РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2017 № 6

УДК 549; 543.428.3

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДИК ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОТОНОСНОМ СЫРЬЕ

Н. Ф. Усманова^{1,2}, В. И. Брагин^{2,1}, А. М. Жижаев¹, Е. Н. Меркулова¹, Г. Н. Бондаренко¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, E-mail: usman@icct.ru, ул. Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия ²Сибирский федеральный университет, просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия

Представлены результаты исследований золотосодержащей руды коры выветривания методами последовательного выщелачивания. Определен характер взаимосвязи редкоземельных элементов с минеральной матрицей. Оценена подвижность редкоземельных элементов (РЗЭ) в исходной руде и их миграционная способность в процессе гипергенеза. Обнаружены две формы проявления РЗЭ: тонкие церий-неодимовые корочки монацитового состава в железосодержащих минералах и монацитовые компактные включения в титансодержащих минералах. Пятиступенчатая методика последовательного вскрытия позволяет подробно рассмотреть распределение элементов преимущественно в упорной матрице, тогда как трехступенчатая методика концентрируется на мобильных формах.

Последовательное выщелачивание, редкоземельные элементы, монацит, гипергенез, кора выветривания

DOI: 10.15372/FTPRPI20170618

Методика последовательного выщелачивания (МПВ) компонентов минерального сырья широко применяется в экологических исследованиях, почвоведении для изучения переноса и распределения элементов на территориях, измененных в процессе техногенеза. Наибольшее распространение получили методики Тессиера [1] и европейская BCR [2]. Начиная с основоположников данного метода исследования методику последовательной экстракции применяют в основном с целью изучения иммобилизации и миграции тяжелых металлов (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) в почвах вокруг индустриальных объектов, вблизи автострад и мегаполисов, измененных техногенными воздействиями [3, 4], донных отложений рек и озер, играющих роль коллекторов токсичных элементов, содержащихся в элюентах [5–7].

В последние годы модифицированные МПВ в комбинации с минералогическими исследованиями используются для изучения вторичных преобразований в лежалых хвостах обогащения горно-перерабатывающих комплексов, в вскрышных породах и отходах горного производства [8, 9], в местах их долговременного хранения, особенно в связи с мобильностью ценных и токсичных компонентов в гипергенных условиях [10-13]. В [14] сравнивается эффективность более простого монореагентного выщелачивания и поэтапного растворения для изучения пове-

дения редкоземельных элементов в почвах. Использование монореагентного выщелачивания 1М HCl дает возможность оценить общее извлекаемое количество редкоземельных элементов, однако МПВ (в варианте BCR) позволяет получить более детальную информацию о формах обнаружения P3Э, оценить степень их мобильности в почвенных системах и биодоступность. В [15] предложены две адаптированные МПВ и проведено сравнение их эффективности для геохимических исследований преобразования реликтовых медных сульфидов в хвостохранилищах. В работе изменяли время выщелачивания в сравнении со стандартизированными методиками, осуществляли некоторые этапы МПВ в затемненных условиях для определения влияния в том числе и УФ-излучения на кинетику растворения вторичных минералов железа. Методики последовательного выщелачивания особенно эффективны для сухого климата, когда невозможно изучение геохимии поровых растворов.

Хронологические этапы развития и применения BCR и Tessier схем выщелачивания для различных условий отражены в работах [16–18]. Методика Tessier включает в себя пять этапов последовательного растворения исходного образца с последующим царско-водочным вскрытием кека выщелачивания [1]. Процедура экстракции по схеме BCR предусматривает три этапа растворения с последующим вскрытием кека в смеси серной и соляной кислот либо добавлением к этим кислотам еще и плавиковой кислоты [5]. На первых этапах выщелачивания и в той и в другой методике применяют относительно слабые реагенты для извлечения в раствор наиболее подвижных водорастворимых и обменных форм элементов. На последующих этапах используют реагенты, способные извлекать органические формы элементов, растворять аморфные и кристаллические оксиды железа и марганца. Сульфидная составляющая определяется в процессе кислотного разложения осадка выщелачивания.

Применение той либо другой МПВ в каждом конкретном случае зависит от поставленных целей. В рамках экологических исследований процедуры последовательного выщелачивания позволяют получить развернутую информацию о взаимосвязи различных элементов в почвах, рассматривать влияние подвижных форм тяжелых и цветных металлов на экологическую обстановку прилегающих территорий. При изучении рудного сырья и продуктов обогащения сведения, полученные по результатам поэтапного растворения, свидетельствуют о физико-химической доступности различных элементов в матрице рудных и породообразующих минералов и их подвижности в условиях хранения. Высокую эффективность МПВ проявляют при изучении систем с большим количеством вторичных, часто многократно преобразованных минеральных фаз, распределенная или коломорфная структура которых затрудняет их прямое определение. В этой связи для исследования золотоносной коры выветривания, содержащей тонковкрапленные вторичные минералы редких земель [19], выбраны модифицированные методики последовательного выщелачивания.

Цель работы — выявить характер взаимосвязи редкоземельных элементов с минеральной матрицей, их подвижность в условиях гипергенеза и обосновать рациональность модификаций методик последовательного выщелачивания.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Геохимический анализ руды выполнен по двум модифицированным МПВ. Первая методика базируется на пяти этапах выщелачивания с последующим кислотным разложением кека [8, 15, 16]. Условия проведения исследований приведены в табл. 1. В отличие от методик, представленных в [8, 16], исключено выщелачивание на первоначальном этапе в дигидрофосфате калия или деионизированной воде, поскольку этот этап применяют для извлечения гипса и растворимых солей металлов. В коре выветривания из-за периодического обводнения данные компоненты отсутствуют. Для определения водорастворимых и обменных форм в исследуемых

образцах первый этап проводили с ацетатом аммония в кислой среде, который в методике [15] использовали для селективного разделения обменных форм. Элементы, связанные с органической составляющей, экстрагировали с помощью пирофосфата натрия [20].

ТАБЛИЦА 1. Условия проведения поэтапной экстракции редкоземельных элементов по МПВ1

Этап	Реактив	Температура, °С	Время,	Определяемые формы
1	25 мл 0.1M CH ₃ COONH ₄	20-25	2	Водорастворимые и ионообменные
2	25 мл 15 % уксусной кислоты	20-25	2	Карбонаты, сульфаты
	25 мл 0.1M Na ₄ P ₂ O ₅	20-25	1	
3	+	+	+	Органические
	25 мл 0.1M Na ₄ P ₂ O ₅	20-25	1	
4	25 мл 0.25 М NH_2 OH \times HCl в 0.10 М HCl	50-55	0.5	Аморфные оксиды Fe, Mn
	20 мл 1M NH ₂ OH × HCl в 25 % CH ₃ COOH	90	3	
5	Промывка осадка — 10 мл 25 % СН ₃ СООН			Кристаллические оксиды Fe, Mn
	20 мл 1M NH ₂ OH × HCl в 25 % CH ₃ COOH	90	1.5	
Кек	10 мл HCl: HNO ₃ – 3:1	90	0.5 - 1	Сульфиды, сульфосоли, металлы и металлоиды

Условия проведения трехэтапного выщелачивания исходной руды с последующим кислотным вскрытием кека по второй методике, в соответствии с [14], приведены в табл. 2. В первом варианте остаток после пяти этапов выщелачивания разлагали в "царской водке" (HNO₃: HCl = 1:3), во втором после трех этапов — в смеси HCl: HNO₃: HF в соотношении 3:1:1. Исследования осуществлялись на навеске массой 1 г с классом крупности 0.074 мм.

ТАБЛИЦА 2. Условия проведения поэтапной экстракции редкоземельных элементов по МПВ2

Этап	Реактив	Температура, °С	Время, ч	Определяемые формы
1	40 мл 0.11M CH ₃ COOH	20-25	16	Обменные
2	40 мл 0.1 M NH ₂ OH × HCl (pH2 c HNO ₃)	20-25	16	Металлы окислов Fe и Mn (аморфные оксиды)
3	10 мл 30% H_2O_2	20-25	1	Металлы, связанные с органикой и сульфидами
	Выщелачивание	85	1	
	10 мл 30% H_2O_2	20-25	1	
	Выщелачивание	85	1	
	50 мл 1M CH ₃ COONH ₄ (pH2 c HNO ₃)	20-25	16	
Кек	25 мл HCl: HNO ₃ : HF – 3:1:1	90	0.5 - 1.0	Металлы и металлоиды

Выбранные методики при использовании схожего набора реагентов тем не менее различаются по характеру выделяемых минеральных фракций из-за различия составов экстрагирующих растворов. В МПВ1 применяются более "сильные" реагенты при более высокой концентрации, способные растворить рудную матрицу и извлечь тяжелые металлы, связанные с железосодержащими минералами и сульфидами. Данная методика позволяет выделить и разграничить роль аморфных и кристаллических оксидов Fe и Mn. В МПВ2 — менее "агрессивные" реагенты-растворители, которые не могут полностью растворить минералы Fe, что уменьшает определяемую долю элементов, связанных с железосодержащей составляющей, акцентируя аморфную часть вторичных минералов.

Пятиступенчатая методика МПВ1 дает возможность выделить в отдельную фракцию органические формы, трехступенчатая МПВ2 — органическую составляющую на одном этапе с сульфидами, где доли сульфидной фракции и органики не разделяются.

В целом в процессе выщелачивания по МПВ1 за счет применения более сильных реагентов может происходить растворение второстепенных геохимических фаз, что влияет на интерпретацию результатов исследований, но эта методика представляется более детальной и оперативной. Методика МПВ2 менее детальная, достаточно продолжительная, однако является более чувствительной при анализе подвижных и аморфных форм, поэтому при необходимости получения развернутой информации по иммобилизации металлов в органике, карбонатах и свежеосажденных аморфных оксидах железа (наиболее подвижных) она предпочтительнее.

Таким образом, каждая методика имеет свои ограничения, но при исследованиях рудного сырья более детальный объем информации можно получить при применении пятиступенчатой методики выщелачивания.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В работе использовали реактивы квалификации ЧДА, дистиллированную воду. Опыты проводили в стеклянных термостойких стаканах, накрытых часовыми стеклами в период эксперимента. После каждого этапа выщелачивания пульпу центрифугировали в течение 10 мин. Отбирали аликвоту фильтрата на анализ, кеки высушивали на воздухе и подвергали рентгенофазовому анализу (РФА), а исходную руду и финальный кек (после кислотного вскрытия) исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Кек направляли на последующий этап для продолжения исследований.

РФА выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu_{K_α} , шаг сканирования 0.02° , время накопления в точке 1 с). Расчет и расшифровка дифрактограмм осуществлены по стандартной методике с использованием картотеки эталонных порошковых спектров JCPDS. Концентрацию элементов в жидкой фазе анализировали методом масс-спектрометрии на ИСП-МС Agilent 7500a. Содержание золота и серебра в исходной руде определяли пробирной плавкой с атомно-абсорбционным окончанием на спектрометре AAnalist 400 (Perkin Elmer). Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующих электронных микроскопах Hitachi TM-1000, Hitachi TM-3000 (в обратно-отраженных электронах, ускоряющее напряжение 15 кэВ) с системами микроанализа SwiftED (Oxford Electronics, Англия) и Quantax 70 (Вruker, Германия) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа материала коры выветривания приведены на рис. 1. Образец представлен в основном кварцем (SiO₂, d=4.26, 3.34, 1.18 Å, JCPDS, 5-490) и глинисто-слюдистыми минералами: каолином, близким по структуре к накриту (Al₂Si₂O₅(OH)₄) (d=7.14, 3.57, 1.494 Å, JCPDS, 76-1781), клинохлором ((Mg, Fe, Al)₆(Si, Al)₄O₁₀(OH)₈, d=14.1, 2.68, 2.49 Å, JCPDS, 16-351), иллит-монмориллонитом (KAl₄(Si, Al)₈O₁₀(OH)₈·4H₂O, d=9.44, 8.26, 4.44 Å, JCPDS, 35-652), корренситом ((Mg, Al)₉(Si, Al)₈O₂₀(OH)₁₀·4H₂O, d=14.0, 7.08, 3.5 Å, JCPDS, 31-794). В заметных количествах присутствует гетит (α -FeOOH), (d=4.16, 2.70, 2.16 Å, JCPDS, 17-536). Возможно наличие незначительных количеств пирита (FeS₂, d=3.12, 2.70, 1.633 Å, JCPDS, 42-1340) и арсенопирита (FeAsS, d=2.67, 2.44, 1.813 Å, JCPDS, 43-1470). Прослеживаются также следы титансодержащих минералов рутила (TiO₂, JCPDS, 34-180) или псевдобрукита (Fe₂TiO₅, d=5.04, 3.48, 2.75 Å, JCPDS, 41-1432).

По вещественному составу исходный материал золотоносной коры выветривания относится к гидрослюдисто-каолинитовому типу, что согласуется с литературными данными. Кора выветривания сформировалась по первичным рудам, представленным рассеянной вкрапленностью сульфидов пирита и арсенопирита на контактах метабазальтоидов с мраморами [21].

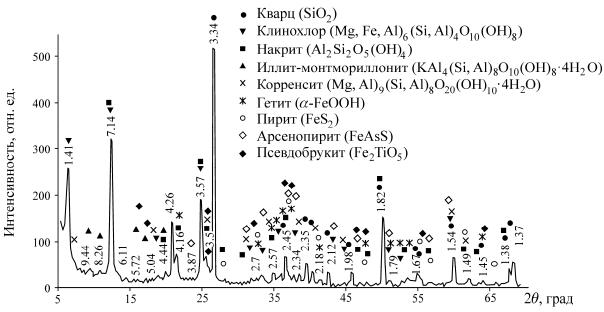


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы материала коры выветривания

Электронно-микроскопические (ЭМ) исследования исходной руды показали наличие помимо золота тонких вкраплений церий-неодимовых монацитов (рис. 2). Обнаружены две формы проявления — тонкими корочками монацита по внутренней поверхности пористой структуры вторичных железосодержащих минералов (рис. 2a) и компактными включениями (размером 5-15 мкм) в плотных зернах в титансодержащих минералах (рис. 2δ).

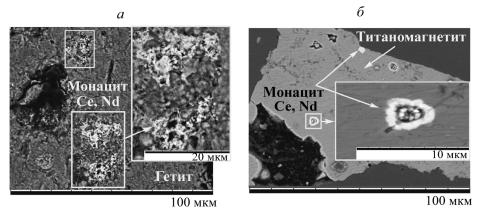


Рис. 2. СЭМ-изображения аншлифов исходной руды (пояснения в тексте)

Об обнаружении РЗЭ в золотоносных корах выветривания Салаира упоминается в работах [22, 23]. В промышленном масштабе редкоземельные элементы в корах выветривания отмечены на месторождениях Китая (Лонг Нан), в России на Урале (Верхнемакаровское, Тенякское) [24]. В [19] приведены сведения о нахождении РЗЭ в исследуемой золотосодержащей руде коры выветривания.

На рис. 3 представлено распределение железа, титана и РЗМ по выделенным минеральным формам (МПВ1) золотоносной коры выветривания Енисейского кряжа. В процессе фракционирования выявлено отсутствие обменных, наиболее подвижных форм РЗЭ (Се, Nd, La) в изучаемых образцах руды. Указанные элементы большей частью прочно связаны в кристаллических оксидах и нерастворимом кеке аналогично железу, что свидетельствует об их ассоциации с данными минеральными формами (кристаллические оксиды железа). После третьей стадии выщелачивания (табл. 1), согласно данным РФА, полностью разлагаются слюдистые минералы. После кислотного вскрытия кека исчезают рефлексы накрита (разлагаются глинистые минералы), тогда как большая часть кварца остается невскрытой.

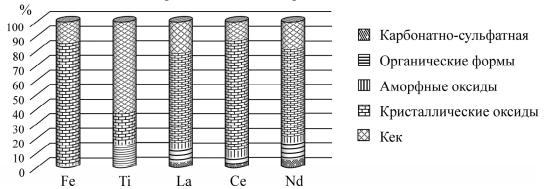


Рис. 3. Распределение редкоземельных элементов по формам нахождения в исходной руде по MПВ1

Существенная доля титана, связанная с органическими формами, делает эту матрицу маловероятной для включения монацитов, что подтверждается рис. 4. Нерастворимый кек выщелачивания по МПВ1 содержит большое количество монацита неассоциированного с титаномагнетитом. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в [23], где отмечено, что церий часто аккумулируется на оксигидроксидах марганца и железа за счет окислительновосстановительных сорбционных реакций. Аналогичное поведение следует ожидать для неодима и лантана. Оксигидроксиды со всеми сорбированными формами в процессе диагенеза преобразуются в плотные, упорные к вскрытию гематиты. Однако, согласно рис. 3, от 5 до 15 % РЗЭ (в зависимости от элемента) ассоциированы с относительно легкорастворимыми карбонатносульфатными и органическими формами. Это свидетельствует об их высокой подвижности в процессе выветривания, миграции и в дальнейшем переосаждении на определенных геохимических барьерах (тонкие корочки на гетите, рис. 2). Обнаруженные компактные формы Ce—Nd монацитов в титансодержащих минералах подвержены меньшему разрушению в процессах корообразования и, вероятнее всего, связаны с коренными породами.

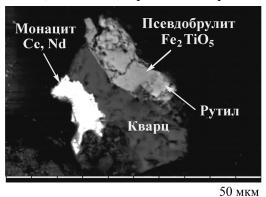


Рис. 4. СЭМ-изображение аншлифа финального кека выщелачивания (МПВ1)

Дополнительную информацию по распределению РЗЭ в подвижных формах дает МПВ2 (рис. 5). Железо и титан при использовании этой методики практически полностью связаны с кристаллическими оксидами. Подвижные формы РЗЭ проявляются более детально, причем органическая часть (+ сульфиды) и аморфные оксиды делят РЗЭ практически поровну, что также говорит о незавершенном гипергенезе и продолжающихся процессах их миграции в коре выветривания.

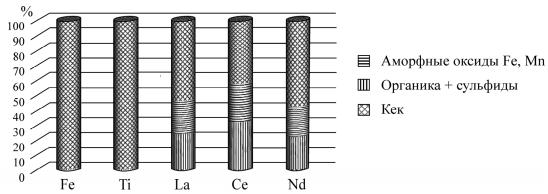
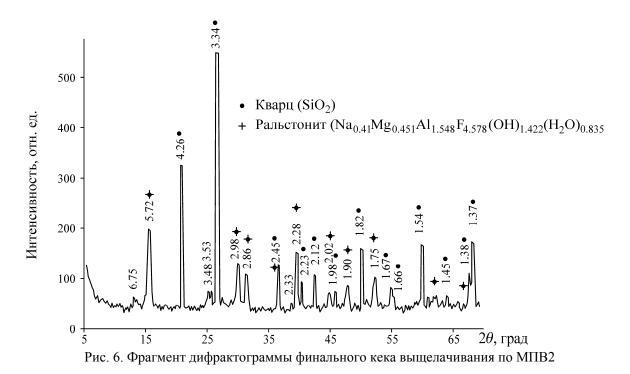


Рис. 5. Распределение редкоземельных элементов по формам нахождения в исходной руде по МПВ2

По МПВ1 в жидкую фракцию с аморфными оксидами переходит не более 5%, по МПВ2 в эту фракцию экстрагируется до 30% РЗЭ. Такое различие в содержании элементов обусловлено тем, что по пятиступенчатой методике этапу выщелачивания аморфной составляющей предшествуют стадии экстракции сульфатной и органической составляющей. Также в результате выщелачивания, основанного на методике Tessier, этапы обнаружения аморфных и кристаллических оксидов разделены, в то время как по трехступенчатой методике (BCR) распределение по этим фракциям определить невозможно.

Таким образом, геохимические исследования с применением МПВ позволяют получить большой массив информации о распределении компонентов в минеральной матрице. Однако при интерпретации результатов необходимо учитывать химическое влияние применяемых реагентов-растворителей на изучаемое исходное сырье. Использование плавиковой кислоты в МПВ2 на финальной стадии имело целью вскрыть кварц и силикатные минералы, но после выщелачивания кека смесью кислот HCl: HNO₃: HF (3:1:1), согласно данным РФА и ЭМ, полного вскрытия кварца не происходит (рис. 6, 7). Кроме того, в нерастворимом остатке фиксируется значительное количество каркасного алюмофторида натрия — ральстонита (Na_{0.41} Mg_{0.451} Al_{1.548} F_{4.578}(OH)_{1.422} (H₂O)_{0.835}, d = 5.72, 2.98, 2.86 Å, JCPDS, 75-1771) (рис. 6).

Присутствие алюмофторидов натрия подтверждается данными ЭМ и микрорентгеноспектрального анализа (рис. 7). Ральстонит находится в пробе в виде обильных рыхлых корок, цементирующих частицы остаточного кварца (размером 40-50 мкм) и микронные частицы невскрываемых титаномагнетитов. Химический анализ показывает наличие в корках фтора и алюминия (рис. 76, 6). Ральстонит образуется, вероятно, в результате гидролитических процессов при разбавлении ликера выщелачивания. Переосаждение алюминия и магния следует учитывать при расчете содержаний легких элементов в упорных породообразующих минералах. Возможная абсорбция тяжелых металлов на свежеобразованной поверхности ральстонита также может оказывать некоторое влияние на результаты экстракции. Количественное определение соосажденных примесей в настоящей работе не проводилось.



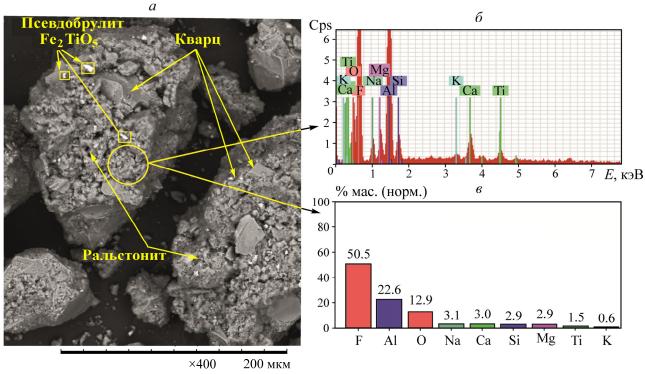


Рис. 7. СЭМ-изображение аншлифа финального кека выщелачивания МПВ2 (a), спектр вторичной флуоресценции (δ) и гистограмма содержания элементов по заданной области (a)

выводы

В результате проведенных комплексных минералогических, электронно-микроскопических и геохимических исследований по методикам поэтапной экстракции исходной золотосодержащей руды коры выветривания определены взаимосвязи редкоземельных элементов с минеральной матрицей и оценены возможности использования методик последовательного выщелачивания при подобных исследованиях.

Пяти- и трехступенчатые методики последовательного выщелачивания дополняют друг друга, акцентируя соответственно фракции труднорастворимых оксидов железа и аморфных, относительно молодых осадков. Показано также неполное растворение в ходе МПВ фаз носителей и образование новых минеральных форм (алюмофторидов натрия), которые следует учитывать при интерпретации данных.

Основное количество редкоземельных элементов, обнаруженных в золотоносной коре выветривания, связано с железо- и титансодержащими минералами и частично представлено собственными минеральными формами. Выявленные электронно-микроскопическими исследованиями тонкие церий-неодимовые корочки монацитового состава в железосодержащих минералах появились в результате гипергенных преобразований при осаждении подвижных форм РЗЭ на новообразованных агрегатах железа и последующей перекристаллизации сорбата. Монацитовые включения в титаномагнетите могут иметь аналогичное происхождение, но более вероятно, что они представляют собой остаточные продукты гипергенного преобразования первичного монацита.

Результаты геохимических исследований по двум методикам взаимно дополняют друг друга. Слабосвязанные формы РЗЭ составляют до 10% от общего содержания и распределяются поровну между органическими формами и аморфными оксидами. МПВ1 подтверждает связь РЗЭ с железооксидными минералами. Относительно высокая доля связанного с органикой титана позволяет предположить связь подвижных форм РЗЭ с данной минеральной формой. Эта часть редких земель сохраняет мобильность в условиях коры выветривания и может продолжать мигрировать при появлении соответствующих благоприятных условий либо с течением времени подвергаться перекристаллизации с формированием собственных минеральных форм РЗЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemisrty, 1979, Vol. 51, No. 7. P. 844–851.
- 2. Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., et. al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, Journal of Environmental Monitoring, 1999, Vol. 1. P. 57-61.
- **3. Davidson C. M., Urquhart G. J., Ajmone-Marsan F., et. al.** Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonized sequential extraction procedure, Analytica Chimica Acta, 2006, Vol. 565. P. 63–72.
- **4.** Silveira M. L., Alleoni L. R. F., O'Connor G. A., and Chang A. C. Heavy metal sequential extraction methods A modification for tropical soils, Chemosphere, 2006, Vol. 64. P. 1929 1938.
- 5. Alvarez Mónica B., Quintas P. Y., Domini C. E., et. al. Chemometric approach to visualize and easily interpret data from sequential extraction procedures applied to sediment samples, Journal of Hazardous Materials, 2014, Vol. 274. P. 455–464.
- **6. Sundaray S. K., Nayak B. B., Lin S., and Bhatta D.** Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments A case study: Mahanadi basin, India, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 186. P. 1837–1846.
- 7. Nemati K., Abu Bakar N. K., Abas M. R., and Sobhanzadeh E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selandor, Malaysia, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192. P. 402–410.

- 8. Piatak N. M., Seal R. R., Sanzolone R. F., et. al. Preliminary results of sequential extraction experiments for selenium on mine waste and stream sediments from Vermont, Maine and New Zealand, http://pubs.usgs.gov/of/2006/1184.
- 9. Torres E. and Auleda M. A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage, Journal of Geochemical Exploration, 2013, Vol. 128. P. 35–41.
- 10. Álvarez-Valero A. M., Sáez R., Pérez-López R., et. al. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure, Journal of Geochemical Exploration, 2009, Vol. 102. P. 87–94.
- 11. Cappuyns V., Swennen R., and Niclaes M. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb–Zn mining A combined geochemical and mineralogical approach, Journal of Geochemical Exploration, 2007, Vol. 93. P. 78–90.
- **12.** Navarro Flores A. and Martinez Sola F. Evaluation of metal attenuation from mine tailings in SE Spain (Sierra Almagrera): a soil-leaching column study, Mine Water Environ, 2010, Vol. 29. P. 53–67.
- 13. Elzinga Evert J. and Cirmo Ashley. Application of sequential extraction and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in cromite ore processing residue (COPR), Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 183. P. 145–154.
- **14. Rao C. R. M., Sahuquillo A., and Lorez-Sanchez J. F.** Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilization in different types of soils, Analytica Chimica Acta, 2010, Vol. 662. P. 128–136.
- **15. Dold B.** Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste, Journal of Geochemical Exploration, 2003, Vol. 80. P. 55–68.
- **16. Ryan P. C., Hillier S., and Wall A. J.** Stepwise effects of the BCR sequential chemical extraction procedure on dissolution and metal release from common ferromagnesian clay minerals: A combined solution chemistry and X-ray powder diffraction study, Science of the Total Environment, 2008, Vol. 407. P. 603–614.
- **17. Водяницкий Ю. Н.** Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почвенный институт им. В. В. Докучаева РАСХН, 2005. 115 с.
- **18. Бурачевская М. В.** Фракционный состав соединений тяжелых металлов в черноземах обыкновенных Нижнего Дона: дис. ... канд. биол. наук. Ростов н/Д, 2014. 214 с.
- **19.** Усманова Н. Ф., Брагин В. И., Жижаев А. М. Новые данные о минеральных платино-редкоземельных ассоциациях в золотоносной руде коры выветривания месторождения "Самсон" // Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии. 2012. Т. 5. № 6. С. 674 680.
- **20.** Miller P. W., Martens D. C., and Zelazny L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils, Soil Sci., Am. J., 1986. Vol. 50. P. 598–601.
- **21. Цыкин Р. А., Цыкин С. Р.** Золотоносные коры выветривания и карстовые образования Енисейского кряжа // Геология и полезные ископаемые Красноярского края. Красноярск: КНИИГиМС, 1998. С. 186–192.
- **22. Золотоносность** кор выветривания Салаира / Н. А. Росляков, Г. В. Нестеренко, Ю. А. Калинин и др. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ, 1995. 170 с.
- **23. Калинин Ю. А., Росляков Н. А., Прудников С. Г.** Золотоносные коры выветривания юга Сибири. Новосибирск: Гео, 2006. 339 с.
- **24. Кремнецкий А. А., Шадерман Ф. И., Копнева Л. А., Левченко Е. Н.** Иттриеносные коры выветривания перспективный сырьевой источник редкоземельных металлов // Разведка и охрана недр. 2003. № 1. C. 10-14.