

В. А. Коршунова, А. В. Сергеев, М. В. Чарыкова

## ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА И ЭЛЕМЕНТОВ-СПУТНИКОВ ВО ВТОРИЧНЫХ ОРЕОЛАХ РАССЕЙНИЯ ЗОЛОТОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ НОВЫЕ ПЕСКИ (ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ)\*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Исследовались подзолистые почвы, развивающиеся на вмещающих породах рудопроявления Новые Пески. С помощью метода постадийной экстракции и расчетов миграционных форм Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Ag, Te, Sb, Pb, Mo и Bi с использованием программного комплекса Geochemist's Workbench установлены основные подвижные формы нахождения этих элементов во вторичных ореолах рассеяния. Результаты проведенных экспериментов показали, что золото имеет отличные от других рассмотренных элементов характеристики: основными подвижными формами нахождения этого элемента в почвах являются водорастворимая, а также формы, связанные с гумусовой органической составляющей и с оксидами и гидроксидами железа и марганца. В водной фазе преобладающими формами нахождения золота являются анионы  $\text{AuCl}_2^-$  и катионы  $\text{Au}^+$ . Библиогр. 42 назв. Ил. 3. Табл. 5.

*Ключевые слова:* почва, золото, элементы-спутники, постадийная экстракция, подвижные формы, вторичные ореолы рассеяния.

*V. A. Korshunova, A. V. Sergeev, M. V. Charykova*

## MOBILE FORMS OF GOLD AND PATHFINDER ELEMENTS IN THE SECONDARY DISPERSION HALO OF NOVYE PESKY GOLD ORE OUTCROPPINGS (SOUTH KARELIA)

St Petersburg State University,  
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

We investigated podzolic soil, which is formed above the host rock of Novye Pesky gold ore occurrence. Mobile forms of Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Ag, Te, Sb, Pb, Mo and Bi were identified with a sequential extraction method and migration form calculation by Geochemist's Workbench in secondary dispersion halo. The gold has characteristics different from other elements: the main mobile forms of gold are water-soluble, bound to organic matter, bound to Fe and Mn-(oxy)hydroxides. The main forms of gold are  $\text{AuCl}_2^-$  and  $\text{Au}^+$  in the aqueous phase. Refs 42. Figs 3. Tables 5.

*Keywords:* soil, gold, pathfinder elements, sequential extraction, mobile forms, secondary dispersion halos.

### Введение

Закрытые и полузакрытые территории характеризуются сложными условиями ведения региональных и детальных поисковых геохимических работ на золото, поскольку для данного элемента характерны крайне низкие содержания во вторичных ореолах рассеяния. Вследствие дороговизны методов анализа низких концентраций и больших погрешностей инструментальных определений на пределе обнаружения поиски золота часто базируются на использовании его элементов-спутников. В золоторудных месторождениях и рудопроявлениях Карело-Кольского региона России основными спутниками золота обычно являются As, Bi, Ag, Pb,

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-05-00866) и СПбГУ (проекты 3.38.286.2015 и 3.42.1109.2016).

Cu, реже Sb, Zn, W и Co. В отдельных объектах отмечено заметное накопление Te, Se, Pd, Cd, Mo, Sn [1]. Несмотря на определенные успехи использования элементов-спутников как индикаторов золотого оруденения, есть основания считать, что эти элементы не дают полной информации о присутствии на исследуемой территории погребенного золоторудного месторождения [2]. Тесная связь золота и его элементов-спутников в рудном теле не всегда отражается во вторичных ореолах над ним; часто отмечается потеря положительной корреляции этих элементов в рыхлых отложениях над коренным объектом.

Для решения прогнозно-поисковых задач на закрытых и полузакрытых территориях за рубежом широко и эффективно используются специальные методы и технологии, ориентированные на выявление остаточных вторичных или наложенных ореолов: method of mobile metal ions (MMI), mobile forms of metal in overburden (MOMEО), nanoscale metals in Earth gas (NAMEG). В их основе лежат результаты изучения специфических безминеральных подвижных или вторично закрепленных форм нахождения химических элементов в разнообразных компонентах приповерхностных горизонтов рыхлого покрова [3]. В России к методам, основанным на этих принципах, относят: метод анализа сверхтонкой фракции (МАСФ), метод анализа металлоорганических почвенных форм, основанный на анализе форм элементов, связанных с фульво- и гуминовыми кислотами почвенного гумуса (МПФ), метод диффузионного извлечения химических элементов (МДИ), метод частичного извлечения электроподвижных форм нахождения металлов (ЧИМ), термомагнитный геохимический метод, основанный на извлечении элементов, сорбированных гидроксидами железа и марганца (ТМГМ) [4–7]. В основе использования перечисленных методов лежит явление дальней струйной миграции химических элементов с образованием ореолов рассеяния [8]. К сожалению, геохимическая составляющая этого явления изучена лишь в общих чертах, поэтому вопрос исследования подвижных миграционных форм химических элементов по-прежнему остается актуальным, особенно при выборе элементов в качестве индикаторов золотого оруденения.

### Объект и методы исследования

Повсеместная распространенность четвертичных отложений на территории Карельского региона в значительной степени осложняет проведение поисковых работ на золото. Сложности заключаются в ослаблении интенсивности аномалий при увеличении мощности перекрывающих отложений и в потере или ослаблении во вторичных ореолах корреляционных связей между элементами, сопутствующими золотому оруденению, и самим золотом. Таким образом, возникает вопрос о выборе элементов-индикаторов золотого оруденения и, следовательно, выявлении закономерностей миграции и концентрирования этих элементов в приповерхностных условиях.

Несмотря на немалое количество исследований, посвященных геохимии золота и сопутствующих ему элементов в зоне гипергенеза [9–14 и др.], по-прежнему остается открытым вопрос о совместной миграции и концентрировании этих элементов в рыхлых отложениях при разрушении коренных пород. В предыдущей статье [15] мы рассматривали эту проблему на примере миграционных форм золота и мышьяка во вторичных ореолах рассеяния золотого рудопроявления Пиилола

в Восточной Финляндии. Целью представляемого исследования является выявление преобладающих подвижных форм золота и его элементов-спутников в почвах подзолистого типа, перекрывающих золотое рудопроявление Новые Пески.

Рудопроявление Новые Пески расположено в Южной Карелии, в пределах Улягской архейской зеленокаменной структуры Хаутавааро-Ведлозорской площади. Вещающие оруденение породы представлены амфиболитами по базальтам и габброидам, сланцами по туфогенно-осадочным породам среднего состава шотозерской толщи (AR2 *st*). Они прорваны жилами архейских гранитов и пегматитов, относимых к виртаойскому комплексу (AR2 *v*). На западном берегу оз. Шотозеро архейские породы прорываются Улягским массивом гранитов-рапакиви рифейского возраста (~1,5 млрд лет) [16], расположенным на удалении ~2–3 км от участка Новые Пески (рис. 1).

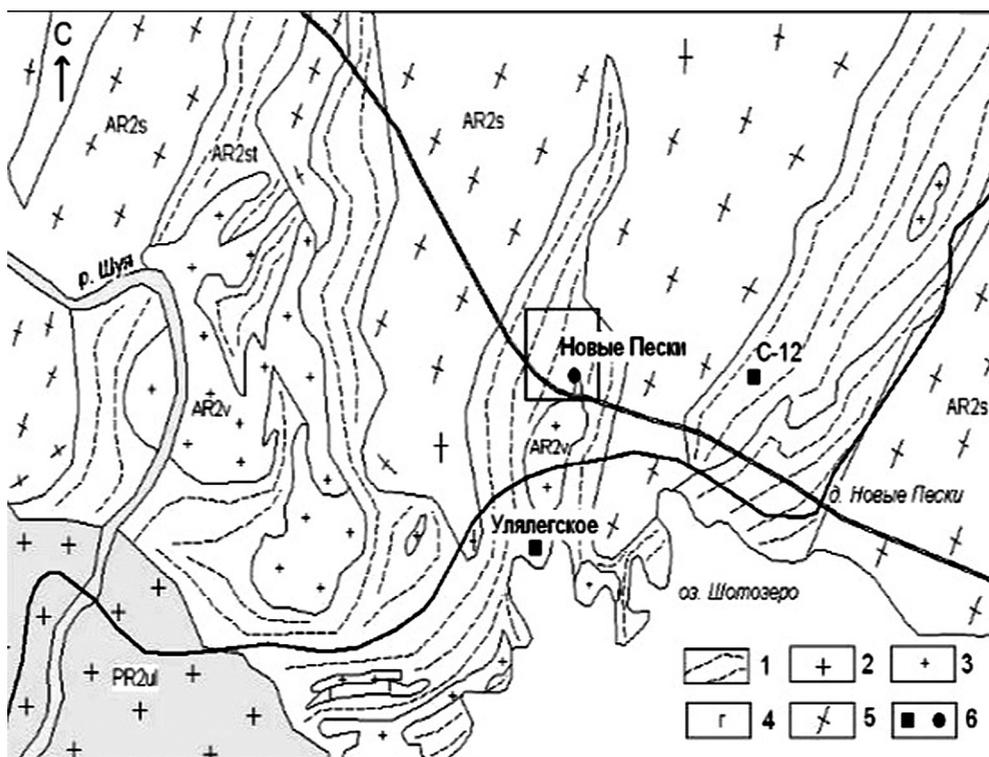


Рис. 1. Схема геологического строения Улягской структуры (цит. [17]): 1 — зеленокаменные толщи (AR2 *st* — шотозерская свита); 2 — граниты рапакиви (R); 3 — архейские граниты и пегматиты (AR2 *v*); 4 — габбро; 5 — гранито-гнейсы; 6 — рудопроявления: ■ — колчеданное, ● — золоторудное

Рудная минерализация приурочена к зоне рассланцевания северо-восточного простирания в метаморфизованных и измененных габброидах. Au-S-As минерализация встречается преимущественно в гранатовых амфиболитах по габбро (габбро-амфиболитах) и скарноидах, она сопровождается тонким окварцеванием. Au-S-As руды неоднородные, среднезернистые, вкрапленно-полосчатые, прожилковые либо гнездово-вкрапленные. Минеральная ассоциация вкрапленно-прожилковых

золото-сульфоарсенидных руд включает арсенопирит (5–25 %), леллингит (1–3 %), пирит (5–10 %), пирротин (1–3 %), халькопирит (до 1–3 %), сфалерит (до 1 %), глаукокодот (0,5 %), галенит (менее 0,3 %), шеелит, золото, единичные выделения висмута и мальдонита  $Au_2Bi$  [17].

Объектами исследования являлись пробы подзолистых почв, развивающихся непосредственно на кристаллических коренных породах. Почвы этого типа образуются в результате подзолистого процесса, в ходе которого под слоем лесной подстилки обособляется подзолистый горизонт ( $A_2$ ), обладающий следующими основными признаками и свойствами: светло-серый или белесый цвет (напоминающий цвет печной золы) вследствие выноса железа и марганца и накопления остаточного кремнезема; обедненность элементами питания, полуторными оксидами и глинистыми частицами; сильная ненасыщенность основаниями; в суглинистых и глинистых разновидностях горизонт приобретает пластинчато-листоватую структуру или становится бесструктурным. Часть веществ, вынесенных из лесной подстилки и подзолистого горизонта, закрепляется ниже, в результате чего образуется горизонт вымывания, или иллювиальный горизонт ( $B_1$ ), обогащенный глинистыми частицами, полуторными оксидами железа и алюминия и рядом других соединений. Другая часть вымываемых веществ с нисходящим током воды достигает почвенно-грунтовых вод и, перемещаясь вместе с ними, выходит за пределы почвенного профиля.

Низкая сорбционная емкость поглощающего комплекса подзолистого горизонта  $A_2$  приводит к его обеднению элементами вторичных ореолов рассеяния. Иллювиальный горизонт  $B_1$  по сравнению с горизонтом  $A_2$  является более информативным для анализа вторично закрепленных форм химических элементов, так как характеризуется присутствием значительного количества органического вещества, гидроксидов железа, марганца и алюминия, а также глинистых минералов и, как следствие, большей сорбционной емкостью.

На рудопроявлении Новые Пески проводилось опробование горизонтов  $A_2$  (подзолистый, глубина отбора 0,2–0,3 м),  $B_1$  (иллювиальный, глубина отбора 0,4 — 0,5 м) и С (почвообразующий, глубина 0,1 м над коренными породами) из трех почвенных разрезов, заложенных над рудной и околорудной зонами, а также за их пределами. Фактический материал представлен девятью образцами почв, для которых были установлены качественные и количественные характеристики минерального состава, содержание органического вещества, определены значения рН водной вытяжки (табл. 1). Минеральный состав изучался методом рентгенофазового анализа (автоматический порошковый дифрактометр Phaser 02 Bruker), для определения соотношения содержаний глинистых и неглинистых минералов использован полнопрофильный анализ методом Ритвельда. Количество органического вещества определялось методом И. В. Тюрина в модификации В. Н. Симакова [18], активная кислотность (рН) водной вытяжки измерялась согласно методике Н. И. Алямовского (цит. по: [19]).

Подвижные формы в почвенных горизонтах  $A_2$ ,  $B_1$ , С определялись с использованием метода постадийной экстракции. Схемы проведения постадийной экстракции (называемой также методом фазового химического анализа, методом постадийных вытяжек, методом постадийного выщелачивания) довольно многочисленны. Выбор оптимальной схемы определяется особенностями исследуемого

Таблица 1. Характеристика состава рыхлых отложений

Горизонт	pH	Содержание органического вещества, масс. %	Содержание глинистых минералов, масс. %	Основные минеральные фазы
A <sub>2</sub>	4.9	0.4–1.5 среднее — 0.8	4	Кварц, микроклин, альбит, роговая обманка, мусковит, кальцит, доломит
B <sub>1</sub>	6.0	0.8–1.3 среднее — 1.2	7	Кварц, альбит, микроклин, роговая обманка, биотит, хлорит
C	6.4	0.1–0.5 среднее — 0.3	12	Кварц, альбит, роговая обманка, мусковит, микроклин, тальк, хлорит

осадка, почвы или горной породы, а также набором определяемых элементов. Обзор зарубежной и отечественной литературы, посвященной использованию схем постадийного экстрагирования различных химических элементов из почв и донных отложений, выявил сходные и близкие по содержанию процесса экстракции стадии с применением реактивов, инициирующих одни и те же химические реакции при взаимодействии с пробой. Ранее [15] мы уже использовали метод постадийной экстракции для определения подвижных форм нахождения Au и As в рыхлых отложениях рудопроявления Пиилола, поэтому в данном эксперименте была использована аналогичная схема, представленная в табл. 2.

Таблица 2. Схема проведения постадийной экстракции

Порядок извлечения	Формы нахождения элементов	Экстрагенты (M — молярная концентрация, N — нормальная концентрация)
1	Водорастворимые соединения	Смесь дистиллированной воды и 70% этилового спирта $H_2O + C_2H_5OH$ в соотношении 3 : 2
2	Легко сорбированные ионообменные формы	1N раствор $BaCl_2$
3	Специфически сорбированные формы	1N раствор $NaH_2PO_4$
4	Формы, связанные с гумусовой составляющей органического вещества	Пирофосфатная вытяжка 0.1M раствор $Na_4P_2O_7$
5	Формы, связанные с карбонатными соединениями	Ацетатно-буферная смесь 1N раствор $NaOH + 1N$ раствор $CH_3COOH + H_2O$ в соотношении 1 : 2 : 7
6	Формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца	6N раствор $HCl$

Фазовый химический анализ выполнялся в химической лаборатории кафедры геохимии СПбГУ. Полученные вытяжки были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 6100 DRC на содержание Au, As, Cu, Ni, Zn, Pb, Sb, Se, Ag, Te, Bi, Mo. На основании полученных результатов были рассчитаны массовые доли каждой формы нахождения от суммарной концентрации элемента в подвижной форме. Эти данные представлены

в табл. 3 и характеризуют подвижные формы элементов во всех изученных почвенных профилях в целом.

Таблица 3. Подвижные формы нахождения элементов в почве

Доля формы от общего содержания подвижных форм элемента	Водорастворимая	Легко сорбируемая	Специфически сорбируемая	Связанная с органическим веществом	Связанная с карбонатами	Связанная с оксидами Fe, Mn
Более 30 %	Au		Te	Au, As, Se, Ag, Te, Bi		Au, As, Cu, Ni, Zn, Pb, Mo, Se, Ag, Sb, Bi
От 10 до 30 %		Zn	As, Ag	Cu, Zn, Pb, Sb	Te	
Менее 10 %	As, Se, Te, Pb, Mo	Au, Cu, Ni, Se, Te,	Cu, Ni, Mo	Ni, Mo	As, Cu, Ni, Zn, Se, Sb	
Содержания не установлены	Cu, Ni, Zn, Ag, Sb, Bi	As, Ag, Sb, Pb, Mo, Bi	Au, Zn, Se, Sb, Pb, Bi		Au, Ag, Pb, Mo, Bi	Te

Подвижными формами, в которых было установлено содержание всех исследуемых элементов, являются формы, связанные с органическим веществом и с оксидами и гидроксидами Fe и Mn (за исключением связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn для теллура), поэтому рассмотрим более подробно исследуемые элементы в этих формах в горизонте В<sub>1</sub> — одном из рекомендованных для опробования литохимических методов поиска на закрытых и полузакрытых территориях [20]. Можно выделить три группы элементов:

- элементы, связанные преимущественно с органическим веществом, — Au, As, Te.
- элементы, связанные преимущественно с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, — Pb, Zn, Ni, Cu, Mo, Sb.
- элементы, находящиеся в обеих формах, — Ag, Bi, Se.

В табл. 4 представлены данные валовых содержаний и абсолютных концентраций элементов в подвижных формах. Для большинства элементов над рудной зоной отмечается наибольшее содержание подвижных форм в горизонте С. Для золота над рудной и околорудной зонами имеет место следующая тенденция: увеличение концентрации элемента в подвижных формах и доли этих форм в горизонтах А<sub>2</sub> и С, а в В<sub>1</sub> — уменьшение. Такую особенность нам, пока, сложно объяснить.

### Обсуждение результатов

Из данных, полученных в ходе фазового химического анализа, можно сделать несколько выводов относительно основных форм нахождения золота и его элементов-спутников в подзолистых почвах на рудопроявлении Новые Пески.

1. Суммарное содержание подвижных форм для всех изученных элементов составляет существенную долю от их валовых концентраций. Так, для золота эта доля варьирует от 40 до 72%, для мышьяка — от 55 до 98%, для цинка — от 75 до

Таблица 4. Доли подвижных форм относительно валовых содержаний элементов в почве

Место отбора	Горизонт	Au*			Bi			Ag			Te			As			Cu		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
над рудной зоной	A <sub>2</sub>	5.1	7.7	65.8	0.062	0.109	56.8	0.200	0.467	42.9	0.10	0.15	67.6	2.97	3.80	78.2	0.75	17.67	4.2
	B <sub>1</sub>	2.1	4.3	48.1	0.081	0.109	74.7	0.061	0.296	20.8	0.10	0.10	100.0	20.53	21.61	95.0	10.50	18.07	58.1
	C	4.1	5.8	71.0	0.244	0.312	78.3	0.029	0.153	19.3	0.25	0.25	100.0	100.51	102.61	98.0	37.62	43.48	86.5
около рудной зоны	A <sub>2</sub>	3.6	5.3	68.1	0.056	0.099	56.3	0.726	0.924	78.6	0.14	0.14	100.0	2.31	2.71	85.3	4.75	9.62	49.4
	B <sub>1</sub>	2.8	6.9	40.3	0.065	0.086	75.1	2.505	2.575	97.3	0.19	0.19	100.0	5.25	5.57	94.2	12.10	16.74	72.3
	C	5.8	9.9	58.8	0.072	0.099	72.7	0.002	0.080	2.0	0.09	0.15	63.1	1.27	2.32	54.9	20.69	25.27	81.9
за пределами рудной зоны	A <sub>2</sub>	2.8	5.6	50.2	0.027	0.051	52.9	0.062	0.126	49.2	0.18	0.18	100.0	1.93	2.27	84.8	0.84	2.62	32.2
	B <sub>1</sub>	7.1	9.9	71.8	0.079	0.143	55.0	0.067	0.244	27.5	<0.0003	0.06	0.0	5.45	5.83	93.5	15.46	22.08	70.0
	C	4.9	7.7	64.0	0.036	0.048	74.5	0.014	0.041	34.2	0.05	0.17	31.6	0.64	1.03	62.4	6.57	9.89	66.4
		Ni			Zn			Se			Mo			Sb			Pb		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
		1.79	16.61	10.8	111.89	129.86	86.2	0.28	3.55	8.0	1.70	2.70	63.1	0.74	1.73	43.0	4.20	12.49	33.6
		15.19	23.82	63.8	80.0	97.90	81.7	0.61	1.14	53.2	2.97	3.36	88.3	9.82	10.92	89.9	5.14	12.28	41.9
		10.09	21.10	47.8	148.10	186.68	79.3	0.49	0.89	55.5	2.84	3.09	91.9	1.76	2.16	81.4	7.68	15.26	50.3
		6.14	18.65	32.9	141.74	160.92	88.1	0.16	0.42	38.5	6.63	6.93	95.7	1.06	1.45	73.4	6.82	16.79	40.6
		17.74	28.01	63.3	100.36	114.75	87.5	0.23	0.48	48.9	3.53	4.07	86.9	5.28	6.07	87.0	5.11	12.49	41.0
		15.23	23.02	66.2	85.69	106.50	80.5	0.26	0.45	57.3	1.71	2.72	63.0	1.35	2.04	66.1	6.46	12.66	51.1
		3.47	12.85	27.0	65.03	77.00	84.4	0.15	0.51	28.9	2.16	2.48	87.3	1.68	2.33	71.9	4.47	14.95	29.9
		21.60	32.24	67.0	228.78	250.36	91.4	0.37	0.95	38.8	2.22	2.44	90.9	2.28	3.24	70.5	28.22	37.97	74.3
		6.22	19.95	31.2	55.53	73.92	75.1	0.14	0.27	50.7	2.06	2.18	94.2	2.12	2.53	83.6	3.71	11.33	32.7

Примечание. \* — данные для золота в мг/т, для остальных элементов в г/т.

1 — абсолютное содержание элемента в подвижной форме;

2 — валовое содержание элемента, полученное путем сложения абсолютного содержания элемента в подвижной форме с концентрацией этого же элемента в нерастворимом остатке;

3 — доля подвижной формы элемента от его валовых содержаний (%).

91%, для сурьмы — от 43 до 89%, для висмута — от 53 до 78%, для свинца — от 30 до 74%, для молибдена — от 63 до 96%. Для меди, никеля, селена, серебра и теллура эти доли сильнее различаются в зависимости от точки и глубины отбора проб, однако и для этих элементов в большинстве случаев составляют не менее 30%.

2. Формы, экстрагируемые на 2-й и 5-й стадиях фазового химического анализа (легко сорбируемая ионообменная и форма, связанная с карбонатными соединениями), для большинства исследуемых химических элементов не играют существенной роли.

3. Поведение золота отличается разнообразием подвижных миграционных форм: водорастворимая, формы, связанные с гумусовой органической составляющей и с оксидами и гидроксидами Fe и Mn. При этом наблюдается следующая особенность: в пробах с наименьшими долями формы, связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, преобладает водорастворимая форма и наоборот. Что касается формы, связанной с гумусовой органической составляющей, то ее доля увеличивается сверху вниз по профилю.

4. Ни мышьяк, ни медь — основные спутники золота в первичных ореолах — не имеют полностью аналогичного золоту «набора» преобладающих подвижных форм нахождения. Для меди в целом преобладает форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe и Mn. Несколько меньшую роль играет форма, связанная с гумусовой органической составляющей. Для мышьяка наибольшее значение имеют формы, связанные с гумусовой органической составляющей и оксидами и гидроксидами Fe, Mn. Менее заметна специфически сорбируемая анионообменная форма, которая была основной для этого элемента на рудопоявлении Пиилола [15].

5. Наиболее интересной представляется форма нахождения, связанная с гумусовым органическим веществом. Она является преобладающей или, по крайней мере, весьма существенной для золота и большинства его элементов-спутников. Формы, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, также играют важную роль, но сами по себе эти фазы выступают в почвах только в качестве сорбентов, в отличие от почвенного гумуса, который способствует концентрированию и переносу золота.

Здесь следует отметить, что рассматриваемые подвижные формы, экстрагируемые на всех стадиях, кроме первой (водорастворимой), представляют собой следствие реализации различных процессов сорбции: адсорбции на поверхности твердых частиц почвы или абсорбции в их объеме. При этом в зависимости от природы адсорбционных сил адсорбция может быть физической или химической (если она сопровождается образованием химических связей). Наконец, различными бывают механизмы адсорбции. Так, на второй стадии экстрагируются наиболее слабо закрепленные катионы, высвобождающиеся по механизму катионного обмена с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Катионы, сорбируемые по механизму соосаждения с карбонатами (как на поверхности, так и в объеме вещества), экстрагируются на пятой стадии. На четвертой стадии переходят в экстракт сорбируемые анионы (обмен с ионами  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Наконец, наиболее важные для большинства рассматриваемых нами элементов формы — экстрагируемые на третьей и шестой стадиях — характеризуются более сложными сорбционными связями. Например, на поверхности оксидов и гидроксидов железа и марганца сорбироваться могут как катионы, так и анионы. Соответствующий механизм поверхностного комплексообразования описан, на-

пример, авторами [21, 22]. Взаимодействие с органическим веществом почв может играть двоякую роль — приводить к образованию растворимых комплексов с органическими лигандами или, наоборот, к сорбции на нерастворимых частицах органического вещества [9, 23].

Для интерпретации полученных результатов о преобладающих подвижных формах исследуемых элементов в почвах интересно рассмотреть миграционные формы этих элементов в почвенных растворах, так как именно из них происходит сорбция золота и его элементов-спутников органическим веществом, гидроксидами железа и марганца, глинистыми минералами. Исследуемые элементы могут находиться в растворах в форме свободных ионов или комплексных частиц. Непосредственное измерение концентраций отдельных миграционных форм возможно в крайне редких случаях. Основным методом их определения является термодинамический расчет, в основе которого лежат уравнения материального баланса для каждого элемента и уравнения, описывающие кислотно-основные и окислительно-восстановительные равновесия и процессы комплексообразования [24]. Соотношение различных форм для каждого элемента, таким образом, зависит от его валовой концентрации в растворе, концентраций других элементов, pH и Eh среды. Очевидно, что могут быть определены концентрации только тех миграционных форм (ионов или нейтральных частиц), для которых известны значения констант равновесия. Для природных вод в окислительных условиях это, прежде всего, комплексы металлов с анионами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  [25]. Влиянием температуры и давления при моделировании процессов, протекающих в приповерхностных обстановках, можно пренебречь и выполнять все расчеты при стандартных условиях (25 °C и 1 атм).

Мы провели расчеты миграционных форм Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Ag, Te, Sb, Pb и Bi с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GMB 9.0), термодинамическая база данных которого включает константы равновесия для 551 частицы в растворе, образованных 46 элементами. Эта база данных была нами расширена — добавлены 3 элемента (Bi, Te, Sb), рассчитаны (на основании данных [26–29]) и дополнительно учтены при расчетах константы устойчивости гидроксокомплексов серебра, свинца и цинка, хлоридных и гидроксокомплексов висмута, константы кислотно-основных равновесий соединений теллура и сурьмы.

В качестве исходных данных для расчета мы использовали средние (кларковые) концентрации элементов для подземных вод зоны гипергенеза, приведенные в монографии [30]. В ней на основании статистической обработки десятков тысяч анализов определены средние содержания химических элементов в подземных водах основных ландшафтно-климатических зон, а также Земли в целом. Что касается концентраций макрокомпонентов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), а также pH, Eh, содержания Fe,  $\text{SiO}_2$ , F,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , то при расчетах использовались значения для подземных вод четвертичных отложений Карелии, приведенные в работе [31].

Исходные концентрации химических элементов, на основании которых рассчитывались преобладающие миграционные формы золота и его элементов-спутников, приведены в табл. 5, результаты расчета представлены на рис. 2. Из полученных данных видно, что золото отличается от всех остальных исследуемых элементов тем, что его преобладающие формы нахождения в растворе ( $\text{Au}^+$  и  $\text{AuCl}_2^-$ )

имеют противоположные заряды. Разумеется, эти результаты условны, так как в расчете не участвуют органические лиганды. Однако они интересны тем, что термодинамически устойчивой формой при заданных значениях Eh грунтовых вод оказывается золото в степени окисления (1+). Это противоречит утверждению, содержащемуся в работе [9] о том, что состояние золота в степени окисления (1+) «не соответствует Eh поверхностных вод», однако согласуется с данными других авторов, например, [32, 33]. На рис. 3 представлена диаграмма Eh—pH для системы Au—H<sub>2</sub>O, из которой следует, что область преобладания Au<sup>3+</sup>, действительно, характеризуется более высокими значениями восстановительного потенциала, чем приведенная в таблице.

Таблица 5. Характеристики химического состава и основных показателей в подземных водах четвертичных отложений (по данным [30] и [31])

Компонент	Значение	Компонент	Значение
pH	6.5*	Zn, мкг/л	34
Eh, мВ	385	Cu, мкг/л	5.58
Na <sup>+</sup> , мг/л	3.8	Ni, мкг/л	3.31
K <sup>+</sup> , мг/л	1.3	Pb, мкг/л	2.21
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	18.4	As, мкг/л	2.07
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	6.0	Sb, мкг/л	1.53
HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , мг/л	85.4	Se, мкг/л	<0.91
Cl <sup>-</sup> , мг/л	1.1	Ag, мкг/л	0.29
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	10.0	Bi, мкг/л	<0.1
Fe общ., мг/л	0.01	Au, мкг/л	<0.025
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0.02	Te, мкг/л	<0.099
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0.05		
F <sup>-</sup> , мг/л	0.09		
SiO <sub>2</sub> , мг/л	5.5		

\* Расчеты получены и для растворов с pH = 4.6, 6.0, 6.5.

Остальные элементы-металлы (Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Bi) мигрируют преимущественно в виде катионов и нейтральных частиц. Так, миграционными формами меди в растворе являются свободные ионы и комплексы с гидроксил- и гидрофосфат-ионами: Cu<sup>2+</sup>, CuOH<sup>+</sup>, CuHPO<sub>4</sub><sup>0</sup>. Аналогичная картина наблюдается для никеля (он также мигрирует преимущественно в виде свободных ионов), но для него характерны также комплексы с сульфат-ионами (NiSO<sub>4</sub><sup>0</sup>) и, в меньшей степени, гидроксокомплексы (NiOH<sup>+</sup>). Основной миграционной формой висмута в рассматриваемых условиях является катион BiO<sup>+</sup>. Разнообразны комплексы цинка. Его основные миграционные формы (в порядке убывания концентраций): Zn<sup>2+</sup>, ZnSO<sub>4</sub><sup>0</sup>, ZnOH<sup>+</sup>, ZnHPO<sub>4</sub><sup>0</sup>, ZnF<sup>+</sup>, ZnCl<sup>+</sup>, Zn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>, ZnH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>. Что же касается серебра, то его преобладающие миграционные формы — Ag<sup>+</sup>, AgCl<sup>0</sup>; концентрации отрицательно заряженных частиц AgSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и AgPO<sub>2</sub><sup>-</sup> — на несколько порядков ниже. Свинец отличается от перечисленных элементов тем, что преобладающей миграционной формой для него являются не свободные катионы, а комплексы PbCO<sub>3</sub><sup>0</sup>.

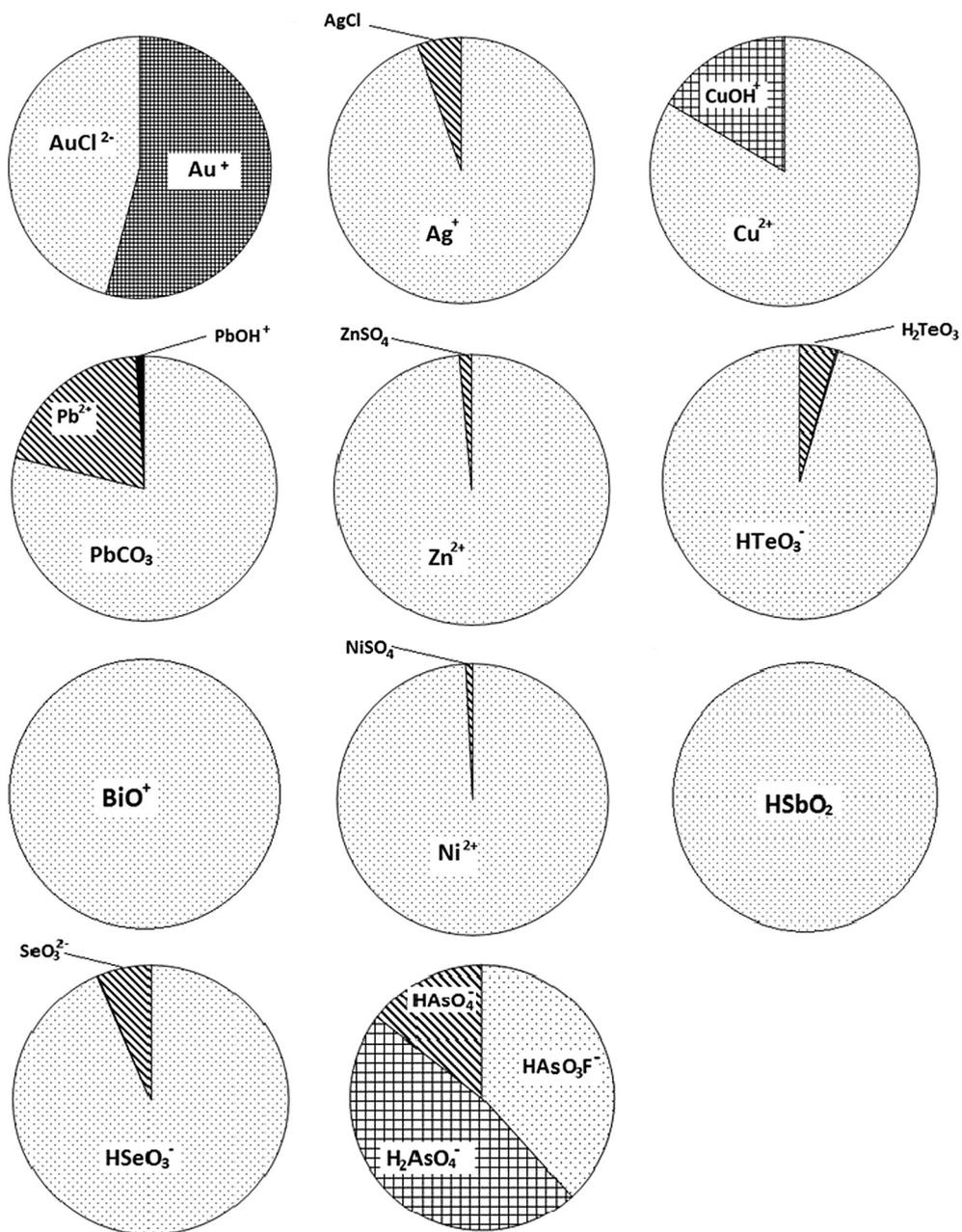


Рис. 2. Преобладающие формы нахождения химических элементов в растворах

Отдельно нужно остановиться на миграционных формах As, Se, Sb и Te. Для них, в отличие от рассмотренных выше элементов-металлов, преобладающими формами являются отрицательно заряженные ионы или нейтральные частицы. Их соотношение, определяемое кислотно-основными равновесиями, изменяется при изменении рН среды. Преобладающие миграционные формы для As —  $\text{HAsO}_3\text{F}^-$ ,

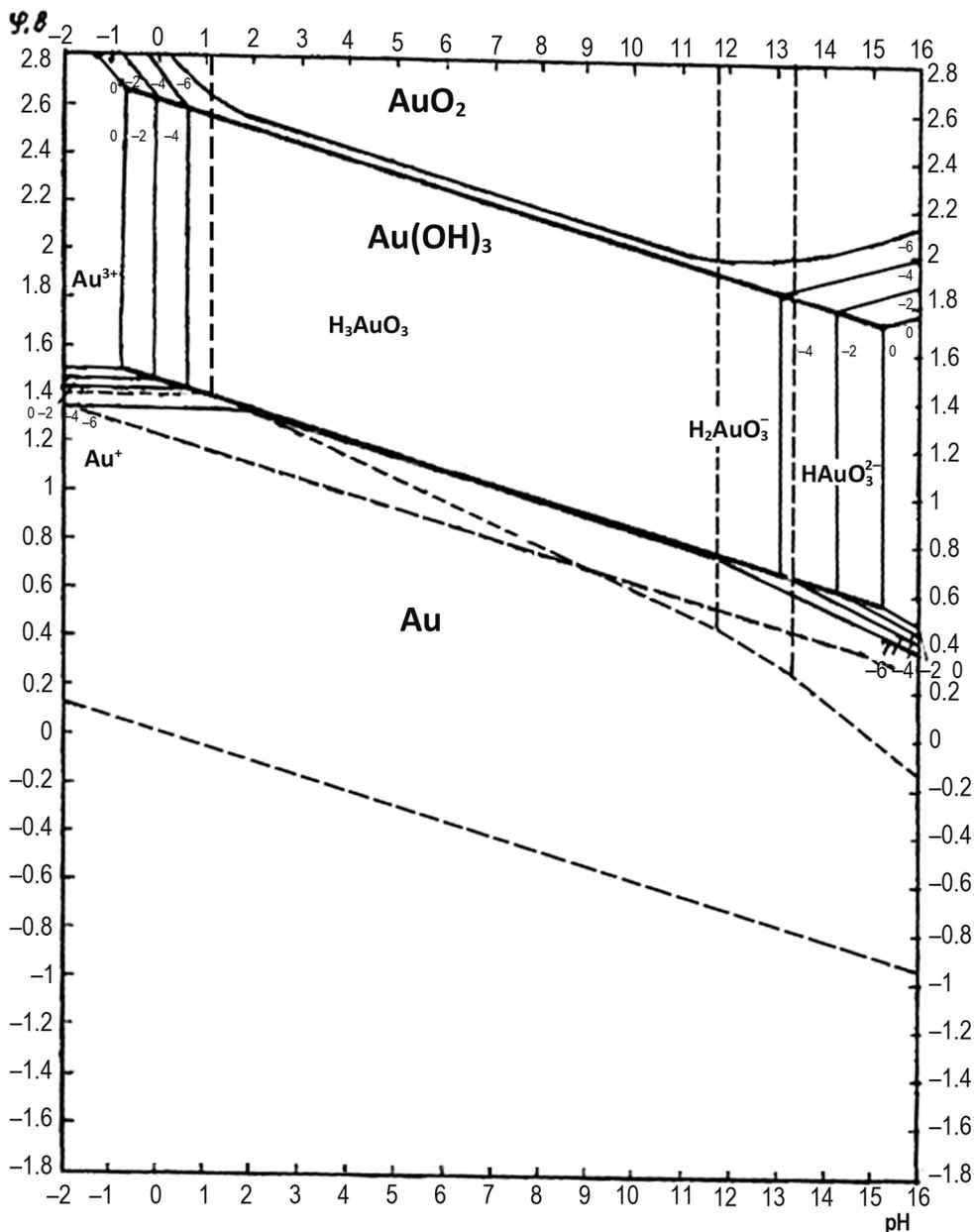


Рис. 3. Диаграмма Eh—pH для системы Au—H<sub>2</sub>O (по данным [42])

$\varphi$  — восстановительный потенциал; сплошные линии — границы полей устойчивости твердых фаз; пунктирные линии — границы полей преобладания частиц в растворе. Цифрами на диаграмме обозначены логарифмы активностей частиц в растворе

H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; для Se — HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; для Sb — Sb(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>. Для теллура основными формами являются частицы H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub><sup>0</sup> и HTeO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Проведенные нами термодинамические расчеты не учитывают взаимодействие химических элементов с органическими веществами гумусового происхождения

дения, так как соответствующие константы равновесия отсутствуют в базе данных Geochemist's Workbench. Подобные расчеты с участием органических лигандов представляют собой сложную задачу. В недавнем обзоре [24] упоминаются программы, в которых заложены модели, описывающие взаимодействие катионов с гуминовыми и фульвокислотами: MINTEQA2 [34, 35], MODELm [36], Windermere Humic Aqueous Model [37], Natural organic anion equilibrium model [38]. В перечисленных работах приведены описания моделей и примеры расчетов для некоторых катионов. Однако определение констант устойчивости комплексов с органическими лигандами гумусовых веществ не столь однозначно, как для соединений с неорганическими лигандами (например, вышеперечисленными  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), так как молекулы гуминовых и фульвокислот могут образовывать координационные связи с участием различных функциональных групп (гидроксильной, карбоксильной и других, в том числе имеющих в своем составе азот и серу). Кроме того, как показано в работе [39] на примере Cu и Cd, наблюдаются заметные различия в результатах изучения процессов их комплексообразования с гуминовыми и фульвокислотами, выделенными по отдельности, и с органическим веществом природных вод в целом. Вообще, как отмечается в обзоре [23], при изучении взаимодействия металлов с гумусовыми кислотами не могут быть получены универсальные термодинамические константы устойчивости, поскольку результаты будут различными в зависимости от способа выделения гуминовых и фульвокислот и от их источника (почва, вода, донные осадки конкретных объектов). Таким образом, константы устойчивости в этом случае носят условный характер и характеризуют условия конкретного эксперимента.

Авторами работ [37, 40] представлены ряды устойчивости комплексов металлов с гуминовыми кислотами. Между ними есть некоторые различия:  $\text{V} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} \sim \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg}$  в работе [37] и  $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Ca} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg}$  — в работе [40], однако видно, что в обоих рядах наиболее сильными связями с анионами гуминовых кислот характеризуются медь, свинец, никель. В обзоре [23] приведен перечень металлов, для которых в литературе автором найдены результаты изучения взаимодействия с гуминовыми и фульвокислотами: Al, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Th, Zn, U, REE. При этом отмечается, что наибольшее количество работ посвящено меди. Что касается золота, то особенности его взаимодействия с органическими веществами в процессах миграции и концентрирования подробно рассмотрены в обзоре [9], где можно найти ссылки на многочисленные работы 60-80-х гг. прошлого века. В них рассматриваются процессы комплексообразования золота с неорганическими анионами (галогенид-, тиосульфат-, гидросульфид- и сульфид-ионами), а также в модельных системах с аминокислотами и гумусовыми кислотами. При этом модельные системы чаще всего включают золото либо в виде  $\text{Au}^0$ , либо в виде хлоридных комплексов. В работе [32] были определены константы устойчивости комплексов золота с некоторыми модельными органическими лигандами (анионами уксусной, щавелевой, бензойной, о-фталевой, салициловой и тиосалициловой кислот), что позволило выявить некоторые закономерности образования связей иона  $\text{Au}^+$  с различными функциональными группами, входящими в состав природных веществ гумусового происхождения. Однако, как уже было сказано, универсальные термодинамические константы устойчивости комплексов с гуминовыми и фульвокислотами вряд ли могут

быть получены, и поэтому наряду с экспериментами по изучению взаимодействия золота с модельными органическими и неорганическими веществами метод постадийной экстракции его форм из проб природных объектов сохраняет свою актуальность.

### Заключение

В результате проведенного исследования подвижных форм нахождения во вторичных ореолах рассеяния золота и наиболее часто сопутствующих золоту оруденению элементов было установлено, что золото имеет отличные от других рассмотренных элементов характеристики — только для него характерны и водорастворимая форма, и формы, связанные с гумусовой органической составляющей, а также с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Как показали результаты расчета, в почвенных растворах преобладающими формами нахождения золота являются положительные и отрицательно заряженные ионы, что также отличает его от остальных рассмотренных элементов и значительно расширяет возможные механизмы его сорбции и образования комплексов с органическими лигандами — например, с гуминовыми веществами, в которых установлены положительно и отрицательно заряженные функциональные группы.

Именно форма нахождения, связанная с гумусовым органическим веществом является преобладающей или, по крайней мере, весьма существенной для золота и большинства его элементов-спутников. Формы, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn также играют важную роль, но сами по себе эти фазы выступают в почвах только в качестве сорбентов, в отличие от почвенного гумуса, который способствует переносу и концентрированию элементов [9, 14, 40, 41]. Таким образом, в дальнейшем мы планируем уделить внимание более детальному рассмотрению форм нахождения, связанных с различными гумусовыми соединениями (раздельно комплексы с фульво- и гуминовыми кислотами, выделенными из исследуемых проб почв).

\* \* \*

При выполнении работы использовалось оборудование ресурсных центров СПбГУ «Геомодель» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

### Литература

1. Карлос А. Ш. Геохимические поисковые признаки золоторудной минерализации Восточной части Балтийского щита: дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГИ, 2002. 182 с.
2. Росляков Н. А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. Новосибирск: Наука, 1981. 238 с.
3. Соколов С. В., Марченко А. Г., Макарова Ю. В. Геологическая эффективность геохимических поисков методом анализа сверхтонкой фракции // Разведка и охрана недр. 2008. № 4–5. С. 87–93.
4. Антропова Л. В. Формы нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Л.: Недра, 1975. 144 с.
5. Скрепинский А. Б. Опыт применения метода ЧИМ при поисках золоторудных месторождений в Юго-Восточной Якутии // Методы разведочной геофизики. Л., 1989. С. 91–99.
6. Вешев С. А., Ворошилов Н. А., Алексеев С. Г. Геоэлектрохимические технологии прогноза и поисков месторождений твердых полезных ископаемых и углеводородов // Разведка и охрана недр. 2003. № 4. С. 38–43.
7. Алексеев С. Г., Ворошилов Н. А., Вешев С. А., Штокаленко М. Б. Опыт использования наложенных ореолов рассеяния при прогнозе и поисках месторождений на закрытых территориях // Разведка и охрана недр. 2008. № 4–5. С. 93–99.

8. Рысс Ю. С., Гольдберг И. С., Алексеев С. Г., Духанин А. С. Струйная миграция вещества в образовании вторичных ореолов рассеяния // ДАН СССР. 1987. Т. 297, № 4. С. 956–958.
9. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Баранова Н. Н. Взаимодействие золота с гумусовыми веществами природных вод, почв и пород (геохимический и аналитический аспект) // Геохимия. 1990. № 3. 316–327.
10. *Bowell R. W.* Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana. Implications for the supergene behaviour of gold // *Mineralogical Magazine*. 1992. Vol. 56, N 385. P. 545–560.
11. *Gray D. J., Lintern M. J., Longman G. D.* Chemistry of gold-humic interaction CSIRO Division of Exploration Geoscience Report 128R, 1990. Second impression 1998. 32 p.
12. Макарова Ю. В. Вторичные литохимические ореолы и потоки рассеяния на полузакрытых и закрытых территориях и их использование при поисках рудных месторождений (на примере участков Карело-Кольского региона и Дальнего Востока): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб., 2008. 20 с.
13. *Kabata-Pendias A.* Trace elements in soil and plants. Fourth edition. CRC Press., 2011. 505 p.
14. *Wang-Wang Tang, Guang-Ming Zeng, Ji-Lai Gong, Jie Liang, Piao Xu, Chang Zhang, Bin-Bin Huang.* Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review // *Science of the Total Environment*. 2014. P. 1014–1027.
15. Сергеев А. В., Коршунова В. А., Семенова В. В., Чарыкова М. В. Формы нахождения As и Au во вторичных ореолах рассеяния золотого рудопроявления Пиилола в восточной Финляндии // ЗРМО. 2015. № 6. С. 61–74.
16. Сиваев В. В., Горошко А. Ф. Геологическое строение и полезные ископаемые Улягского массива гранитов рапакиви и его обрамления: отчет о результатах групповой геологической съемки масштаба 1:50 000 и среднемасштабного геологического картирования, проведенных Ведлозерской партией в 1983–1988 гг. в Южной Карелии: Фонды ТГФ. Инв. № 228-1. Петрозаводск, 1988.
17. Кулешевич Л. В., Тытык В. М. Метаморфогенно-метасоматические преобразования и Au-S-As минерализация на месторождении Новые Пески // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2014. № 17. С. 59–73.
18. Новицкий М. В., Донских И. Н., Чернов Д. В., Назарова А. В., Мельников С. П., Баева Н. Н., Лаврищев А. В. Лабораторно-практические работы по почвоведению: учебное пособие. СПб.: Проспект науки, 2009. 319 с.
19. Гаркуша И. Ф. Почвоведение с основами геологии. М.; Л.: Сельхозиздат, 1963. 260 с.
20. Временные методические указания по проведению геохимических поисков на закрытых и полузакрытых территориях (Роснедра, ВСЕГЕИ, ИМПРЭ, ГМК «Норильский никель»). СПб.: ВСЕГЕИ, 2005, 98 с.
21. *Sverjensky D. A.* Physical surface-complexation models for sorption at the mineral-water interface // *Nature*. 1993. Vol. 364. P. 776–780.
22. *Bethke C. M.* Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling. Cambridge University press, 2008. 543 p.
23. *Wood S. A.* The role of humic substance in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) // *Ore Geology Rev.* 1996. Vol. 11. P. 1–31.
24. *Nordstrom D. K., Campbell K. M.* Modeling Low-Temperature Geochemical Processes // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 7. Environmental Geochemistry / Ed. by J. I. Drever. Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2014. P. 27–68.
25. *Gaillardet J., Viers J., Dupre B.* Trace Elements in River Waters / Ed. by J. I. Drever // *Treatise on Geochemistry*. Environmental Geochemistry. Vol. 7. Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2014. P. 195–235.
26. *Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L., Nuttall R. L.* The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1982. Vol. 11. Suppl. 2. 390 p.
27. *Zhang X., Spry P. G.* Calculated Stability of Aqueous Tellurium Species, Calaverite, and Hessite at Elevated Temperatures // *Economic Geology*. 1994. Vol. 89. P. 1152–1166.
28. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
29. Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. I. Термодинамические константы при стандартных условиях // ЗРМО. 2009. Т. 138, № 6. С. 105–117.
30. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
31. Бородулина Г. С. Эколого-геохимические особенности подземных вод Карелии: дис. ... канд. геол.-мин. наук. Петрозаводск, 2003. 225 с.

32. Vlassopoulos D., Wood S. A., Mucci A. Gold speciation in natural waters. II. The importance of organic complexing — Experiments with some simple model ligands // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. Vol. 54. P. 1575–1586.
33. Ran Y., Fu J., Rate A. W., Gilkes R. J. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid // *Geochim. Chem. Geol.* 2002. Vol. 185. P. 33–49.
34. Perdue E. M., Reuter J. H., Parrish R. S. A statistical model of proton binding by humus // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. Vol. 48. P. 1257–1263.
35. Susetyo W., Dobbs J. C., Carreha L. A., Azarraga L. V., Grimm D. M. Development of a Statistical Model for Metal-Humic Interactions // *Anal. Chem.* 1990. Vol. 62. P. 1215–1221.
36. Huber C., Filella M., Town R. M. Computer modelling of trace metal ion speciation: practical implementation of a linear continuous function for complexation by natural organic matter // *Computers & Geosciences*. 2002. Vol. 28. P. 587–596.
37. Tipping E., Hurley M. A. A unifying model of cation binding by humic substances // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. Vol. 56. P. 3627–3641.
38. Grzyb K. R. NOAEM (natural organic anion equilibrium model): A data analysis algorithm for estimating functional properties of dissolved organic matter in aqueous environments: Part I. Ionic component speciation and metal association // *Org. Geochem.* 1995. Vol. 23. P. 379–390.
39. Xue H., Sigg L. Comparison of the Complexation of Cu and Cd by Humic or Fulvic Acids and by Ligands Observed in Lake Waters // *Aquatic Geochemistry*. 1999. Vol. 5. P. 313–335.
40. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V. Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety* // *Environmental Research, Section B*. 2000. Vol. 47. P. 195–200.
41. Экспериментальное моделирование процессов концентрирования золота в торфах / Н. Г. Куимова, Л. М. Павлова, А. П. Сорокин, Л. П. Носкова, А. Г. Сергеева // *Литосфера*. 2011. № 4. С. 131–136.
42. Справочник химика. Т. 3 / под ред. Б. П. Никольского. М.; Л. Химия. 1965. 1005 с.

**Для цитирования:** Коршунова В. А., Сергеев А. В., Чарыкова М. В. Подвижные формы нахождения золота и элементов-спутников во вторичных ореолах рассеяния золотого рудопроявления новые пески (Южная Карелия) // *Вестник СПбГУ. Науки о Земле*. 2017. Т. 62. Вып. 1. С. 45–62. DOI: 10.21638/11701/spbu07.2017.104.

## References

1. Carlos A. Sh. *Geokhimicheskie poiskovyie priznaki zolotorudnoi mineralizatsii Vostochnoi chasti Baltiiskogo shchita*. Dis. kand. geol.-min. nauk [*Geochemical prospecting features of gold mineralization at the eastern part of the Baltic Shield*]. Diss. PhD of geol.-min. sciences]. SPGGU, 2002. 182 p. (In Russian)
2. Roslyakov N. A. *Geokhimiia zolota v zone gipergenezza* [*Geochemistry of gold in supergene zone*]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1981. 238 p. (In Russian)
3. Sokolov S. V., Marchenko A. G., Makarova Y. V. Geologicheskaiia effektivnost' geokhimicheskikh poiskov metodom analiza sverkh-tonkoi fraktsii [Geological effectiveness of using the geochemical survey with fine fraction analysis]. *Razvedka i okhrana neдр* [*Exploration and resources protection*], 2008, no. 4–5, pp. 87–93. (In Russian)
4. Antropova L. V. *Formy nakhozheniia elementov v oreolakh rasseianiia rudnykh mestorozhdenii* [*Forms of elements in the dispersion halos of ore deposits*]. Leningrad, Nedra Publ., 1975. 144 p. (In Russian)
5. Skrepinsky A. B. [Experience of applying the method of PME in the prospecting for gold deposits in Southeast Yakutia]. *Metody razvedochnoi geofiziki* [*Methods of exploration geophysics*]. Leningrad, 1989, pp. 91–99. (In Russian)
6. Veshev S. A., Voroshilov N. A., Alekseev S. G. Geoelektrokhimicheskie tekhnologii prognoza i poiskov mestorozhdenii tverdykh poleznykh iskopaemykh i uglevodorodov [Geochemical technologies of forecasting and prospecting of mineral and hydrocarbons deposits]. *Razvedka i okhrana neдр* [*Exploration and resources protection*], 2003, no. 4, pp. 38–43. (In Russian)
7. Alekseev S. G., Voroshilov N. A., Veshev S. A., Shtokalenko M. B. Opyt ispol'zovaniia nalozhennykh oreolov rasseianiia pri prognoze i poiskakh mestorozhdenii na zakrytykh territoriiakh [Experience in the use of superimposed dispersion halos at the forecast and prospecting on covered areas]. *Razvedka i okhrana neдр* [*Exploration and resources protection*], 2008, no. 4–5, pp. 93–99. (In Russian)
8. Ryss J. S., Goldberg I. S., Alekseev S. G., Dukhanin A. S. Struinaia migratsiia veshchestva v obrazovanii vtorychnykh oreolov rasseianiia [The inkjet migration of substances in the formation of secondary dispersion halos]. *DAN SSSR* [*USSR Academy of Sciences report*], 1987, vol. 297, no. 4, pp. 956–958. (In Russian)

9. Varshal G.M., Velykhanova T.M., Baranova N.N. Vzaimodeistvie zolota s gumusovymi veshchestvami prirodnykh vod, pochv i porod (geokhimicheskii i analiticheskii aspekt) [Interaction of gold with gumus materials of natural waters, soils and rocks (geochemical and analytical aspect)]. *Geokhimiia* [*Geochemistry*], 1990, no. 3, pp. 316–327. (In Russian)
10. Bowell R.W. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana. Implications for the supergene behaviour of gold. *Mineralogical Magazine*, 1992, vol. 56, no. 385, pp. 545–560.
11. Gray D.J., Lintern M.J., Longman G.D. *Chemistry of gold-humic interaction CSIRO Division of Exploration Geoscience Report 128R*, 1990. Second impression, 1998. 32 p.
12. Makarova Y.V. *Vtorichnye litokhimicheskie oreoly i potoki rasseianiia na poluzakrytykh i zakrytykh territoriiakh i ikh ispol'zovanie pri poiskakh rudnykh mestorozhdenii (na primere uchastkov Karelo-Kol'skogo regiona i Dal'nego Vostoka)*. Avtoreferat kand. dis. [Secondary dispersion halos and dispersion trains at covered areas and their using in ore prospecting (Karelo-Kola and Far East regions)]. Thesis of PhD]. St. Petersburg, 2008. 20 p. (In Russian)
13. Kabata-Pendias A. *Trace elements in soil and plants*. Fourth edition. CRC Press, 2011. 505 p.
14. Wang-Wang Tang, Guang-Ming Zeng, Ji-Lai Gong, Jie Liang, Piao Xu, Chang Zhang, Bin-Bin Huang. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 2014, pp. 1014–1027.
15. Sergeev A. V., Korshunova V. A., Semenova V. V., Charykova M. V. Formy nakhozhdeniia As i Au vo vtorichnykh oreolakh rasseianiia zolotogo rudoproiavleniia Piilola v vostochnoi Finliandii [Forms of As and Au in secondary dispersion halos of gold deposit Piilola in Eastern Finland]. *ZRMO*, 2015, no. 6, pp. 61–74. (In Russian)
16. Sivaev V.V., Goroshko A.F. *Geologicheskoe stroenie i poleznye iskopaemye Ulialegskogo massiva granitov rapakivi i ego obramleniia: Otchet o rezul'tatakh gruppovoi geologicheskoi s'emki masshtaba 1:50 000 i srednemashtabnogo geologicheskogo kartirovaniia, provedennykh Vedlozerskoi partiei v 1983–1988 gg. v Iuzhnoi Karelii: Fondy TGF. Inv. N 228-1* [*Geology and mineral resources of granite structure Ylalegskya and its framing*. Report about 1:50000 geological survey and medium scale mapping done by Vedlozerskya group in South Karelia, 1983–1988. Fonds of TGF. N 228-1]. Petrozavodsk, 1988. (In Russian)
17. Kyleshevich L. V., Tytyk V.M. Metamorfogenno-metasomaticheskie preobrazovaniia i Au-S-As mineralizatsiia na mestorozhdenii Noveye Peski [Metamorphogenic and metasomatic changes and Au-S-As mineralization at Noveye Peski deposit]. *Geologiia i poleznye iskopaemye Karelii* [*Geology and mineral resources of Karelia*], 2014, no. 17, pp. 59–73. (In Russian)
18. Novitsky M.V., Donskikh I.N., Chernov D.V., Nazarova A.V., Melnikov S.P., Baeva N.N., Lavryshev A.V. *Laboratorno-prakticheskie raboty po pochvovedeniui: uchebnoe posobie* [*Laboratory research in pedology: training manual*]. St. Petersburg, 2009. 319 p. (In Russian)
19. Garkusha I.F. *Pochvovedenie s osnovami geologii* [*Pedology with the basics of geology*]. Moscow, Leningrad, Agricultural publishing. 1963. 265 p. (In Russian)
20. *Vremennnye metodicheskie ukazaniia po provedeniui geokhimicheskikh poiskov na zakrytykh i poluzakrytykh territoriiakh* (Rosnedra, VSEGEI, IMGRE, GMK “Noril'skii nikel”) [*Temporary methodological instructions in geochemical survey at covered areas* (Rosnedra, VSEGEI, IMGRE, “Norilsk nickel”). St. Petersburg, VSEGEI, 2005. 98 p. (In Russian)
21. Sverjensky D. A. Physical surface-complexation models for sorption at the mineral-water interface. *Nature*, 1993, vol. 364, pp. 776–780.
22. Bethke C.M. *Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling*. Cambridge University press, 2008. 543 p.
23. Wood S.A. The role of humic substance in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Rev.*, 1996, vol. 11, pp. 1–31.
24. Nordstrom D.K., Campbell K.M. Modeling Low-Temperature Geochemical Processes. *Treatise on Geochemistry*. Vol. 7. Environmental Geochemistry. Ed. by J.I. Drever. Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2014, pp. 27–68.
25. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace Elements in River Waters. Ed. by J.I. Drever. *Treatise on Geochemistry. Environmental Geochemistry*. Vol. 7. Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2014, pp. 195–235.
26. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1982, vol. 11, suppl. 2. 390 p.
27. Zhang X., Spry P.G. Calculated Stability of Aqueous Tellurium Species, Calaverite, and Hessite at Elevated Temperatures. *Economic Geology*, 1994, vol. 89, pp. 1152–1166.
28. Lydin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv* [*Constants of inorganic matter*]. Moscow, Drofa Publ., 2006. 685 p. (In Russian)

29. Charykova M. V., Krivovichev V. G., Depmayer V. Termodinamika arsenatov, selenitov i sul'fatov v zone okisleniia sulfidnykh rud. I. Termodinamicheskie konstanty pri standartnykh usloviakh [Thermodynamics of arsenates, selenite and sulfate in the oxidation zone of sulfide ores. I. Thermodynamic constants at normal conditions]. *ZRMO*, 2009, vol. 138, no. 6, pp. 105–117. (In Russian).
30. Shvartsev S. L. *Gidrogeokhimiia zony gipergeneza [Hydrogeochemistry in supergene zone]*. Moscow, Nedra Publ., 1998. 366 p. (In Russian)
31. Borodylina G. S. *Ekologo-geokhimicheskie osobennosti podzemnykh vod Karelii*. Dis. kand. geol.-min. nauk [Ecological and geochemical characteristics of ground water in Karelia. Diss. PhD of geol.-min. sciences]. Petrozavodsk, 2003. 225 p. (In Russian)
32. Vlassopoulos D., Wood S. A., Mucci A. Gold speciation in natural waters. II. The importance of organic complexing — Experiments with some simple model ligands. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, vol. 54, pp. 1575–1586.
33. Ran Y., Fu J., Rate A. W., Gilkes R. J. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid. *Geochim. Chem. Geol.*, 2002, vol. 185, pp. 33–49.
34. Perdue E. M., Reuter J. H., Parrish R. S. A statistical model of proton binding by humus. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 1257–1263.
35. Susetyo W., Dobbs J. C., Carreha L. A., Azarraga L. V., Grimm D. M. Development of a Statistical Model for Metal-Humic Interactions. *Anal. Chem.*, 1990, vol. 62, pp. 1215–1221.
36. Huber C., Filella M., Town R. M. Computer modelling of trace metal ion speciation: practical implementation of a linear continuous function for complexation by natural organic matter. *Computers & Geosciences*, 2002, vol. 28, pp. 587–596.
37. Tipping E., Hurley M. A. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, vol. 56, pp. 3627–3641.
38. Grzyb K. R. NOAEM (natural organic anion equilibrium model): A data analysis algorithm for estimating functional properties of dissolved organic matter in aqueous environments: Part I. Ionic component speciation and metal association. *Org. Geochem.*, 1995, vol. 23, pp. 379–390.
39. Xue H., Sigg L. Comparison of the Complexation of Cu and Cd by Humic or Fulvic Acids and by Ligands Observed in Lake Waters. *Aquatic Geochemistry*, 1999, vol. 5, pp. 313–335.
40. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V. Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. Ecotoxicology and Environmental Safety. *Environmental Research*, Section B, 2000, vol. 47, pp. 195–200.
41. Kyimova N. G., Pavlova L. M., Sorokin A. P., Noskova L. P., Sergeeva A. G. Eksperimental'noe modelirovanie protsessov kontsentrirvaniia zolota v torfakh [Experimental modelling of gold concentration processes in peat]. *Lithosphere*, 2011, no. 4, pp. 131–136. (In Russian)
42. *Spravochnik khimika [Chemists handbook]*. Vol. 3. Ed. by B. P. Nikolsky. Moscow, Leningrad, Chemistry Publ., 1965. 1005 p. (In Russian)

**For citation:** Korshunova V. A., Sergeev A. V., Charykova M. V. Mobile forms of gold and pathfinder elements in secondary dispersion halo of Novye Pesky gold ore occurrence (South Karelia). *Vestnik SPbSU. Earth Sciences*, 2017, vol. 62, issue 1, pp. 45–62. DOI: 10.21638/11701/spbu07.2017.104.

Статья поступила в редакцию 1 ноября 2016 г.  
Статья рекомендована в печать 1 марта 2017 г.

#### Контактная информация

Коршунова Вера Александровна — аспирант; v.korshunova@spbu.ru

Сергеев Александр Викторович — кандидат геолого-минералогических наук, доцент

Чарыкова Марина Валентиновна — доктор геолого-минералогических наук, профессор;  
m.charykova@spbu.ru

Korshunova Vera A. — Postgraduate; v.korshunova@spbu.ru

Sergeev Aleksandr V. — PhD, Associate Professor

Charykova Marina V. — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences; m.charykova@spbu.ru