

БЕЗЦИАНИДНО ИЗВЛИЧАНЕ НА БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ

Теодора Янкова, Марин Ранчев, Ирена Григорова, Иван Нишков

*Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, катедра "Обогатяване и рециклиране на суровини",
inishkov@gmail.com*

РЕЗЮМЕ. Проблемите при използването на цианиди в минната и металургична индустрия, формират значително голям брой изследвания, насочени към разработването на екологосъобразни технологии за извличане на благородни метали. Процесът цианиране се развива много интензивно. За времето от въвеждането му в промишлена експлоатация (края на XIX век и началото на XX век) и до днес това е основният технологичен процес за получаване на благороден метал като крайна продукция. През последните години се наблюдава сериозен интерес в намирането на алтернативи или подобряване на вече изпробвани, но не дотам рационализирани процеси при извличането на благородни метали. Високата токсичност на алкалните соли на циановодородната киселина, налагат необходимостта да се водят интензивни изследователски работи за заменянето им с по-слабо токсични реагенти. В статията са синтезирани най-обещаващите технологии като – тиокарбамидно и тиосулфатно извличане, хлоридно, бромно и тиоцианидноизлужване, както и някои халогениди и агломерации от типа „въглища - петрол“ и не на последно място различни щамове микроорганизми. Всеки един от изброените по-горе процеси има своите предимства и недостатъци спрямо всеизвестното цианидно извличане. В световен мащаб са проведени множество лабораторни тестове за определяне ефективността на тези методи. По време на излужването протичат сложни химични процеси и е необходимо постоянно поддържане на параметрите на системата. Получените високи степени на извличане на ценни компоненти и по-слабата токсичност дават основание тези методи да се считат за подходящи алтернативи на цианидното извличане.

Ключови думи: извличане, благородни метали, методи, технологии

NON CYANIDE RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM METALLURGICAL INDUSTRY

Teodora Yankova, Marin Ranchev, Irena Grigorova, Ivan Nishkov

*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Department of Mineral Processing and Recycling,
inishkov@gmail.com*

ABSTRACT. The issues surrounding the use of cyanide in the mining and metallurgical industries, has incited considerable amount of investigations into the development of more environmentally benign technologies for extraction of precious metals. Lately, the cyanidation process has developed very intensively. Since the time from its introduction into the industrial use (by late 19th century and early 20th century) and today, it is the main technological process for the obtaining of noble metals, as a final salable product. Over the past years, a serious interest in finding an alternatives or improve on already tested, but not so streamlined processes for recovery of precious metals has been observed. The high toxicity of the alkaline salts of hydrogen cyanide acid, impose the necessity of intensive research in order to replace these salts with less toxic reagents. The most promising alternatives as: thiocarbamide and thiosulphate leaching, chloride, bromine and thiocyanate leaching, as well as some halides and "coal-oil" agglomeration and last but not least various strains of microorganisms have been discussed in this paper. Each of the abovementioned processes has its advantages and disadvantages to the notorious cyanide leaching. Numerous laboratory tests to determine the effectiveness of those methods have been globally conducted. Usually, complex chemical processes during the leaching operation have occurred and the constant maintenance of the system parameters it's required. The high precious metals recovery rates and the lower toxicity are giving cause, that these methods could be considered as suitable alternatives to the cyanide leaching.

Key words: recovery, precious metals, methods, technologies

Въведение

Съвременните темпове на развитие на индустрията, намаляването на запасите от минерални суровини, съпътствано от нарастващото им потребление и не на последно място високите екологични норми поставят проблема за пълното им и екологосъобразно извличане не само от първични източници, но и от алтернативни такива.

Съществена роля в икономиката на развитите страни има добива на благородни метали. Като такива са познати злато, сребро, платина и други. Основен метод за тяхната преработка е цианирането.

Процесът цианиране се развива много интензивно. За времето от въвеждането му в промишлена експлоатация (края на XIX век и началото на XX век) и до днес това е основният технологичен процес за получаване на благороден метал като крайна продукция. Поради високата токсичност на алкалните соли на циановодородната киселина, използвани по време на този процес, все по-често се търсят негови ефективни алтернативи. Същевременно с това се търсят и нови източници, от които биха могли да бъдат извлечени благородни метали.

Установено е, че подходящи такива са някои продукти от хидрометалургичната промишленост. В състава на суровините получени след окислително пържене се включват малки количества сребро и злато. С помощта на

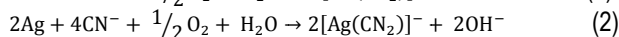
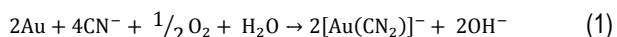
подходяща технология за тяхното оползотворяване, могат да бъдат доведени до желан краен продукт.

Целта на настоящото изследване е изучаване ефективността и екологосъобразността на безцианидните методи за извличане на благородни метали от тези продукти и от някои метални концентрати. Направен е кратък обзор на световния опит при тяхното прилагане.

Цианидно извличане

Установено е, че разтварянето на злато и сребро в слаби разтвори на алкални цианиди може да бъде използвано за развитие на ефективен технологичен процес, при който се постига максимални технологични показатели при сравнително ниски общи разходи (Балтов, 2012).

Механизмът на взаимодействие на злато и сребро с цианидни соли може да бъде представен със следните реакции:



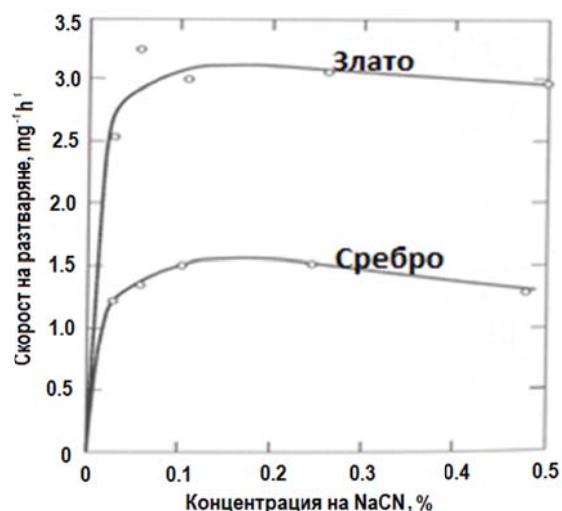
Цианидните йони са токсични. Някои соли като натриевия цианид намират приложение в повече от един процес, например галванотехника и извличане на злато (Jones, 1976).

Цианидни соли, като натриев цианид, калиев цианид (KCN) и калциев цианид [$\text{Ca}(\text{CN}_2)$] се използват като източници на цианидни йони в излугването. Те се разтварят във вода и образуват метален катион и свободни цианидни йони (CN^-). Йоните хидролизират във вода и се получава циановодород (HCN) и хидроксилни (OH^-) йони. В алкален разтвор при рН около 9.3, цианидите съществуват както като циановодород, така и като свободни цианиди йони. По-високо рН от 9.3 увеличава количеството на свободен цианид в разтвора (Srihthammavut, 2008).

Разтварянето на злато с цианиди е окислително редуционен процес, в който цианиден йон образува стабилен комплекс с Au^+ [$\text{Au}(\text{CN}_2)$]. От показаната по-горе реакция се установява, че златото се разтваря в силно разредени цианидни разтвори. Скоростта на разтваряне на златото се увеличава линейно с увеличаване на концентрацията на цианид до достигане на максимум. След това увеличаването на концентрацията няма ефект, (фиг. 1), (Habashi, 1999).

През последните две десетилетия, значителен брой публикации (повече от 500), разглеждат най-разпространените алтернативи на процеса цианиране.

В таблица 1 са показани приблизителните процентни съотношения на статиите и патентите, публикувани за всеки един от предлаганите възможни заместители (Aylmore, 2005).



Фиг. 1. Ефект от концентрацията на цианид влияеща на скоростта на разтваряне на златото във въздушно наситен разтвор (Habashi, 1999)

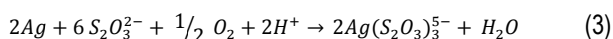
Таблица 1. Излугващи вещества, алтернативни на цианидните компоненти (% публикации)

1. Тиосулфат ($\text{Cu (II) - NH}_3 - \text{S}_2\text{-O}_3$)	33 %
2. Тиоурей ($\text{Fe (III), CS(NH}_2)_2$)	26 %
3. Халогениди ($\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$)	15 %
4. Хлоридно окислителни процеси	4 %
<i>Царска вода; Кисел ферихлорид; Процес на Хабер</i>	
5. Сулфидни системи	5 %
<i>Натриев сулфид; Полисулфиди; Биосулфати</i>	
6. Амоняк/ O_2 или Cu (II)	2 %
7. Бактерии/ природни киселини	3 %
8. Тиоцианид/ Fe (III)	4 %
9. Нитрили/ O_2 или Cu (II)	3 %
10. Цианиди + други комбинации	5 %
<i>Амониев цианид; Алкални циано съединения; Калциев цианамид; Бромно цианид;</i>	
11. Други	2 %
<i>Електролиза на руден пулп; CSUT; DMSO; DMF; BioD реагент</i>	

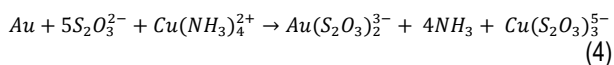
Три четвърти от работата се фокусира върху тиосулфатното, тиокарбамидното и халидните излугващи системи. Поради това в настоящата разработка, основно внимание ще се обърне на тези три излугващи метода, както и на тиоцианидното и бромното, а също и методите от типа „Агломерации, възлища-петрол-злато“.

Тиосулфатно извличане

По-голяма част от проучванията на тиосулфатните системи се фокусира в излугването на метални злато и сребро. Въпреки че, тези реакции са термодинамично благоприятни, излугването не протича в резултат на много ниската скорост на понижаване на кислорода (Zipperian et al., 1988, Aylmore et al., 2001).



Поради тази причина се добавят медни (Cu^{2+}) и амониени NH_4^+ катиони. В този случай мед-тетраамин комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ действа като първичен окислител (Aylmore et al., 2001). Примерната стехеометрия на тази реакция е (Zipperian et al., 1988):



Механизма се усложнява от потенциалното окисляване на тиосульфата до тритионат $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ и тетратионат $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, които се образуват лесно под pH 10 (Aylmore, 2001; Ahern, 2005).

Излужване на сребро с тиосулфат все още се провежда в райони на Мексико (Dreisinger, 2011 г.), въпреки, че понастоящем по-голямата част от сребърните руди се извличат чрез метода цианиране. Прилагани са много начини за излужване на сребърен сулфид с тиосулфат, с използване на различни допълнителни реагенти и условия. Медно-амониачната катализирана система е най-често изучаваната, поради способността да извлича злато, сребро и сребърни сулфиди (Flett et al., 1983; Briones et al., 1998; Aylmore et al., 2001).

Използването на тиосулфат при извличането на злато е възпрепятствано поради различни причини, като например: висока консумация на реагент, протичането на няколко окислителни реакции. Нежеланите ефекти са резултат от наличието на други метали и ниска скорост на процеса (Kuzugundli, 1999).

Тиокарбамидно извличане

Излужването на сребърни и златоносни руди с тиоурея за пръв път е приложено през 1960 година в Русия. В съвременната литература този метод е разглеждан като метод за обогатяване на руди равностоеен на директното цианиране.

Екстрахирането на трудно обогатими сребърни и златоносни продукти, използвайки кисел разтвор на тиоурея, представлява прогресивен излужващ метод. Тиоурейта намалява разтварянето на мед, желязо, цинк, арсен, антимон и олово, за разлика от цианидно излужващите разтвори, в които тези метали и техните сулфиди са лесно разтворими. За да се постигне високо извличане на благородните метали с тиоурея е необходимо значително кратко време за излужване.

Директното цианиране на трудно обогатими руди не е икономически изгодно, поради ниското оползотворяване на благородните метали. Сред неконвенционалните излужващи реагенти, тиоурейта изглежда най-ефективна.

В сравнение с директното цианиране, излужването посредством тиокарбамид е по-подходящо поради следните причини:

- Трудно разтваря мед, желязо, цинк, арсен, антимон, олово и сулфиди, докато в цианидните разтвори тези елементи и съединения са лесно разтворими в повече

или по-малко сложни цианоккомплекси, които редуцират разтварянето на злато и сребро и увеличават разхода на реагент.

- При излужване с тиоурея не е необходимо предварително третиране на трудно обогатимите руди, както преди цианирането. Такава предварителна обработка включва окислително пържене, биологично излужване, промиване под налягане, окислително излужване и т.н. (Vodvarka, 1987).

Токсичността на излужването с разтвор на тиоурея не може да бъде напълно обяснена. Според някои източници тиокарбамида е слаботоксичен (Becker et al., 1983; Deshanes, 1986), докато стари медицински книги (Marhold, 1964; Vondarecek, 1985) описват тиокарбамида като високо токсично вещество влияещо на психиката. Многократната интоксикация може да доведе до трайни последици (загуба на бели кръвни тела). През последните години се допуска, че тиоурейта е канцероген.

Излужващите процеси с използване на тиоурея са били тествани на различни суровини. Задоволителни резултати са постигнати с пирит, арсенопирит и халкопирит, антимон-златни концентрати и т.н., където се съобщава за извличане достигащо 99%. Тези материали обаче са много специфични, така че резултатите от излужването не могат да се обобщят (Vodvarka, 1987).

Тиоцианидно извличане

За първи път през 1905 година се демонстрира, че тиоцианидите разтварят ефективно златото в присъствието на подходящ окисляващ реагент (White, 1905). Излужването на златото с тиоцианиди, осъществявано при pH между 1 и 2, позволява използването на желязо (III) като окислителен агент. По време на разтварянето на златото от железните (III) – тиоцианиди, Fe (III) е редуцирано до Fe (II) докато трае окислението на SCN^- , произвеждайки няколко междинни форми като $(\text{SCN})^{3-}$ и $(\text{SCN})_2$, които могат да окислят и конгломерират златото. Във водни разтвори подкисленият тиоцианид може да разтвори златото, за да се образуват Au (I) и Au (II) комплекси, което до голяма степен зависи и от редокс-потенциала на разтвора. Колмогоров и др. (Kholmogorov et al., 2002) посочват сведения за извличане на около 95 % от златото от слабо кисели разтвори, възстановявайки тиоцианидните комплекси посредством въглеродни адсорбенти и йонообменни смоли.

Халогениди

Използването на халогенидни (флуоридни, хлоридни, бромидни, йодидни и астинидни) системи за разтварянето на благородни метали, предшества процеса цианиране. Те както всички други процеси на излужване имат своите предимства и недостатъци (laBrooy et al., 1994).

Намиращи се в 7А група от периодичната система, тези 5 неметални елемента (F, Cl, Br, I, At) съдържат по 7

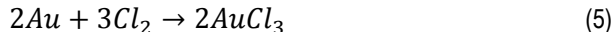
електрона във външните си обвивки и окислително число -1. Халогените съществуват при стайна температура и в зависимост от агрегатното състояние на веществата се характеризират по следния начин:

- Твърдо – Йод, Астатий;
- Течно – Бром;
- Газообразно – Флуор, Хлор.

С изключение на флуора (F) и астатия (At Astatine - най-рядко срещания радиоактивен химичен елемент на земята), всички халогени са били тествани и/или използвани за извличане на благородни метали като злато, сребро и др. (Moir, 1906).

Преди началото на цианидното извличане, като излужващ реагент на злато от угарки, руди и концентрати, изключително широко се е използвал хлора. Използвани са различни методи на излужване. Някои от методите включват използването на хлорен газ („Deetken“ или „Mears“ процеси), други прилагат хлорна вар и сярна киселина („Munktel“ процес), трети методи информират за смесване на калиев перманганат ($KMnO_4$), натриев хлорид ($NaCl$) и сярна киселина (H_2SO_4) – „Black-Etard“ процес. Смесии от хлор и солна киселина (HCl) все още се използват, с цел разтварянето на злато и метали от групата на платината (PGM's - Pt, Ru, Rh, Pd, Os) в различни рафинерии по света.

Извличането на злато чрез хлор става сравнително бързо, особено при ниски стойности на рН на разтвора:



Интензивността на хлорирането се подобрява при: ниско рН, високи разходи на хлор, повишена температура и голяма повърхностна площ на обработваната суровина. Въпреки, че разтварянето на златото с хлор е значително по-бързо от цианидното, ниските концентрации на сулфиди или при наличие на някои реактивни компоненти в изходната суровина, може да доведе до значителна консумация на реагенти и редуциране на $AuCl_4^-$ анион обратно до метално злато.

Редица изследвания са проведени за определяне ефективността на хлорните съединения при излужването на благородни метали. В исторически план, анионния $AuCl_4^-$ комплекс е извлечен от излужващия хлорен разтвор, посредством естествено отлагане върху въглерод или въглен за получаването на метално злато. След изгарянето на „набогатения“ въглен, златото се отделя като краен готов продукт. Днес металното злато от златно-хлорния комплекс се извлича с помощта на активен въглен, което като цяло води до загуба на ценен компонент в отпадъка, поради захаяването на фините златни частици от повърхността на активния въглен. Хлоридното излужване е по-трудно за приложение, в сравнение с цианидните процеси, поради няколко причини (Hilson et al., 2004), а именно:

- За да може оборудването да устои на силно корозивните киселини и окислителни условия е

необходима да бъде изработено от специална неръждаема стомана и облицовано с гума;

- Хлорния газ е силно отровен и неговото задържане е задължително, за да се позволи оптималното му оползотворяване и да се избегне риска за здравето на хората;
- Въпреки че, през 80-те години на XX век хлорирането се е прилагало за предварително третиране на трудно обработваеми и карбонатни руди в няколко фабрики в САЩ, от тогава са известни само няколко пилотни или демонстрационни проучвания за използването на тези системи.

Бромно извличане

За първи път бромът (Br) е представен като разтворител на златото през 1846 година. В присъствие на катиони, например - NH_4^+ и окислителен агент в работния разтвор, скоростта на излужване значително се увеличава. Бромидът може да се добави към излужващия разтвор заедно с хлор или натриев хипохлорид като окислител, превръщайки бромидата (Br^-) в бром (Br) (Yannapoulos, 1991).

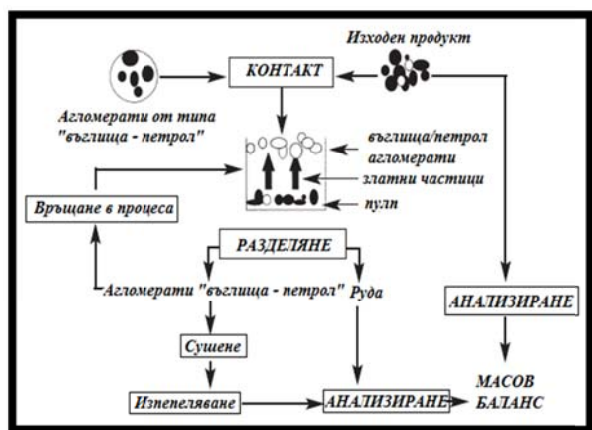
Въпреки, че от дълго време е признат като мощен екстрактант на златото, от съвсем скоро неговото приложение, започва сериозно да се обмисля. Бромът предлага редица предимства, включвайки бърза екстракция, нетоксичност и приспособимост към широкия диапазон на рН стойностите. Независимо, че високите темпове на разтваряне, придават определено предимство пред цианидните методи, често при бромното извличане се наблюдава висока консумация на реагенти. В допълнение, при този висок разход на реагенти е много възможно, взаимодействието им с други елементарни вещества, образувайки токсични съединения, при което разходите за облицовъчни материали, които биха издържали на тези тежки условия и въздействието върху здравето на хората, могат да бъдат извънредно високи.

Все по-голямо внимание се отделя на “бромид-бромната система“, особено след като “Great Lakes Corporation“ патентоват бромнен процес за извличане на злато, който се базира на действието на излужващ реагент с наименование: дибромо диметилхидантоиново съединение (dibromo dimethylhydantoin), (Tran et al., 2001).

Агломерации от типа „въглища – петрол – злато“ (coal-oil-gold agglomeration CGA)

Методът „въглища – петрол - злато“ (ВГЗ) е установен като една от алтернативите на цианидното извличане при по-широко мащабните операции. Напоследък този метод, придобива популярност и като заместител на по-ниско производителните схеми на преработка, посредством метода на амалгамация (разтваряне на ценните метали в живак).

Методът „въглища – петрол – злато“ е създаден и патентован от изследователски екип на „British Petroleum“ (BP) през 80-те години на XX век и се базира на извличането на хидрофобните (олеофилни) златни частици от рудни/металургични пулпове в агломерати, образувани от въглищни и нефтени продукти. Нефтените масла играят ролята на свързващо вещество между въглищата и златните частици, като въглищата са носителите на минерала, което дава възможност за последващото ефективно отделяне на маслената фаза. Агломератите „въглища – петрол“ се връщат отново в процеса с цел допълнително адсорбиране на ценен компонент, след което се осъществява разделяне и по нататъшна преработка за получаване на златен „бульон“. На Фигура 2 схематично е показана основната концепция на метода „въглища – петрол – злато“ (CGA).



Фиг. 2. Основна концепция на метода „въглища – петрол – злато“

Заклучение

В настоящата разработка е направен кратък обзор на най-обещаващите алтернативи на цианидните технологии при преработката на благородни метали. Въпреки значителния брой на проведените лабораторни изследвания, повечето, ако не всички от възможните заместители на цианидния процес, показват някои ограничения, които биха възпрепятствали съвременното им приложение в минната, металургичната и други промишлености. Тиокарбамидното (Тиоурея) извличане, например, въпреки, че е доказана и подходяща технология при извличането на злато, сребро и други ценни метали, се свързва с високи разходи за детоксификация, ограничена възможност за рециклиране и не леки за контрол експлоатационни параметри.

Независимо от предимствата, които тиосульфатното извличане предлага, при този процес се наблюдават същите недостатъци, както при тиоуреята – разходи за отстраняване на нежелани остатъчни елементи и слаба рециклируемост. В същото време, тиоцианидния метод, като по-стабилен в сравнение с предишните два, продължава да бъде усилено изучаван с цел преодоляване на някои значителни недостатъци, преди да може да се разглежда като надеждна алтернатива на цианидното извличане. Излужването чрез халогениди, осигурява по-голяма гъвкавост в сравнение с цианидните процеси, като дозите на използваните реагенти могат да

бъдат контролирани, с цел повишаване скоростта на разтваряне. Въпреки това, златните халогениди (AuX) са нестабилни и критиците остават скептично настроени, тъй като по-вече на процеса се изисква постоянен контрол на химичните и операционните параметри, с цел поддържането на злато в работния разтвор (Aylmore, 2005). Процесът CGA или агломерации от типа „въглища – петрол – злато“ (coal-oil-gold agglomeration), разработен и патентован през средата на 1980 години е подходящ само за обработка на свободни златни частици и е по-вероятно да се превърне в заместител на живачна амалгамация, отколкото на цианидния процес (Gavin - Hilson, Monhemius, 2005).

Измежду всички посочени по-горе процеси, тиосульфатното, тиокарбамидното и хлоридното излужване, изглеждат като най-благоприятни опции на цианидните методи при преработката на благородни метали. Въпреки това, при разработването на алтернативните методи, от изключително голямо значение е намаляването на консумацията на реагенти и подобряване извличането на ценния компонент (злато, сребро и др.). Предварителни проучвания засягащи екологичните и човешките рискове, трябва несъмнено да бъдат взети под внимание, преди комерсиализацията, особено в екологично чувствителни райони (Aylmore, 2005).

Литература

- Балтов, И., И. Дончев, *Георесурси и технологии за преработка на златни и златосъдържащи руди в България*. С., Геология и минерални ресурси, 2012.
- Ahem, N., *Thiosulfate Degradation During Gold Leaching in Ammoniacal Thiosulfate Solutions: A Focus on Trithionate*, University of British Columbia, 2005, 211 pp.
- Aylmore, M. G., *Alternative lixivants to cyanide for leaching gold ores*, 2005.
- Aylmore, M.G. & Muir, D.M., *Thiosulfate Leaching of Gold– A Review. Minerals Engineering, Vol 14, 2001, pp. 135-174.*
- Becker E. et al., *Gold recovery from non-metallic secondary ram materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers*; Hydrometallurgy, 1983.
- Briones, R. and Lapidus, G.T., *Leaching of silver sulfide with the thiosulfate ammonia- Cupric ion system*. Hydrometallurgy, 1998, 50(3): 243-260.
- Deshenes G., *Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation*. CIM Bulletin, 79, 1986, № 11.
- Flett, D.S., Derry, R. and Wilson, J.C., *Chemical Study of Thiosulfate Leaching of Silver Sulfide*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1983, 92(DEC): C216-C223.
- Gavin-Hilson, A.J. Monhemius, *Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?*, 2004
- Habashi, F. *Text book of Hydrometallurgy*. Quebec City, Canada.1999.
- Jones, M.M., Netterville, J.T., Johnston, D.O., and Wood, J.L., *Chemistry, Man and Society*, Sec. Ed., W.B. Saunders Co., Philadelphia, pp 426-432. 1976.

- Kholmogorov AG, Kononova ON, Pashkov GL, Kononov YS. *Thiocyanate solutions in gold technology*. Hydrometallurgy 2002; 64:43e8.
- Kuzugudenli, O.E., Kantar, C. *Alternatives to gold recovery by cyanide leaching*. Erc. Univ. Fen Bil. Derg. 1999, 15(1-2): 119-127.
- laBrooy SR, Linge HG, Walker GS. *Review of gold extraction from ores*. Minerals Engineering 1994;7(10):1213e41.
- Marhold J. *Industrial toxicology survey*, Prague, 1964
- Moir J. *Thiocarbamide e a new solvent for gold*. Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa 1906;332e6.
- Shrithammavut, W. *Modelling of Gold Cyanidation*. Master of Science Thesis, Lappeenranta University of Technology, 2008.
- Tran T, Lee K, Fernando K. *Halide as an alternative lixiviant for gold processing e an update. Cyanide: social, industrial and economic aspects*. New Orleans: Minerals and Materials Society; 2001. p. 501e8.
- Vodvarka P., *Leaching tests using thiourea, Fizikochemiczne problem mineralurgii*, 1987, pp. 275-281.
- Vondaracek V.; Riedl O.; *Clinical toxicology*, Prague, 1985.
- White HA. *The solubility of gold in thiosulphates and thiocyanates*. Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa 1905; 6:109e11.
- Yannapoulus, J.C., *The Extractive Metallurgy of Gold*, van Non strand Reinhold, New York. 1991.
- Zipperian, D., Raghavan, S., and Wilson, J. P., *Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate Leaching from a rhyolite ore*. Hydrometallurgy,, 1988, 19, 361-375.

Статията е рецензирана от доц. М. Мочев и препоръчана за публикуване от кат. "Обогатяване и рециклиране на суровини".