Энергия взрывов и конструкция зарядов. — М.: Недра, 1964.
10. **Танцырев Г.Д., Николаев Е.Н.** Образование кластеров при ионной бомбардировке пленок замороженных полярных веществ // Письма в ЖЭТФ. — 1971. — Т. 13.
11. **Patent 5.942.098, USA, International Class C 25 B 001/00, C 25 C 001/20, Method of treatment of water and method and composition for recovery of presious metal / Sekissov Artuor, Paronyan Aromais, Kouzin Vladimir, Lalabekyan Natella.** Filed 12.04.96.
12. **Пат. 2412350 РФ.** Способ комбинированной разработки месторождений полезных ископаемых / В. Н. Опарин, Ю. Н. Резник, А. Г. Секисов, А. П. Тапсиев, В. А. Хакулов, А. М. Фрейдин, В. И. Ческидов, В. С. Чечеткин // Оpubл. в БИ. — 2011. — № 5.

Поступила в редакцию 24/VI 2015