

УДК 669.213+669.053

СВОЙСТВА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

А. В. Зашихин, О. Н. Суворова

Институт химии и химической технологии СО РАН,

E-mail: obog2006@yandex.ru, Академгородок, 50, стр. 24, 660036, г. Красноярск, Россия

Золотосодержащие гуминовые препараты рассмотрены в качестве объекта для исследования в них форм золота. Приведены результаты экспериментов, позволяющие оценить подвижность соединений золота при осаждении гуминовых кислот. Серией опытов по переосаждению гуминовых кислот показаны близкие свойства золота, растворенного в присутствии селективного растворителя и без него. При помощи аминокислотного анализа гуминовых кислот до и после их взаимодействия с гидроксидом аммония показано увеличение содержания способных к растворению золота аминокислот. Стадийным центрифугированием золотосодержащих жидких гуминовых кислот при ускорении от 4000g до 233000g и pH 11 исключено наличие в растворе золотосодержащих наночастиц, что позволяет охарактеризовать гомогенность растворов. Показано влияние воздействия деструктивных по отношению к органическим соединениям факторов на совместное осаждение золота и гуминовых кислот.

Золотосодержащие гуминовые вещества, переосаждение золотосодержащих гуминовых кислот, аминокислотный анализ, центрифугирование, прег-роббинг

DOI: 10.15372/FTPRPI202302_

Проблема истощения традиционных источников извлечения золота [1–3], а также технологические и геологические сложности освоения месторождений требуют поиска новых методов переработки труднообогатимых руд. Сложность обогащения, в ряде случаев, обусловлена известным эффектом прег-роббинга [4–8], проявляющимся в присутствии различных групп соединений природного органического углерода, в том числе сорбционно-активных гуминовых кислот (ГК) и гуминовых веществ (ГВ) [9, 10]. Нам представляется, что результаты изучения свойств обособленных золотосодержащих гуминовых кислот (ГКЗ), полученных растворением металлического золота в присутствии ГК, позволят сделать ряд выводов для определения направлений разработки подходов по снижению потерь ценного металла при гидрометаллургии, обусловленных прег-роббингом.

Кроме того, ГКЗ и щелочные препараты (гуматы) в перспективе могут рассматриваться как целевые концентраты, получаемые при комплексной переработке, например золотосодержащих углей и торфов [11–15]. ГКЗ образуются при использовании гидрометаллургических способов извлечения золота щелочными растворами из руд с существенным количеством углистых веществ, например карлин-типа [16, 17], золота с характерной упорностью [18, 19], при использовании ГК в качестве реагентов, предотвращающих пассивацию золота [20], а также

с продуктами окисления бурых углей в качестве флотореагентов [21]. Отмечаются перспективы обнаружения новых минералов золота [22], интерес к наукоемким сорбционным и фильтрационным технологиям выделения ГК [23, 24], биотехнологиям для высвобождения золота из углеродистых веществ в водорастворимые ГВ [25]. Перечисленные направления определяют интерес к ГКЗ как к самостоятельному объекту для исследований.

Цель настоящей работы — изучить влияние осаждения и центрифугирования ГК на концентрацию и форму растворенного при их участии золота. Для достижения поставленной цели работа проводилась в несколько этапов. На первом этапе исследовано изменение содержания золота в фугатах после операций центрифугирования и ультрацентрифугирования ГКЗ. На втором этапе рассмотрено влияние на распределение золота факторов, разрушающих органические соединения. Третий этап — постановка экспериментов по трехкратному переосаждению гуминовых кислот и оценке распределения золота по продуктам центрифугирования. В заключительной части проведен анализ изменения аминокислотного состава гуминовых кислот до и после взаимодействия с гидроксидом аммония. Под свойствами золота будем понимать динамику снижения количества золота в фугатах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Получение гуматов из угля Березовского месторождения осуществляли в щелочной водной среде (рН 11, 0.5 % NaOH). Влажность угля (W) по ГОСТ 27314-91 составила 7.0 %, зольность (A) по ГОСТ 11022-95 — 5.4 %, общий выход гуминовых кислот (H_0) по ГОСТ 9517-94 — 32.9 %. Выделение ГК из гуматов проводили осаждением в избытке соляной кислоты при рН 2 с последующей промывкой, фильтрованием и сушкой осадка.

В исследованиях использованы два вида ГКЗ. Первый вид образцов — ГКЗА получен растворением металлического пористого золота с помощью ГК и аммиачной воды (10 % водный раствор). Второй вид образцов — ГКЗЦА получен аналогичным образом, но с использованием циангуминового препарата вместо ГК [26].

Подготовку ГКЗ проводили в литровом стеклянном реакторе с магнитной мешалкой. После отстаивания в течение суток из реактора отбирали жидкую часть для исследования. Для контроля удаления оставшихся взвешенными частиц перед исследованиями, а также в последующем с целью выделения из раствора вновь образованных золотосодержащих фракций с осадком использовали центрифугирование [27] в течение 15 мин при скорости 2780g на центрифуге CM 600 C (Stegler, Китай).

Объектами исследования стали 6 золотосодержащих образцов жидких ГК (по три из каждого вида): ГКЗА₁, ГКЗА₂, ГКЗА₃ и ГКЗЦА₁, ГКЗЦА₂, ГКЗЦА₃. Кроме того, подготовлены 2 образца сухих ГК без золота до (ГК_{сух}) и после (ГКА_{сух}) обработки гидроксидом аммония.

Жидкие образцы извлекали последовательно с некоторой разницей во времени из двух непрерывно работающих реакторов. Химическим анализом определили следующие содержания золота в образцах: ГКЗА₁ = 2.7 мг/л, ГКЗЦА₁ = 27.7 мг/л (74 часа активного перемешивания); ГКЗА₂ = 3.9 мг/л, ГКЗЦА₂ = 31.0 мг/л (92 часа активного перемешивания); ГКЗА₃ = 4.78 мг/л, ГКЗЦА₃ = 31.2 мг/л (100 часов активного перемешивания).

На первом этапе исследований для оценки формы золота в ГКЗА₁ и ГКЗЦА₁ использовали метод центрифугирования. Процесс осуществляли последовательно на трех аппаратах с различным ускорением. После каждой операции супернатанты анализировали на содержание золота методом атомной абсорбции. Первую стадию центрифугирования осуществляли на центрифуге CM 600 C (Stegler, Китай) при 4000g, вторую — на центрифуге Centurion CR4000 (Centurion Scientific, Великобритания) при ускорении 22000g, третью — на центрифуге Optima MAX-XP (Beckman Coulter, Inc., США) при 233000g.

На втором этапе исследовалось влияние ультразвука, заморозки растворителя, нагревания и озонирования на распределение золота для ГКЗА₂ и ГКЗЦА₂. Ультразвук в связи с достижением в зоне высоких переменных давлений и температуры применяется достаточно широко [28, 29], в том числе для повышения эффективности получения гуматов [30] и разрушения металлорганических комплексов [31, 32]. Порядок проведения ультразвуковой обработки заключался в следующем. Золотосодержащие продукты ГКЗА₂ и ГКЗЦА₂ объемом по 50 мл подвергались обработке в течение 3 мин с помощью диспергатора УЗДН-2Т при частоте 22 кГц и настройке мощности, характерной для активного перемешивания жидкости. После обработки продукты центрифугировали и измеряли содержание золота в фугате методом атомной абсорбции.

В результате замораживания может достигаться эффект криогенной дезинтеграции и фракционирования гуминовых веществ [33]. В этой связи исследуемые образцы подвергали заморозке в морозильной камере при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. После выдерживания образцов в морозильной камере в течение суток проводили их естественное оттаивание при комнатной температуре до $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Цикл заморозка – оттаивание (лед – вода) повторяли три раза, затем жидкий образец центрифугировали и измеряли содержание золота в фугате методом атомной абсорбции.

Согласно [34, 35], при нагревании сухих гуматов свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходят необратимые изменения деструктивного характера, нагрев их щелочных растворов до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ [36] может способствовать окислению или их гидролизу, влияющему на число и набор хромофорных или ауксохромных групп за счет разрыва эфирных мостиков или двойных $\text{C}=\text{C}$ связей. Учитывая изложенное, нагрев образцов осуществляли до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин с помощью нагревательной лабораторной плитки, снабженной электронным управлением температуры, и погруженного в образец градусника. После остывания образца при комнатной температуре измеряли содержание золота в фугате методом атомной абсорбции.

Возможность разложения органических комплексов золота до неорганических соединений озоном показана в работе [37], собственно гуминовых кислот в [38]. Обработка образцов осуществлялась при подаче 0.9 г/ч озона и непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки. После 2 ч раствор центрифугировали, измеряли содержание золота в фугате. Проведение экспериментов можно представить в виде следующей схемы (рис. 1).

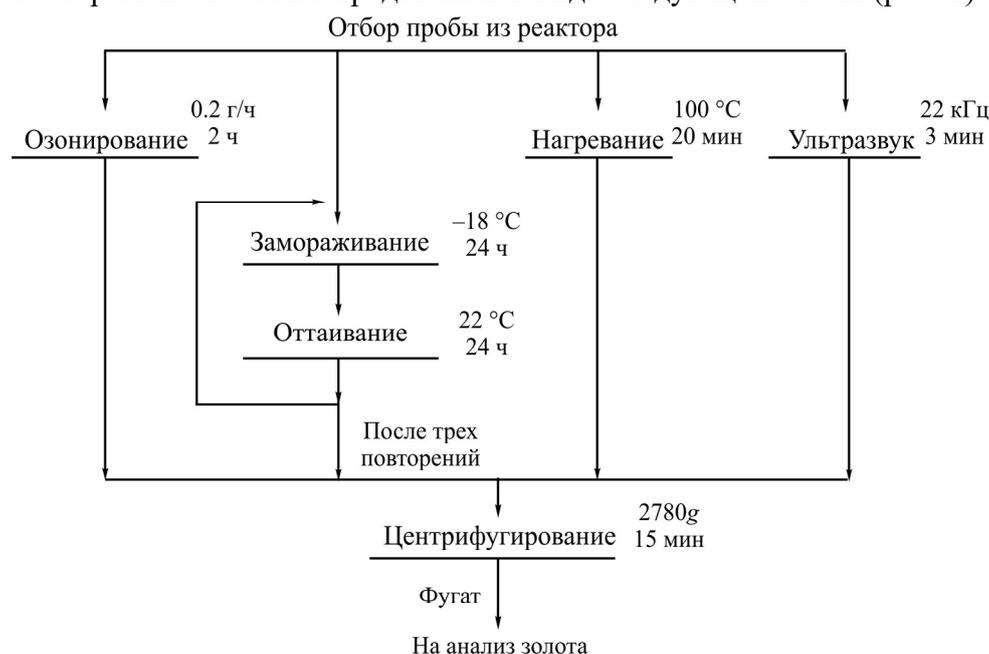


Рис. 1. Схема проведения испытаний второго этапа исследований

На третьем этапе исследовался переход золота по продуктам центрифугирования после переосаждения ГК. Эксперименты проводились следующим образом. Образцы ГКЗА₃ и ГКЗЦА₃ после снижения рН до 2 соляной кислотой подвергали центрифугированию. Затем надосадочную жидкость сливали и проводили смывку осадка в колбу. Далее доводили осадок щелочью до рН 12 и объема 10 мл. Таким образом осаждение и диспергирование гуминовых кислот осуществлялось три раза. Надосадочную жидкость анализировали на содержание золота после каждого переосаждения ГК.

Заключительным этапом проводился аминокислотный анализ двух образцов ГК_{сух} и ГКА_{сух}. Образец ГК_{сух} представлял собой сухие ГК, выделенные из угля, ГКА_{сух} получен после взаимодействия 2 г сухих ГК в течение 2 ч в водной щелочной среде (рН 11, NaOH) с гидроксидом аммония (10 % водный раствор) при соотношении дистиллированной и аммиачной воды 1 : 10. Подготовку образцов к аминокислотному анализу проводили следующим образом. В сушильном шкафу образцы доводили до воздушно-сухого состояния (постоянной массы при температуре 60 ± 5 °С). Затем образцы измельчали в керамической ступке до крупности –0.074 мм и проводили гидролиз в растворе соляной кислоты 6N. Анализ образцов после гидролиза выполнялся на автоматическом анализаторе LA8080 (Hitachi, Токуо, Япония) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с постколоночной модификацией нингидрином. Для количественной оценки непосредственно перед изучением серии проб в тех же условиях проводили анализ стандартной смеси аминокислот (АК) с известной концентрацией (Pickering Laboratories Inc., США). В результате получены хроматограммы с пиками семнадцати АК: лизин, гистидин, аргинин, треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, фенилаланин, аспарагиновая кислота, пролин, серин, глутаминовая кислота, глицин, аланин, цистин, тирозин. Содержание каждой АК определялось по калибровочной кривой, построенной с использованием стандартного раствора АК (0.25 мкмоль/мл Pickering Laboratories Inc., США).

Результаты химического анализа получены методом атомной абсорбции с помощью спектрометра Perkin Elmer A Analyst 400. Электронная микроскопия проводилась с применением растрового электронного микроскопа ТМ-4000 (Hitachi, Япония, 2019) и сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония, 2009).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований выявлено неизменное содержание золота в супернатантах после трех последовательных стадий центрифугирования. Даже после использования ультрацентрифугирования в надосадочной жидкости содержание золота соответствовало исходным значениям для ГКЗА₁ и ГКЗЦА₁ — 2.7 и 27.7 мг/л, что свидетельствует об отсутствии взвешенных металлических частиц и коллоидного золота.

Образование золотосодержащего осадка наблюдается при относительно малых ускорениях (2780g), т. е. при удалении механических примесей после отстаивания ГКЗ в течение суток. При этом полностью удаляется металлическое золото и исключается его влияние в последующей работе. Этот факт указывает на пептизирующие свойства гуматов по отношению к микронным частицам данного металла.

Результаты второго этапа исследования влияния разрушающих органические соединения факторов приведены в табл. 1. Исследованные факторы способствуют снижению содержания золота в надосадочной жидкости. Исключением является нагрев золотосодержащих растворов до 100 °С, при котором фиксировалось незначительное снижение на 0.6 % (0.2 мг/л) содержания золота в ГКЗЦА₂. Наибольшее влияние на снижение содержания золота в фугатах оказали ультразвуковая обработка и озонирование, при которых 9.7–12.8 % металла после центрифугирования переходит в осадок. В меньшей степени на снижение содержания золота для ГКЗА₂ и ГКЗЦА₂ влияют трехкратное замораживание и оттаивание ГКЗ.

ТАБЛИЦА 1. Результаты изменений содержания золота в образцах после воздействия исследуемых факторов

Обработка	Содержание золота в фугате, мг/л		Потери золота с осадком (по балансу), %	
	ГКЗА ₂	ГКЗЦА ₂	ГКЗА ₂	ГКЗЦА ₂
Ультразвуковая	3.4	27.5	12.8	11.3
Трехкратная заморозка и оттаивание	3.6	28.3	7.7	8.7
Нагрев до 100 °С	3.9	30.8	0	0.6
Озонирование	3.4	28.0	12.8	9.7

Примечание. Содержание золота в исходном образце, мг/л: ГКЗА₂ — 3.9; ГКЗЦА₂ — 31.0.

Третьим этапом получены результаты оценки влияния переосаждения ГК на распределение золота в продукты центрифугирования (рис. 2).

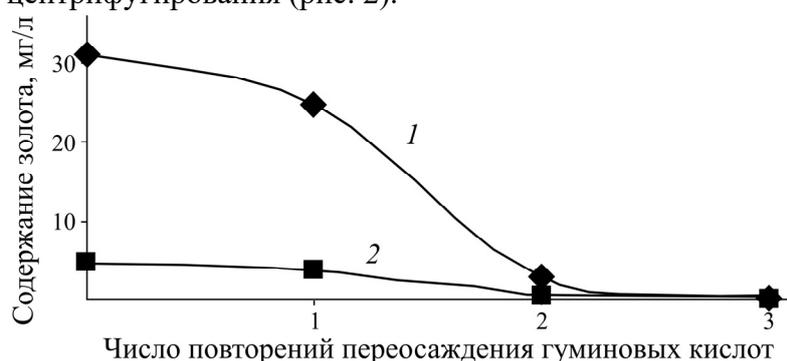


Рис. 2. Зависимость содержания золота в надосадочной жидкости от числа стадий переосаждения ГК: 1 — исходные ГКЗЦА₃ и супернатанты (1–3 переосаждений); 2 — исходные ГКЗА₃ и супернатанты (1–3 переосаждений)

После первого осаждения ГК золото не полностью переходит в надосадочную жидкость. Характер, приведенной на графике зависимости, демонстрирует схожие черты поведения металла для обеих ГКЗ. При этом в надосадочной жидкости остается соответственно 0.038 и 0.25 мг золота (табл. 2), т. е. 79.5 и 80.1 % от его исходного количества. Повторная операция способствует выходу в раствор еще 10.5 и 9 % золота, после третьего переосаждения ГК остаток составляет 2.1 и 1.3 % металла соответственно. Количество золота, которое переходит в осадок с ГК, для ГКЗА₃ от исходного составляет 7.9 %, для ГКЗЦА₃ — 9.6 %. Показатели в процентном выражении весьма близкие для обеих ГКЗ, что может свидетельствовать о схожем характере поведения золота в присутствии селективного растворителя и без него.

ТАБЛИЦА 2. Количественное распределение золота в 0.1 л по продуктам центрифугирования, мг

Образец	В исходных ГКЗ	В супернатанте после переосаждения			В ГК после трех этапов переосаждения
		1-го	2-го	3-го	
ГКЗА ₃	0.0478	0.038	0.005	0.0010	0.0038
ГКЗЦА ₃	0.3120	0.250	0.028	0.0039	0.0301

Результаты исследований электронной микроскопии представлены на рис. 3. Для определения формы извлекаемого с осадком ГК золота проводился анализ высушенных золотосодержащих гуминовых кислот методом просвечивающей микроскопии сверхвысокого разрешения (рис. 3а). На поверхности исследуемых образцов сухих ГК наблюдались сферические частицы, идентифицированные как золото крупностью от 50 до первых нанометров. Однако не исключено, что образование этих частиц произошло в процессе обезвоживания (сушки) образцов.

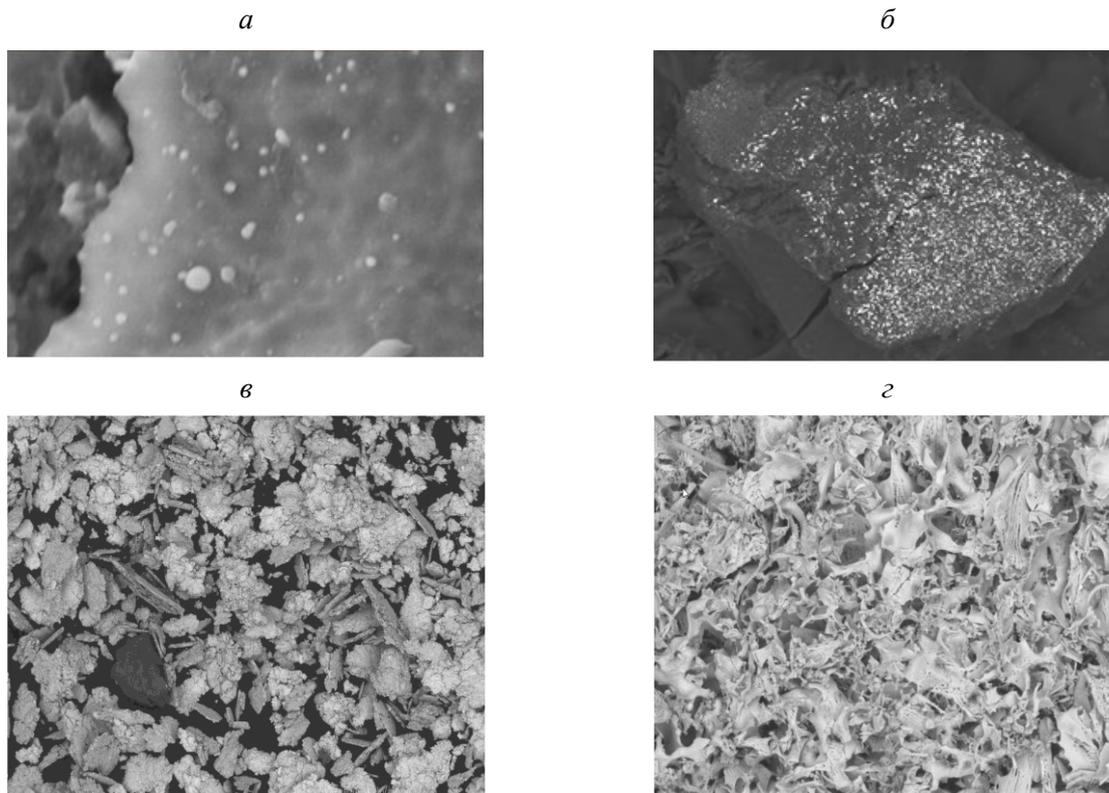


Рис. 3. Микроскопические частицы субмикронного золота (светлые округлые частицы) в осадке ГК после трех стадий переосаждения (а); тонкодисперсное золото (светлые частицы) в осадке ГКЗ на этапе удаления механических примесей (ускорение 2780 g на центрифуге СМ 600 С) (б); частиц пористого золота в разном масштабе перед растворением в реакторе (в, г)

На рис. 4 изображена хроматограмма ГКА_{сух}, исследованных на заключительном этапе настоящей работы. Видно, что образцы характеризуются содержанием следующих аминокислот (миллиграмм аминокислоты в грамме образца ГК): аспарагин (0.038 мг/г), серин (0.023 мг/г), глутаминовая кислота (0.037 мг/г), глицин (0.036 мг/г), аланин (0.025 мг/г), валин (0.056 мг/г), лизин (0.004 мг/г). До обработки, т. е. в исходных ГК, был обнаружен только глицин с содержанием 0.051 мг/г. Следует отметить, что такие аминокислоты, как аспарагин, серин и глицин, способны к растворению золота [39]. Полученные результаты могут свидетельствовать о роли аминокислот в растворении золота смесью ГК и гидроксида аммония.

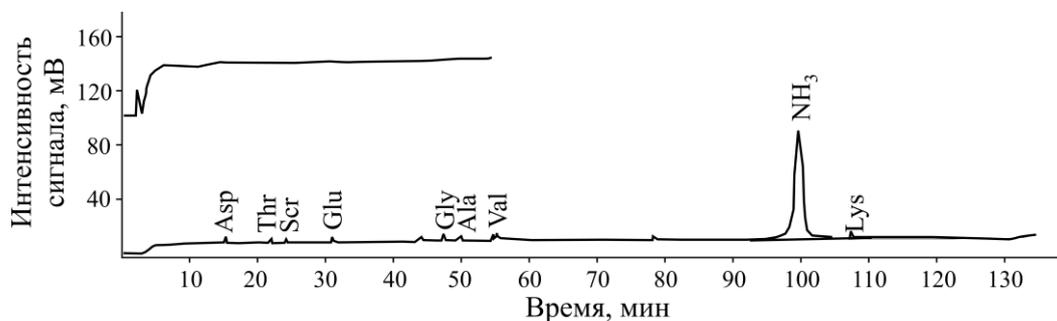


Рис. 4. Результаты аминокислотного анализа ГК после взаимодействия с гидроксидом аммония

ВЫВОДЫ

При мобилизации золота гуминовыми кислотами — как в присутствии гидроксида аммония, так и циангуминового препарата, — образуются истинные золотосодержащие растворы и пептизированные частицы этого металла. Последнее, очевидно, связано с тонкочешуйчатой пористой структурой исходного модельного образца золота и поверхностно-активными свойствами гуминовых кислот.

Оценка распределения золота по продуктам центрифугирования показала, что наибольшее влияние на осаждение оказывает озонирование и ультразвуковая обработка, при этом достигается снижение содержания золота в фугатах до 12.8%. В меньшей степени заметно влияние криогенной дезинтеграции ГКЗ, способствующей снижению содержания золота до 8.7%. Нагрев золотосодержащих растворов до 100 °С практически не оказывает воздействия на перераспределение металла по продуктам центрифугирования, что, вероятно, связано с отсутствием влияния на растворенное золото гидратированной воды, а также окрашивающих ГК функциональных групп.

При осаждении гуминовых кислот в несколько стадий растворенное золото неравномерно распределяется по продуктам центрифугирования. Последовательно после каждой из трех операций осаждения гуминовых кислот при pH 2 в надосадочную жидкость переходит соответственно 79.5 – 80.1, 9 – 10.5 и 1.3 – 2.1% золота от его содержания в исходном. За три стадии переосаждения в органической части темноокрашенного осадка ГК остается около 8 – 10% от исходного золота. Проведенные параллельно исследования по переосаждению гуминовых кислот в двух видах ГКЗ указывают на схожий характер поведения металла в присутствии как аммиачной воды, так и циангуминового препарата.

Результаты аминокислотного анализа ГК до и после взаимодействия с гидроксидом аммония показали, что возможно образование способных к растворению золота аминокислот, в частности аспарагина, серина и глицина.

В контексте проблемы прег-роббинга целесообразно проводить поиски эффективных методов устранения сорбционной активности ГК, исследовать способы концентрирования золотосодержащих гуминовых кислот из жидкой фазы пульпы для последующего извлечения ценного компонента. Необходимо учитывать свойства гуминовых кислот, при помощи которых в щелочной среде образуются соединения, способные растворять металлическое золото и переводить его (около 80%) в кислоторастворимую форму. Следует разрабатывать геохимические методы, позволяющие однозначно классифицировать составляющие углеродистого вещества в рудах и формы его возможных преобразований в результате технологических операций, а также прогнозировать свойства золота в присутствии многокомпонентных, содержащих гуматы средах.

Авторы выражают благодарность за помощь при проведении исследований А. А. Колмаковой (ИБФ СО РАН), С. А. Воробьеву, Ю. Н. Маляр, А. М. Жижяеву (ИХХТ СО РАН) и А. В. Шабанову (ФИЦ КНЦ СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев Д. В., Петров Г. В., Хасанов А. В., Северинова О. В. Обзор современных технологий переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов с применением азотной кислоты // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. — 2022. — Т. 333. — № 1. — С. 214–223.
2. Asamoah R. K., Amankwah R. K., and Addai-Mensah J. Cyanidation of refractory gold ores: A review. 3rd UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference, 2014. — P. 204–212.
3. Аренс В. Ж. О термине “Геотехнология” // ГИАБ. — 1998. — № 3. — С. 98–101.

4. **Owusu C., Mensah S., Ackah K., and Amankwah R. K.** Reducing preg-robbing in carbonaceous gold ores using passivative or blanking agents, *Min. Eng.*, 2021, No. 170, 106990. — P. 1–7.
5. **Sitando O., Senanayake G., Dai X., and Breuer P.** The adsorption of gold(I) on minerals and activated carbon (preg-robbing) in non-ammoniacal thiosulfate solutions—effect of calcium thiosulfate, silver(I), copper(I) and polythionate ions. *Hydrometallurgy*, 2019, No. 184. — P. 206–217.
6. **Rees K. L. and Van Deventer J. S. J.** Preg-robbing phenomena in the cyanidation of sulphide gold ores, *Hydrometallurgy*, 2000, No. 58. — P. 61–80.
7. **Schmitz P. A., Duyvesteyn S., Johnson W. P., Enloe L., and McMullen J.** Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter, *Hydrometallurgy*, 2001, No. 60. — P. 25–40.
8. **Asamoah R. K., Skinner W., and Addai-Mensah J.** Alkaline cyanide leaching of refractory gold flotation concentrates and bio-oxidised products: The effect of process variables *Hydrometallurgy*, 2018, No. 179. — P. 79–93.
9. **Song Q., Liu M., Lu J., Liao Y., Chen L., and Yang J.** Adsorption and desorption characteristics of vanadium (v) on coexisting humic acid and silica, *Water Air Soil Pollut.*, 2020, No. 460. — P. 1–10.
10. **Khutsishvili S. S., Tikhonov N. I., Pavlov D. V., Vakul'skaya T. I., Penzik M. V., Kozlov A. N., Lesnichaya M. V., Aleksandrova G. P., and Sukhov B. G.** Gold- and silver-containing bionanocomposites based on humic substances extracted from coals, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, Vol. 137, No. 4. — P. 1181–1188.
11. **Арбузов С. И., Рихванов Л. П., Маслов С. Г., Архипов В. С., Павлов З. И.** Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // *Известия ТПУ*. — 2004. — Т. 307. — № 7. — С. 25–30.
12. **Куимова Н. Г., Павлова Л. М., Сорокин А. П., Носкова Л. П., Сергеева А. Г.** Экспериментальное моделирование процессов концентрирования золота в торфах // *Литосфера*. — 2011. — № 4. — С. 131–136.
13. **Авраменко В. А., Братская С. Ю., Якушевич А. С., Войт А. В., Иванов В. В., Иванников С. И.** Гуминовые кислоты бурых углей юга Дальнего Востока России: общая характеристика и особенности взаимодействия с благородными металлами // *Геохимия*. — 2012. — № 5. — С. 483–493.
14. **Bratskaya S. Y., Volk V. A., Ivanov V. V., Ustinov A. Y., Varinov N. N., and Avramenko V. A.** A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal-humic interactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, Vol. 73. — P. 3301–3310.
15. **Волк А. С., Братская С. Ю., Иванов В. В., Устинов А. Ю., Баринов Н. Н., Авраменко В. А.** Новые подходы к извлечению золота из щелочных экстрактов бурых углей юга Дальнего Востока // *ГИАБ*. — 2009. — № 4. — С. 275–284.
16. **Кизильштейн Л. Я.** Роль органического вещества в образовании месторождений золота (на примере черных сланцев) // *Природа*. — 2017. — № 10. — С. 63–65.
17. **Мустафин С. К.** Потенциал золотого оруденения карлин-типа стран ШОС: состояние изученности, прогноз, оценка и перспективы. *Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии. Мат. V Всерос. науч.-практ. конф., посв. 45-летию ГИН СО РАН. Улан-Удэ: БГУ*. — 2018. — С. 271–273.
18. **Шумилова Л. В.** Влияние форм дисперсного золота в минеральном и органическом веществах на технологическую упорность руд // *ГИАБ*. — 2009. — № 6. — С. 184–193.
19. **Ненахов В. М., Золотарева А. А., Дубков Г. С.** Черные сланцы сухоложского типа и их благороднометалльный потенциал: современное состояние изученности, технологические реалии и перспективы // *Вестн. ВГУ. Геология*. — 2021. — № 1. — С. 53–64.
20. **Xu B., Yang Y., Li Q., Jiang T., Zhang X., and Li G.** Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive // *Hydrometallurgy*. — 2017. — Vol. 171. — P. 44–52.
21. **Семенова С. А.** Направления использования продуктов озонирования бурых углей // *Вестн. КГТУ*. — 2017. — № 2. — С. 144–152.

22. Palyanova G. A. Gold and silver minerals in sulfide ore. *Geology of ore deposits*, Pleiades Publishing, 2020, Vol. 62, No. 5. — P. 383–406.
23. Jampa S. S., Kumar A. P., Unnarkat R. V., Pandian S., Sinha M. K., and Dharaskar S. Adsorption and recyclability aspects of humic acid using nano-ZIF-8 adsorbent, *Environ. Technol. Innov.*, 2020, No. 19 (100927).
24. Vijesh A. M., Arathi Krishnan P. V., Isloor A. M., and Shyma P. C. Fabrication of PPSU/PANI hollow fiber membranes for humic acid removal, *Proc. Materials Today*, 2020. — P. 1–8.
25. Konadu K. T., Mendoza D. M., Huddy R. J., Harrison S. T. L., Kaneta T., and Sasaki K. Biological pretreatment of carbonaceous matter in double refractory gold ores: A review and some future considerations, *Hydrometallurgy*, 2020, Vol. 196 (105434). — P. 1–12.
26. Зашихин А. В., Свиридова М. Л. Выщелачивание золота гуминовыми препаратами // ФТПРПИ. — 2019. — № 4. — С. 151–156.
27. Пат. RU2380434C1. Способ извлечения золота из золотосодержащего органического сырья / В. А. Авраменко, С. А. Братская, А. С. Волк, Е. В. Каплун, В. В. Иванов, В. И. Сергиенко // Опубл. в БИ. — 2010. — № 3.
28. Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Батина М. В. Озонирование гуминовых кислот окисленного в пласте бурого угля // *Химия твердого топлива*. — 2008. — № 5. — С. 8–14.
29. Муллакаев Р. М., Муллакаев М. С. Ультразвук в процессах очистки нефтезагрязненных стоков: обзор // *Экология и промышленность России*. — 2021. — Т. 25. — № 3. — С. 53–59.
30. Агранат Б. А. Основы физики и техники ультразвука. — М.: Высшая школа, 1987. — 352 с.
31. Кошелев А. В., Головков В. Ф., Богоявленская Ю. С., Елеев Ю. А., Лобанов А. В. Ультразвуковая технология получения гуминовых препаратов // *Химия и технология органических веществ*. — 2020. — № 1. — С. 52–61.
32. Бакланов А. Н., Авдеенко А. П., Евграфова Н. И., Чмиленко Ф. А. Ультразвуковое разрушение комплексов металлов с органическими веществами, содержащимися в минерализованных водах, рассолах и растворах поваренной соли // *Журн. аналитической химии*. — 2007. — Т. 62. — № 6. — С. 575–582.
33. Makarovskaya Y. N., Eksperiandova L. P., and Blank A. B. Sampling of natural water using the ultrasonic and ultraviolet decomposition of humic substances, *J. Analytical Chem.*, Vol. 58, No. 2, 2003. — P. 110–113.
34. Арчегова И. Б. Изменение состава гумуса в образцах некоторых почв после их промораживания // *Почвоведение*. — 1984. — № 8. — С. 63–70.
35. Лиштван И. И., Бровка Г. П., Дударчик В. М., Крайко В. М., Янута Ю. Г. Физико-химические и теплофизические основы рационального использования и глубокой переработки природных дисперсных материалов // *Природопользование*. — 2020. — № 1. — С. 122–131.
36. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почвы. — М., 1974. — 333 с.
37. Дудкин Д. В., Федяева И. М. Малоотходная технология получения растворов гуминовых веществ из торфа различного ботанического состава и степени разложения // *Химия растительного сырья*. — 2018. — № 2. — С. 175–182.
38. Дементьева О. В., Румянцева Т. Б., Рудой В. М., Ролдугин В. И. Агрегативная устойчивость “цитратного” гидрозоль золота: влияние озона // *Коллоидный журнал*. — 2011. — Т. 73. — № 5. — С. 664–671.
39. Минеев Г. Г., Минеева Т. С. Биометаллургические процессы извлечения золота из нестандартного сырья // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. — 2011. — № 1. — С. 96–102.

Поступила в редакцию 7/ХII 2022

После доработки 15/II 2023

Принята к публикации 16/III 2023