

**SEQUENTIAL EXTRACTION OF SUBSTANCES WITH KNOWN Au SPECIATION – AN EXPERIMENTAL DATA****B.Y. Saryg-ool** ¹✉, **I.N. Myagkaya** ¹, **S.M. Zhmodik** ¹, **T.V. Teplyakova** ², **E.V. Lazareva** ¹

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Academician Koptug Ave, Novosibirsk 630090, Russia

² State Research Center of Virology and Biotechnology "Vector", Koltsovo 630559, Russia

ABSTRACT. A study has been conducted on the features of distribution of Au among the fractions of a 7-step sequential extraction procedure using model substances that are similar in composition to natural organic matter from the dispersion train of sulfide tailings. Use has been made of model substances with known Au speciations: bulk native gold, nanoscale native gold, Au-containing pyrite, humic acids, and Fe(III) oxides/hydroxides, which served as the basis for preparing mixtures with low-Au filler substances (quartz, limestone, humic acids, Fe(III) oxides/hydroxides).

It has been stated that several Au species are leached in one fraction during sequential extraction. Nanoscale Au⁰ and gold bound to the organic matter are leached together in easily oxidizable (organic) fraction; gold bound to Fe(III) compounds and Au complexes chemisorbed on the surface of other minerals (sulfides, aluminosilicates) are leached in reducible (hydroxides) fraction; "invisible" gold in sulfides, nanoscale Au⁰ and, partially, >1 μm-sized bulk Au⁰ are leached in hardly oxidizable (sulfidic) fraction. Bulk native gold is leached predominantly in residual fraction. Mobile species are Au bound to water-soluble organic compounds and complexes of ionic Au desorbed from the surface of minerals.

KEYWORDS: sequential extraction; speciation; gold nanoparticles; "invisible" gold; mobile gold species

FUNDING: The study was performed as a part of a government assignment for the Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, at the Analytical Center for multi-elemental and isotope research (Novosibirsk, Russia).

SHORT COMMUNICATION

Received: December 4, 2021

Revised: January 25, 2022

Accepted: February 16, 2022

Correspondence: Bagai-ool Y. Saryg-ool, sarygool@igm.nsc.ru

FOR CITATION: Saryg-ool B.Y., Myagkaya I.N., Zhmodik S.M., Teplyakova T.V., Lazareva E.V., 2022. Sequential Extraction of Substances with Known Au Speciation – An Experimental Data. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0619. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0619

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СТУПЕНЧАТОМУ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ВЕЩЕСТВ С ИЗВЕСТНЫМИ ФОРМАМИ НАХОЖДЕНИЯ Au

Б.Ю. Сарыг-оол¹, И.Н. Мягкая¹, С.М. Жмодик¹, Т.В. Теплякова², Е.В. Лазарева¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3, Россия

² Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», 630559, Кольцово, Россия

АННОТАЦИЯ. Изучены особенности распределения Au по фракциям 7-ступенчатой методики выщелачивания с применением модельных веществ, приближенных по составу к природным образцам из ореола рассеяния сульфидных хвостохранилищ. Применялись модельные вещества с известными формами нахождения Au: крупное самородное золото, наноразмерное самородное золото, Au-содержащие пирит, гуминовые кислоты и оксиды/гидроксиды Fe(III). На их основе были приготовлены смеси с веществами-наполнителями с низкими содержаниями Au (кварц, известняк, гуминовые кислоты, оксиды/гидроксиды Fe(III)).

Установлено, что при ступенчатом выщелачивании наблюдается совместное извлечение нескольких форм золота в одной фракции. Наноразмерное Au⁰ и золото, связанное с органическим веществом, совместно извлекаются в легкоокисляемой (органической) фракции; золото, связанное с соединениями Fe(III), и комплексы Au, хемосорбированные на поверхности других минералов (сульфиды, алюмосиликаты), – в восстанавливаемой (гидроксидной) фракции; «невидимое» золото в сульфидах, наноразмерное и, частично, крупное (с размером частиц >1 мкм) Au⁰ – в трудноокисляемой (сульфидной) фракции. Крупное Au⁰ извлекается преимущественно в остаточной фракции. Мобильные формы элемента представляют собой Au, связанное с легкорастворимыми органическими соединениями, и комплексы ионного Au, десорбированные с поверхности минералов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ступенчатое выщелачивание; формы нахождения; наночастицы золота; «невидимое» золото; мобильное золото

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Исследования выполнены в рамках государственного задания Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск, Россия).

1. ВВЕДЕНИЕ

Ступенчатое выщелачивание до сих пор активно применяется в экологических и геохимических исследованиях [Reith, Cornelis, 2017; Pérez-Moreno et al., 2018; Dong et al., 2019; Park et al., 2021; и др.]. Помимо исследований по разработке новых и усовершенствованию существующих методик определения форм нахождения классических потенциально токсичных элементов (ПТЭ: Hg, As, Cu, Zn, Pb) в объектах окружающей среды [Dong et al., 2019], набирают популярность работы по применению ступенчатого выщелачивания для других ПТЭ, в том числе радионуклидов [Pérez-Moreno et al., 2018], редкоземельных элементов [Park et al., 2021], Au, Ag и элементов платиновой группы [Reith, Cornelis, 2017; Junussov et al., 2018; Korshunova, Charykova, 2019; Choleva et al., 2020; Saryg-ool et al., 2020; Hong et al., 2021].

Несмотря на растущую популярность методики ступенчатого выщелачивания при определении форм нахождения Au в горных породах, отходах обогащения руд, а также в почвах и донных отложениях, получаемые результаты не всегда удается интерпретировать однозначно. Авторы столкнулись со сложностью интерпретации данных ступенчатого выщелачивания в веществе ореола рассеяния высокосульфидного хвостохранилища, где золото концентрируется природным

органическим веществом в значительных количествах (до 345 г/т) [Saryg-ool et al., 2018, 2020]. Для надежной интерпретации данных необходима валидация методики определения форм Au, как это сделано для других ПТЭ [Rauret et al., 1999; Bloom et al., 2003; Hong et al., 2021].

Цель данной работы – изучить особенности распределения Au по фракциям 7-ступенчатой методики выщелачивания с применением модельных веществ с известными формами нахождения элемента, приближенных по составу к природным образцам из ореола рассеяния сульфидных хвостохранилищ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее была подобрана коллекция модельных веществ с известными формами нахождения Au (табл. 1), наиболее характерных для природно-техногенных систем, формирующихся в ореоле рассеяния сульфидных хвостохранилищ [Saryg-ool et al., 2018].

Поскольку состав вещества может существенно влиять на распределение Au по фракциям ступенчатого выщелачивания, модельные вещества изучались в смеси с веществами-наполнителями с низкими содержаниями Au: кварц (природный образец, 0.0024 г/т Au), известняк (природный образец, 0.043 г/т Au), оксиды/гидроксиды Fe(III) (получены осаждением из раствора

FeCl₃, 0.038 г/т Au), гуминовые кислоты (получены из гуминового препарата [Miloshenko et al., 1995], 0.0012 г/т Au).

Смеси готовились весовым способом: точные навески модельных веществ и веществ-наполнителей в соответствии с соотношением, указанным в табл. 1 (в мас. % от общ.), помещались в ступку и гомогенизировались. Было приготовлено четыре смеси, масса смесей составила 2 г каждая.

Подобранные модельные вещества и смеси исследовались при помощи 7-ступенчатой методики выщелачивания (табл. 2), применяемой для исследования

отходов обогащения сульфидных руд [Bogush, Lazareva, 2011; Saryg-ool et al., 2020]. Исходная навеска составляет 0.5 г сухого вещества. По завершении извлечения каждой из первых шести фракций растворы центрифугировались при 6000 об/мин в течение 10 мин, аликвоты сливались в стеклянные пробирки без фильтрования во избежание потерь золота на фильтре и подкислялись царской водкой в пропорции 2 мл на 500 мл раствора.

Определение содержания Au в аликвотах и в веществах проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной и электротермической

Таблица 1. Реестр используемых модельных веществ и смесей
Table 1. List of the model substances and mixtures involved

Модельные вещества с известной формой нахождения Au	
Вещества	Получение
Au-Нано – наноразмерное самородное золото	К 0.100 г Au-углеродного катализатора, полученного согласно [Simakova et al., 2010], добавляли 9.900 г кварца, измельчали и перемешивали в ступке до однородности
Au-FeS ₂ – Au-содержащий пирит	Вещество, полученное путем гидротермального синтеза при 450–475 °С, 1 кбар в системе Fe-S из троилита с добавлением серы и золотой проволоки [Tagirov et al., 2015], измельчали и гомогенизировали в ступке
Au-ГК – Au-содержащие гуминовые кислоты	100 г гуминового препарата, представляющего собой растворимую часть гуминовых веществ бурых углей, полученного согласно [Miloshenko et al., 1995], растворяли в 500 мл дистиллированной воды. К раствору добавляли 20 мл раствора Au(III) с концентрацией 10 ppm в 1М HCl. Раствор, имеющий сильнощелочную реакцию, подкисляли до pH=1 концентрированной HCl. Выпавшие в осадок гуминовые кислоты отделялись, промывались дистиллированной водой до нейтральной pH (~7), сушились при комнатной температуре и гомогенизировались в ступке
Au-Г/О – Au-содержащие оксиды/гидроксиды Fe(III)	К 100 мл насыщенного раствора FeCl ₃ добавляли 5 мл раствора Au(III) с концентрацией 10 ppm в 1М HCl. Осаждение оксидов/гидроксидов Fe(III) проводили добавлением раствора КОН до нейтральной pH (~7). Осадок отделялся, сушился при комнатной температуре и гомогенизировался в ступке
Смеси модельных веществ с веществами-наполнителями	
Смесь	Соотношение веществ, в мас. % от общ.
1	Au-нано 10 %, кварц 40 %, известняк 10 %, оксиды/гидроксиды Fe(III) 20 %, гуминовые кислоты 20 % (коэффициент разбавления модельного вещества R=10)
2	Au-FeS ₂ 10 %, кварц 40 %, известняк 10 %, оксиды/гидроксиды Fe(III) 20 %, гуминовые кислоты 20 % (коэффициент разбавления модельного вещества R=10)
3	Au-ГК 20 %, кварц 50 %, известняк 10 %, оксиды/гидроксиды Fe(III) 20 % (коэффициент разбавления модельного вещества R=5)
4	Au-Г/О 20 %, кварц 50 %, известняк 10 %, гуминовые кислоты 20 % (коэффициент разбавления модельного вещества R=5)

Таблица 2. Схема методики ступенчатого выщелачивания и извлекаемые формы нахождения Au
Table 2. Scheme of the sequential extraction procedure and leached Au species

Фракции	Условия выщелачивания	Выщелачиваемые формы Au
Ф1. Водорастворимая	20 мл H ₂ O дист., 24 ч при 20 °С	
Ф2. Ионообменная	20 мл 1М CH ₃ COONH ₄ , pH=7, 1 ч при 20 °С	Мобильные формы – десорбированные комплексы Au; Au, связанное с легкорастворимыми органическими соединениями
Ф3. Кислоторастворимая	20 мл 1М CH ₃ COONH ₄ , pH=5, 5 ч при 20 °С	
Ф4. Легкоокисляемая	20 мл 30 % H ₂ O ₂ , pH=4.2, 1.5–2.0 ч на песчаной бане при 70 °С	Au, связанное с органическим веществом, с вторичными и Cu сульфидами; в незначительной степени наноразмерное
Ф5. Восстанавливаемая	20 мл 2М NH ₂ OH·HCl в 25 % CH ₃ COOH, pH=2–3, 3 ч при 90 °С	Au, связанное с оксидами/гидроксидами Fe, Al, Mn; десорбированные комплексы ионного Au
Ф6. Трудноокисляемая	10 мл смеси, 20 % HNO ₃ и 20 % H ₂ O ₂ , 1 ч на песчаной бане при 70 °С	Au, связанное с первичными сульфидами; наноразмерное самородное; в незначительной степени крупное самородное
Ф7. Остаточная	Открытое разложение концентрированными минеральными кислотами HF, HNO ₃ , HClO ₄ , HCl согласно [Extraction..., 2006]	Крупное самородное

атомизацией проб (спектрометр Solar M6, Thermo Electron, США) согласно методике [Extraction..., 2006], модифицированной по рекомендациям [Tsimbalist, 1980]. Предел обнаружения метода по Au – $2 \cdot 10^{-7}$ мас. %, погрешность на уровне предела обнаружения – 59 %. Контроль правильности результатов определения проводили с использованием государственных стандартных образцов состава СЛг-1 (ГСО 8550-2004), СГХМ-3 (ГСО 3485-86), СЗК-3 (ГСО 2739-83), СЗР-4 (ГСО 8816-2006).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Крупное самородное золото выщелачивается преимущественно в остаточной фракции (до 90 %), до 10 % выщелачивается в трудноокисляемую и до 1 % – в легкоокисляемую фракцию. Доля Au в других фракциях крайне мала (рис. 1, а) [Saryg-ool et al., 2018].

Наноразмерное золото, которое находится на поверхности углеродного катализатора, разбавленного

кварцем (рис. 1, б), выщелачивается преимущественно в трудноокисляемую фракцию (до 71 %). Так же высока доля Au, выщелачиваемого в восстанавливаемой фракции (до 21 %). Незначительная доля элемента (до 5 %) выщелачивается в легкоокисляемую фракцию, еще меньше (до 2.4 %) – в остаточную. Доля водорастворимых, ионообменных и кислоторастворимых форм крайне мала (менее 1 % суммарно) [Saryg-ool et al., 2018].

В смеси веществ наноразмерное золото (см. табл. 1, смесь 1; рис. 1, в) выщелачивается не так, как в модельном веществе (рис. 1, б): в смеси увеличивается доля и содержание кислоторастворимых форм, значительно падает доля/содержание восстанавливаемых, трудноокисляемых и остаточных форм. Содержания легкоокисляемых форм при этом количественно не меняются: 0.71 г/т в модельном веществе (рис. 1, б), 0.78 г/т в смеси веществ (рис. 1, в).

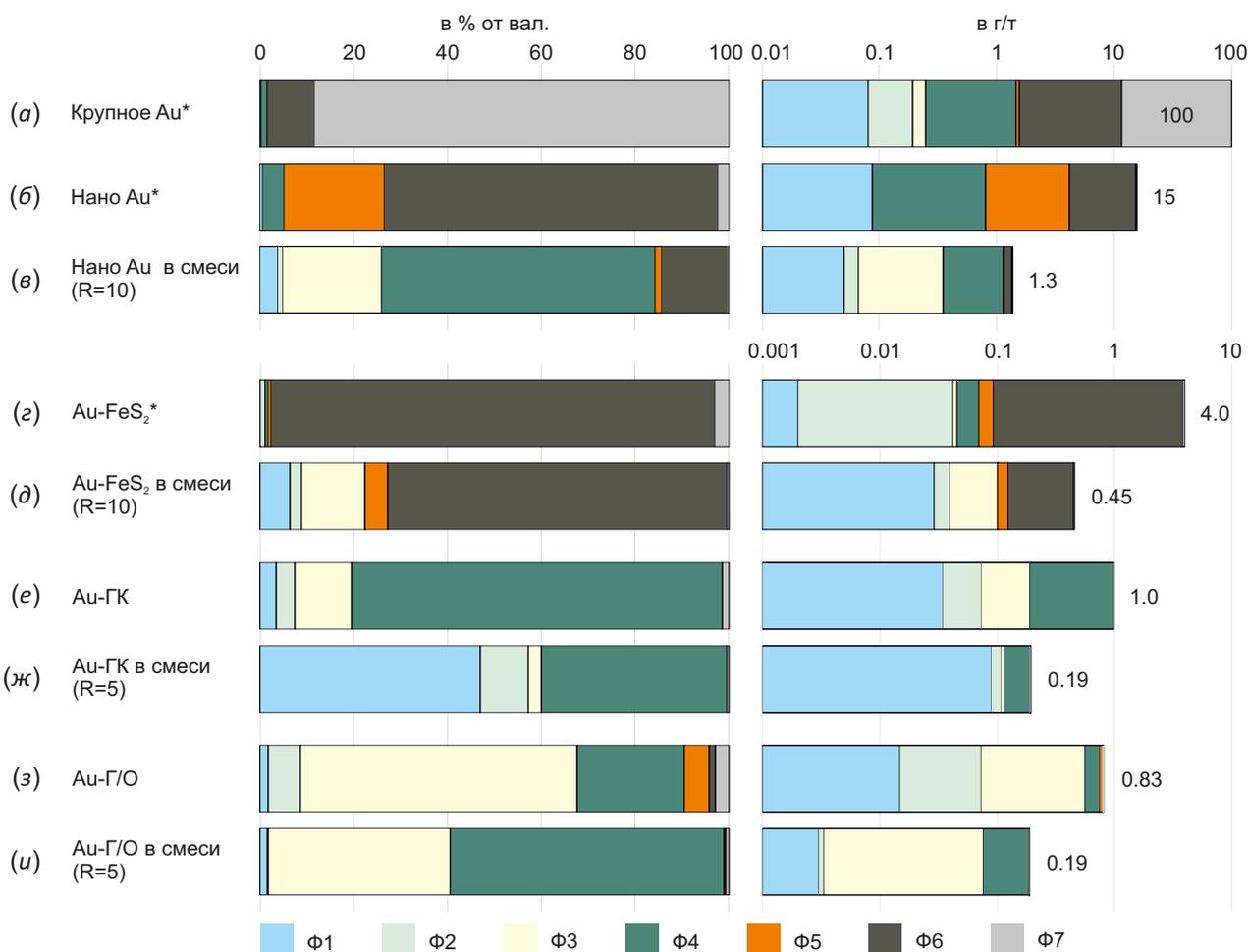


Рис. 1. Распределение Au по фракциям ступенчатого выщелачивания в модельных веществах и смесях (см. табл. 1).

Ф1 – водорастворимая фракция, Ф2 – ионообменная фракция, Ф3 – кислоторастворимая фракция, Ф4 – легкоокисляемая фракция, Ф5 – восстанавливаемая фракция, Ф6 – трудноокисляемая фракция, Ф7 – остаточная фракция; * – данные из [Saryg-ool et al., 2018]; R – коэффициент разбавления модельного вещества в смеси.

Fig. 1. Au distribution among fractions of the sequential extraction (see Table 1) in model substances and mixtures.

Ф1 – water-soluble fraction, Ф2 – ion-exchange fraction, Ф3 – acid-soluble fraction, Ф4 – easily oxidizable fraction, Ф5 – reducible fraction, Ф6 – hardly oxidizable fraction, Ф7 – residual fraction; * – data from [Saryg-ool et al., 2018]; R – dilution factor of the model substance in the mixture.

Золото в пирите (рис. 1, г) выщелачивается преимущественно в трудноокисляемую фракцию (до 95 %), небольшая часть остается в остаточной фракции (до 3 %). Доля форм во фракциях Ф1–Ф5 крайне мала в этом модельном веществе [Saryg-ool et al., 2018].

В смеси веществ (см. табл. 1, смесь 2; рис. 1, д) содержания форм Au во фракциях Ф1–Ф5 количественно не меняются относительно модельного вещества (рис. 1, г), в трудноокисляемой фракции падают соответственно коэффициенту разбавления.

Золото, сосажденное с гуминовыми кислотами (рис. 1, е), полностью выщелачивается из модельного вещества в легкоокисляемую фракцию вместе с органическим веществом (79 %). Суммарная доля мобильных форм золота достаточно высока (19.5 %).

В смеси веществ (см. табл. 1, смесь 3; рис. 1, ж) с уменьшением валового содержания золота содержание мобильных форм (Ф1–Ф3) сохраняется на прежнем уровне, как и в модельном веществе (рис. 1, е). Содержание золота в легкоокисляемой фракции уменьшается в смеси веществ согласно коэффициенту разбавления.

Золото, сосажденное с оксидами/гидроксидами Fe(III) (рис. 1, з), находится преимущественно в виде мобильных форм, доля которых составляет 1.8 % для водорастворимых, 7.0 % – для ионообменных, 58.9 % – для кислоторастворимых форм. Непосредственно в восстанавливаемую фракцию, в которой растворяются различные соединения Fe(III) [Dold, Fontboté, 2002], выщелачивается незначительная доля золота (5.3 %); существенна доля в легкоокисляемой фракции – 22.8 %. В остаточной фракции выщелачивается 2.9 % золота.

В смеси веществ (см. табл. 1, смесь 4, ; рис. 1, и) значительно увеличивается доля легкоокисляемых форм и уменьшается доля мобильных по сравнению с модельным веществом (рис. 1, з).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают эксперименты, поведение самородного золота при ступенчатом выщелачивании зависит от размеров частиц Au и его валовых содержаний в образце. Крупное самородное золото (с размером частиц >1 мкм) частично извлекается в трудноокисляемую, полностью – в остаточную фракцию [Saryg-ool et al., 2018].

Наноразмерное золото частично извлекается в легкоокисляемую и практически полностью – в трудноизвлекаемую фракцию. Поскольку синтез наночастиц золота происходит из водного раствора тетрахлороаурата водорода HAuCl_4 при $\text{pH}=2.5$, некоторая доля элемента адсорбируется на углеродный носитель в виде сложных $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ комплексов [Simakova et al., 2010]. Эти комплексы полностью десорбируются в кислых условиях восстанавливаемой фракции из-за более низкого pH реагента ($\text{pH}\sim 2$) и наличия хлорид-ионов.

Золото в пирите селективно извлекается в трудноокисляемую фракцию, и, согласно данным [Tagirov et al., 2015], оно находится в матрице пирита в виде наночастиц сульфида золота(I) – Au_2S . Данная форма золота,

как и другие первичные сульфиды, полностью растворяется в присутствии сильных окислителей [Dold, Fontboté, 2002]; влияния других веществ на характер выщелачивания не выявлено.

При сосаждении комплексов Au(III) с оксидами/гидроксидами Fe(III) происходит специфическая внутрисферная сорбция комплексов элемента на поверхность минерала [Machesky et al., 1991; Greffié et al., 1996; Ran et al., 2002]. При извлечении водорастворимой, ионообменной и кислоторастворимой фракций происходит десорбция этих комплексов. В наших экспериментах восстановление золота до Au^0 и образование самородных частиц затруднены из-за отсутствия восстановителей в системе (Fe^{2+} , Mn^{2+} , органическое вещество) [Greffié et al., 1996; Ran et al., 2002]. Однако высокая доля легкоокисляемых форм Au в оксидах/гидроксидах Fe(III) свидетельствует об образовании наноразмерных частиц золота, скорее всего, за счет фотовосстановления [Ran et al., 2002]. В смеси веществ существенное влияние оказывают гуминовые кислоты, которые частично сорбируют комплексы золота, извлеченные во фракциях Ф1–Ф3.

Известно, что взаимодействие водных комплексов Au(III) с гуминовыми кислотами также идет по механизму специфической внутрисферной сорбции и сопровождается восстановлением Au с образованием самородных частиц за счет окисления органического вещества [Ran et al., 2002; Radomskaya et al., 2015], что затрудняет определение доли золота, непосредственно сорбированного органическим веществом. Другие вещества не оказывают существенного влияния на распределение Au, связанного с органическим веществом, по фракциям ступенчатого выщелачивания.

Сводные результаты нашего исследования по формам золота, извлекаемым на каждой фракции ступенчатого выщелачивания, представлены в табл. 2. В большинстве современных работ по ступенчатому выщелачиванию Au, выщелачиваемое в легкоокисляемой, или органической фракции, трактуется как «связанное с органическим веществом» [Reith, Cornelis, 2017; Junussov et al., 2018; Korshunova, Charykova, 2019; Choleva et al., 2020]. Согласно нашим результатам, при ступенчатом выщелачивании Au наблюдается совместное извлечение нескольких форм золота в одной фракции. Таким образом, интерпретация результатов выщелачивания требует большего внимания и дополнительных исследований.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование 7-ступенчатой методики выщелачивания показало, что наблюдается совместное извлечение нескольких форм золота в одной фракции. С легкоокисляемой (Ф4) фракцией совместно с наноразмерным Au^0 извлекается золото, связанное с органическим веществом; с восстанавливаемой (Ф5) фракцией – золото, связанное с соединениями Fe(III), и комплексы Au, хемосорбированные на поверхности других минералов (сульфиды, алюмосиликаты); с трудноокисляемой

(Ф6) – «невидимое» золото в сульфидах, наноразмерное и, частично, крупное (с размером частиц >1 мкм) Au⁰; с остаточной (Ф7) – крупное Au⁰ золото. Мобильные формы представляют собой Au, связанное с легкорастворимыми органическими соединениями, и комплексы ионного Au, десорбированные с поверхности минералов.

Исследования методик ступенчатого выщелачивания для изучения форм нахождения Au в реальных образцах (породах, отходах обогащения, почвах, донных осадках) должны быть продолжены. Необходимо изучить классические схемы ступенчатого выщелачивания Тессье [Tessier et al., 1979], BCR [Rauret et al., 1999] с применением широкого круга модельных веществ, к примеру наночастиц Au, синтезированных на носителях различной природы, и комплексов Au, сорбированных на алюмосиликатах.

6. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

7. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

8. ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M., 2003. Selective Extractions to Assess the Biogeochemically Relevant Fractionation of Inorganic Mercury in Sediments and Soils. *Analytica Chimica Acta* 479 (2), 233–248. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01550-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01550-7).

Bogush A.A., Lazareva E.V., 2011. Behavior of Heavy Metals in Sulfide Mine Tailings and Bottom Sediment (Salair, Kemerovo Region, Russia). *Environmental Earth Sciences* 64, 1293–1302. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-0947-6>.

Choleva T.G., Tsogas G.Z., Vlessidis A.G., Giokas D.L., 2020. Development of a Sequential Extraction and Speciation Procedure for Assessing the Mobility and Fractionation of Metal Nanoparticles in Soils. *Environmental Pollution* 263 (A), 114407. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114407>.

Dold B., Fontboté L., 2002. A Mineralogical and Geochemical Study of Element Mobility in Sulfide Mine Tailings of Fe Oxide Cu-Au Deposits from the Punta Del Cobre Belt, Northern Chile. *Chemical Geology* 189 (3–4), 135–163. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00044-X).

Dong H., Feng L., Qin Y., Luo M., 2019. Comparison of Different Sequential Extraction Procedures for Mercury Fractionation in Polluted Soils. *Environmental Science and Pollution*

Research 26, 9955–9965. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04433-6>.

Extraction AAS Determination with Organic Sulfides of Au in Mineral Materials of Different Compositions, 2006. *Methods of Measurements MVI NSAM № 237-S*. VIMS, Moscow, 17 p. (in Russian) [Определение золота экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами в минеральном сырье разнообразного состава. Отраслевая методика III категории точности: Методика МВИ NSAM № 237-С. М.: ВИМС, 2006. 17 с.].

Greffé C., Benedetti M.F., Parron C., Amouric M., 1996. Gold and Iron Oxide Associations under Supergene Conditions: An Experimental Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (9), 1531–1542. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00037-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00037-3).

Hong A., Tang Q., Khan A.U., Miao M., Xu Z., Dang F., Liu Q., Wang Y., Lin D., Filser J., Li L., 2021. Identification and Speciation of Nanoscale Silver in Complex Solid Matrices by Sequential Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry* 93 (4), 1962–1968. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04741>.

Junussov M., Mádaí F., Olivér B., 2018. Sequential Extraction of Carbonaceous Siltstone Rock for Multielement Analysis by ICP OES. *Contemporary Trends in Geoscience* 7 (2), 145–152. <https://doi.org/10.2478/ctg-2018-0010>.

Korshunova V.A., Charykova M.V., 2019. Mobile Forms of Gold and Pathfinder Elements in Surface Sediments at the Novye Peski Gold Deposit and in the Piilola Prospecting Area (Karelia Region). *Minerals* 9 (1), 34. <https://doi.org/10.3390/min9010034>.

Machesky M.L., Andrade W.O., Rose A.W., 1991. Adsorption of Gold (III)-Chloride and Gold (I)-Thiosulfate Anions by Goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (3), 769–776. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90340-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90340-B).

Miloshenko T.P., Golovin J.G., Golovina V.V., Eremina A.O., Mikhajlenko S.A., 1995. Method of Producing Liquid Water-Soluble Products from Brown Coal. A Patent on Invention № RU 2044757 C1 of September 27, 1995. ROSPATENT (in Russian) [Милошенко Т.П., Головин Ю.Г., Головина В.В., Еремина А.О., Михайленко С.А. Способ получения жидких водорастворимых продуктов из бурого угля: Патент на изобретение № RU 2044757 C1 от 27.09.1995. РОСПАТЕНТ, 1995].

Park S., Kim M., Lim Y., Yu J., Chen S., Woo S.W., Yoon S., Bae S., Kim H.S., 2021. Characterization of Rare Earth Elements Present in Coal Ash by Sequential Extraction. *Journal of Hazardous Materials* 402, 123760. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123760>.

Pérez-Moreno S.M., Gázquez M.J., Pérez-López R., Bolívar J.P., 2018. Validation of the BCR Sequential Extraction Procedure for Natural Radionuclides. *Chemosphere* 198, 397–408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.108>.

Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Noskova L.P., Ivanov V.V., Poselyuzhnaya A.V., 2015. Interactions of Peat and Its Components with Gold and Palladium Ions in Aqueous Solutions. *Solid Fuel Chemistry* 49, 156–166. <https://doi.org/10.3103/S0361521915030106>.

Ran Y., Fu J., Rate A.W., Gilkes R.J., 2002. Adsorption of Au (I, III) Complexes on Fe, Mn Oxides and Humic Acid. *Chemical Geology* 185 (1–2), 33–49. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00393-X).

Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P., 1999. Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure Prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials. *Journal of Environmental Monitoring* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/A807854H>.

Reith F., Cornelis G., 2017. Effect of Soil Properties on Gold-and Platinum Nanoparticle Mobility. *Chemical Geology* 466, 446–453. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.033>.

Saryg-ool B.Y., Myagkaya I.N., Kirichenko I.S., Gustaytis M.A., Shuvaeva O.V., Zhmodik S.M., Lazareva E.V., 2020. Redistribution and Speciation of Elements in Gold-Bearing Sulfide Mine Tailings Interbedded with Natural Organic Matter: Case Study of Novo-Ursk Deposit, Kemerovo Region, Siberia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 20 (3), 323–336. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-043>.

Saryg-ool B.Y., Myagkaya I.N., Lazareva E.V., 2018. Experimental Investigation of AU Speciation after Sorption from Solution on Fe(III) Hydroxides and Humic Acids. *Voprosy Estestvoznaniya* 2 (16), 106–111 (in Russian) [Сарыг-оол Б.Ю., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В. Экспериментальное исследование форм нахождения Au после сорбции из раствора на гидроксидах Fe(III) и гуминовых кислотах // Вопросы естествознания. 2018. Т. 2. № 16. С. 106–111].

Simakova O.A., Leino A.R., Campo B., Mäki-Arvela P., Kordás K., Mikkola J.P., Murzin D.Y., 2010. Linoleic Acid Isomerization over Mesoporous Carbon Supported Gold

Catalysts. *Catalysis Today* 150 (1–2), 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.065>.

Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Shiryaev A.A., Nikolsky M.S., Dikov Yu.P., Bulev M.I., 2015. Investigation of the Structural and Chemical State of "Invisible" Gold in Sulfide Ores Using Spectral Methods. In: *Deposits of Strategic Metals: Distribution Patterns, Sources of Matter, Conditions and Mechanisms of Formation. Proceedings of the All-Russian Conference Dedicated to the 85th Anniversary of IGEM RAS (November 25–27, 2015)*. IGEM RAS, Moscow, p. 160–162 (in Russian) [Тагиров Б.Р., Тригуб А.Л., Квашнина К.О., Чареев Д.А., Ширяев А.А., Никольский М.С., Диков Ю.П., Булев М.И. Исследование структурно-химического состояния «невидимого» золота в сульфидных рудах с помощью спектральных методов // Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования: Материалы Всероссийской конференции, посвященной 85-летию ИГЕМ РАН (25–27 ноября 2015 г.). М.: ИГЕМ РАН, 2015. С. 160–162].

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical chemistry* 51 (7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.

Tsimbalist V.G., 1980. Methods of Au and Ag Determination in Geochemical Research. *Methodological Guidelines*. Institute of Geology and Geophysics of Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences, Novosibirsk, 46 p. (in Russian) [Цимбалист В.Г. Методы определения золота и серебра при геохимических исследованиях: Методические разработки. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1980. 46 с.].