

Металлоорганические формы золота и элементов-спутников в подзолистых почвах на территории золотого месторождения Новые Пески (Южная Карелия)*

В. А. Коршунова, М. В. Чарыкова

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

Для цитирования: Коршунова В. А., Чарыкова М. В. Металлоорганические формы золота и элементов-спутников в подзолистых почвах на территории золотого месторождения Новые Пески (Южная Карелия) // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. 2018. Т. 63. Вып. 1. С. 22–35. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2018.102>

Важнейшей составляющей процессов миграции и соосаждения золота в зоне гипергенеза является его взаимодействие с природными органическими веществами, в том числе с наиболее распространенными природными лигандами — гуминовыми и фульвокислотами. Проведенные исследования элементоорганических форм золота и элементов, наиболее часто сопутствующих золотому оруденению (As, Cu, Ag, Ni, Zn, Pb, Te, Bi, Se, Mo, Sb), позволили выявить группы элементов, накапливающихся преимущественно в формах, связанных с теми или иными органическими кислотами, а также установить горизонты, наиболее обогащенные этими элементами в данных формах. Так золото и никель образуют комплексы с гуминовыми и фульвокислотами; цинк, серебро и сурьма — преимущественно с гуминовыми кислотами, а мышьяк и медь — с фульвокислотами. Подробно рассмотрено распределение различных вторично закрепленных форм золота в почвенных профилях, а также его водорастворимой формы. Это позволило проследить особенности изменения форм элемента в зависимости от почвенного горизонта и положения точки опробования относительно рудной зоны.

Ключевые слова: золото, элементы-спутники, гуминовые и фульвокислоты, подзолистые почвы.

Введение

Несмотря на достаточное число исследований, посвященных геохимии золота и сопутствующих ему элементов в зоне гипергенеза (например, Варшал и др., 1990; Bowel, 1992; Gray et al., 1990; Макарова, 2008; Kabata-Pendias, 2011; Wang-Wang et al., 2014), по-прежнему остается открытым вопрос об их совместной миграции и концентрировании в рыхлых отложениях при разрушении коренных пород. В предыдущей статье (Коршунова и др., 2017) мы рассматривали эту проблему на примере форм нахождения Au, As, Cu, Ni, Ag, Bi, Zn, Pb, Te, Se, Mo, Sb в профиле подзоли-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00866).

стых почв, развитых на территории месторождения Новые Пески. Как показали результаты проведенного исследования, форма элемента, связанная с гумусовым веществом, преобладает или по крайней мере весьма существенна для золота и большинства его элементов-спутников.

Целью настоящей работы является более детальное рассмотрение этой формы золота и остальных перечисленных элементов, а именно: выделение форм, связанных отдельно с гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК).

В многочисленных работах, посвященных миграции золота в зоне гипергеза, подчеркивалась чрезвычайно важная и разнообразная роль, которая в этих условиях принадлежит органическим соединениям гумусовой природы — взаимодействию с ними может способствовать переносу, а также концентрированию золота и других химических элементов (Варшал и др., 1990; Куимова и Павлова, 2011; Wang-Wang et al., 2014). Опубликованы результаты, из которых следует, что водорастворимое органическое вещество взаимодействует с золотом (Varshal et al., 1984; Baker, 1973; Boyle et al., 1975; Baker, 1978), осаждает его (Fetzer, 1934; Fetzer, 1946) или может формировать с ним стабильные коллоиды (Ong and Swanson, 1969; Fedoseyeva et al., 1986). Функциональные группы гумусовых кислот обуславливают многообразие органо-минеральных соединений. В гуминовых веществах установлено наличие положительно и отрицательно заряженных функциональных групп. Среди положительно заряженных: пептидные ($-\text{CO}-\text{NH}-$), азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$), амины ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $>\text{N}-$), амиды ($-\text{CO}-\text{NH}_2$), имины ($>\text{C}=\text{NH}$); среди отрицательно заряженных: спиртовые, фенольные и гидроксихинонные гидроксилы ($-\text{OH}$), альдегидные, кетонные и хинонные карбонилы ($>\text{C}=\text{O}$), карбоксилы ($-\text{COOH}$), метоксилы ($-\text{O}-\text{CH}_3$) и некоторые другие (Орлов и др., 2005). При сорбции гуминовыми веществами ионов металлов (Александрова, 1980) они могут входить и в анионную, и в катионную часть гумусовых кислот. В случае если металл входит в анионную часть, образуются хелатные органо-минеральные комплексы, устойчивость которых очень высока. Когда ион металла обменивается на ион водорода внешних функциональных групп, образуются менее устойчивые комплексные соединения, в которых ионы металла находятся в обменно-поглощенном состоянии (Добровольский, 1998).

В работе (Кононова, 1963) показано, что, взаимодействуя с минералами, ГК и ФК способны извлекать из них алюминий, железо, марганец, медь и другие элементы и образовывать с ними подвижные соединения; при этом минералы разрушаются. В работе (Baker, 1973) исследовалось воздействие гуминовых веществ на серебро и золото: грубые опилки этих металлов (400 мг серебра и 20 мг золота) были помещены в раствор гуминовых веществ концентрацией 5 мг/мл и за 6 недель взаимодействия с последними перешли в растворимое состояние. Ранее Ф. В. Фрейс, как указано в работе (Попов, 2004), также исследовал возможность образования водорастворимых соединений гумусовых кислот с распыленным металлическим золотом: в 4%-ном водном растворе гумусовых кислот за 24 ч растворялось приблизительно 3% содержащегося золота, а за 200 ч — примерно 19%.

Объект и методы исследования

Исследовались органические формы элементов в подзолистых почвах, развивающихся на маломощных выветренных покровно-ледниковых отложениях, которые перекрывают месторождение Новые Пески. Это месторождение расположено в Южной Карелии, в пределах Улялегской архейской зеленокаменной структуры Хаутавааро-Ведлозерской площади. Вмещающие оруденение породы представлены амфиболитами по базальтам и габброидам, сланцами по туфогенно-осадочным породам среднего состава шотозерской толщи (AR_{2st}). Они прорваны жилами архейских гранитов и пегматитов, относимых к виртаойскому комплексу (AR_{2v}). На западном берегу оз. Шотозеро архейские породы прорываются Улялегским массивом гранитов-рапакиви рифейского возраста (примерно 1,5 млрд лет) (Кулешевич и Тытык, 2014), расположенным на удалении примерно 2–3 км от месторождения (рис. 1).

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. Руды Au—S—As неоднородные, среднезернистые, вкрапленно-полосчатые, прожилковые либо гнездово-вкрапленные. Минеральная ассоциация вкрапленно-прожилковых золото-сульфоарсенидных руд включает в себя арсенопирит (5–25 %), леллингит (1–3 %), пирит (5–10 %), пирротин (1–3 %), халькопирит (до 1–3 %), сфалерит (до 1 %), глаукоdot (0,5 %), галенит (менее 0,3 %), шеелит, золото, единичные выделения висмута и мальдонита Au_2Bi (Кулешевич и Тытык, 2014).

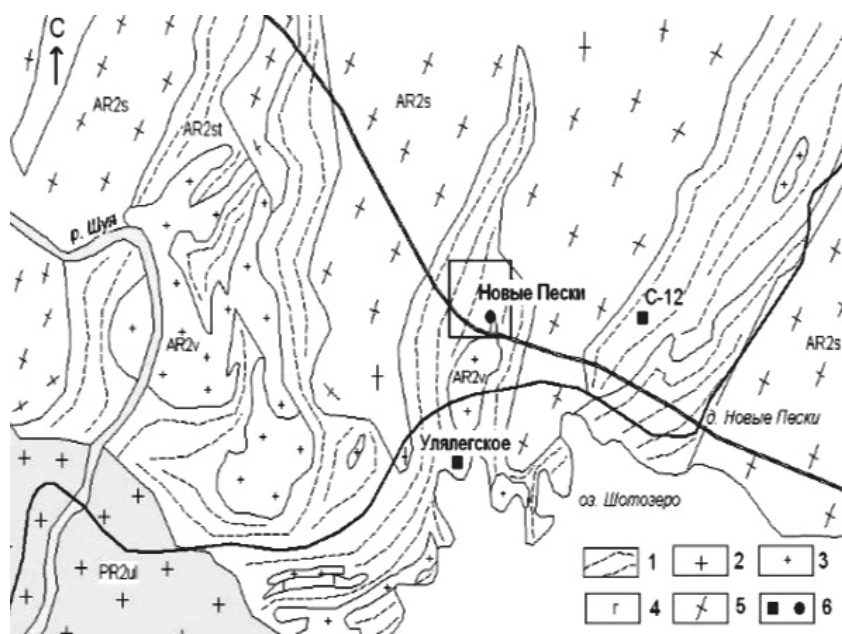


Рис. 1. Геологическое строение Улялегской структуры (Кулешевич и Тытык, 2014):

1 — зеленокаменные толщи (AR_{2st} — шотозерская свита); 2 — граниты рапакиви (R); 3 — архейские граниты и пегматиты (AR_{2v}); 4 — габбро; 5 — гранито-гнейсы; 6 — рудопроявления: ■ — колчеданное, ● — золоторудное

Для рассматриваемого района характерно господство супесчаных и песчаных языковатых гумусово-железистых подзолов на моренных супесях и флювио-гляциальных песках в сочетании с торфяно-болотными почвами со сфагновым торфом. Почвообразующими породами здесь служат преимущественно моренная супесь и реже слабовалунные или озерные безвалунные пески, встречающиеся отдельными небольшими массивами (Барановская и Перевозчикова, 1958). В соответствии с национальным атласом почв Российской Федерации, для территории месторождения Новые Пески характерно развитие иллювиально-железистых подзолов, которые имеют следующую схему строения генетических горизонтов: $A_0 - A_0/A_1 - A_2 - A_2/B_1 - B (B_1, B_2) - B/C - C$.

Здесь:

- $A_0(O)$ — лесная подстилка, бывает оторфованная $A_{0т}$, мощность от 2 до 10 см;
- A_0A_1 — прототип гумусово-аккумулятивного горизонта мощностью 3–9 см. В подзолистых почвах гумусово-аккумулятивный горизонт не образуется (Яшин и Кашанский, 2015);
- A_2 — элювиальный (подзолистый) горизонт, имеющий белесый с сероватым и палевый оттенки вследствие выноса железа и марганца и накопления остаточного кремнезема, обедненный элементами питания, полуторными оксидами и глинистыми частицами;
- A_2/B_1 — элювиально-иллювиальный — горизонт подзолистых «языков»;
- B — горизонт вмывания, или иллювиальный горизонт, красновато-бурый, обогащенный глинистыми частицами, полуторными оксидами железа и алюминия и рядом других соединений, самый плотный в профиле. Образуется в результате того, что в нем закрепляется часть веществ, вынесенных из лесной подстилки и подзолистого горизонта. Вследствие текстурной дифференциации почвенной массы подразделяется на горизонты B_1 и B_2 ;
- B/C — переходный к почвообразующей породе горизонт, менее плотный, чем предыдущий;
- C — почвообразующая порода.

Низкая сорбционная емкость почвенного поглощающего комплекса (ППК) в подзолистом горизонте A_2 приводит к его обеднению элементами вторичных ореолов рассеяния. Иллювиальный горизонт B_1 по сравнению с горизонтом A_2 более информативен для анализа вторично закрепленных форм химических элементов, так как характеризуется присутствием заметных количеств органического вещества, гидроксидов железа, марганца и алюминия, а также глинистых минералов и, как следствие, имеет большую сорбционную емкость.

На территории месторождения Новые Пески по трем вертикальным разрезам, заложенным над рудной (профиль № 1) и околорудной зонами (профиль № 2), а также за их пределами (профиль № 3) проводилось опробование следующих горизонтов:

- A_2 (подзолистый, глубина отбора 0,2–0,3 м);
- B_1 (иллювиальный, глубина отбора 0,4–0,5 м);
- C (рыхлая почвообразующая порода, глубина отбора 0,1 м над коренными породами).

Фактический материал представлен девятью образцами рыхлого покрова, минеральный состав которых изучался методом рентгенофазового анализа при по-

мощи автоматического порошкового дифрактометра D2 PHASER (Bruker). Соотношение содержаний глинистых и неглинистых минералов определено путем полнопрофильного анализа по методу Ритвельда (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика минерального состава подзолистых почв

Горизонт	Содержание глинистых минералов, масс. %	Основная минеральная фаза
A ₂	4	Кварц, микроклин, альбит, роговая обманка, мусковит, кальцит, доломит
B ₁	7	Кварц, альбит, микроклин, роговая обманка, биотит, хлорит
C	12	Кварц, альбит, роговая обманка, мусковит, микроклин, тальк, хлорит

Для выявления особенностей миграции золота и элементов-спутников, связанных с органическим веществом, из образцов рыхлого покрова были приготовлены вытяжки ГК и ФК, в которых затем определялось содержание всех исследуемых элементов.

Общее содержание в почве ГК и ФК, выделяемых по той или иной схеме экстракции, и часть гумуса, оставшуюся в почве в виде нерастворимого (негидролизующего) остатка, называют групповым составом гумуса. В качестве экстрагентов используют разбавленные растворы едких и углекислых щелочей, пирофосфата натрия. Все вещества, растворимые в щелочных растворах и осаждаемые из них кислотой, называют группой ГК; неосаждаемую часть органических веществ, остающуюся в кислом фильтрате, условно относят к группе ФК (Чуков, 2001).

В настоящей работе гумусовые кислоты выделялись пирофосфатным экстраксом методом Кононовой и Бельчиковой (Кононова и Бельчикова, 1961) в модификации В. В. Пономаревой и Т. А. Плотниковой. Количество углерода ГК и ФК, а также общее содержание углерода органических веществ ($C_{орг}$) определялось по методу И. В. Тюрина в модификации В. Н. Симакова (Новицкий и др., 2009). Активная кислотность (рН) водной вытяжки измерялась согласно методике Н. И. Алямовского (Гаркуша, 1963) (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика гумуса и рН подзолистых почв участка Новые Пески

Номер профиля	Горизонт	рН	Углерод, масс. %		Общее содержание $C_{орг}$ масс. %
			в составе ГК	в составе ФК	
1	A ₂	4,9	0,41	1,07	1,48
	B ₁	6,0	0,25	1,13	1,38
	C	6,4	0,15	0,39	0,54
2	A ₂	4,9	0,15	0,29	0,44
	B ₁	6,0	0,16	1,09	1,25
	C	5,2	0,10	0,00	0,10
3	A ₂	5,4	0,25	0,25	0,49
	B ₁	5,7	0,16	0,67	0,84
	C	5,5	0,10	0,05	0,15

Таблица 3. Концентрации химических элементов в вытяжках ГК и ФК, г/т

Горизонт	Au		Ni		Se		Sb		Ag		Zn	
	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК
Почвенный профиль № 1												
A ₂	0,00030	0,00040	0,412	0,313	0,028	<0,006	0,0060	<0,0001	0,1020	<0,0005	0,63	<0,04
B ₁	0,00550	0,00120	0,187	0,108	0,014	0,028	0,1130	0,0280	0,0100	<0,0005	0,67	<0,04
C	0,00005	0,00080	<0,001	<0,001	0,075	0,039	<0,0001	<0,0001	0,0980	<0,0005	0,51	<0,04
Почвенный профиль № 2												
A ₂	0,00260	0,00010	0,009	0,434	<0,006	0,056	0,0002	<0,0001	0,0020	<0,0005	0,25	<0,04
B ₁	0,00080	<0,00001	0,072	0,302	<0,006	0,167	0,0030	<0,0001	<0,0005	<0,0005	0,05	<0,04
C	<0,00001	0,00070	<0,001	0,225	<0,006	0,056	<0,0001	<0,0001	0,0600	<0,0005	0,48	0,77
Почвенный профиль № 3												
A ₂	0,00090	0,0002	0,492	0,165	<0,006	<0,006	0,0640	0,156	0,1120	<0,0005	1,02	<0,04
B ₁	<0,00001	0,0022	0,258	0,165	0,014	<0,006	0,0150	<0,0001	0,0140	<0,0005	0,16	<0,04
C	0,00090	<0,00001	0,191	<0,001	<0,006	<0,006	0,0300	<0,0001	<0,0005	<0,0005	0,27	<0,04
Почвенный профиль № 1												
Почвенный профиль № 2												
Почвенный профиль № 3												
Почвенный профиль № 1												
A ₂	0,075	0,396	<0,006	0,622	<0,003	<0,003	<0,0003	<0,0003	0,020	0,170	0,0030	<0,0003
B ₁	<0,003	1,307	<0,006	8,578	<0,003	0,013	0,0280	<0,0003	0,018	<0,001	<0,0005	<0,0003
C	0,084	4,626	<0,006	38,942	<0,003	0,033	<0,0003	0,0490	<0,001	<0,001	<0,0005	<0,0003
Почвенный профиль № 2												
A ₂	0,003	0,339	<0,006	0,277	0,502	<0,003	<0,0003	<0,0003	<0,001	1,521	0,004	<0,0003
B ₁	0,018	0,761	<0,006	0,462	<0,003	0,022	<0,0003	<0,0003	0,015	<0,001	0,001	<0,0003
C	0,075	5,720	<0,006	0,474	<0,003	0,005	<0,0003	0,0130	<0,001	0,108	0,003	<0,0003
Почвенный профиль № 3												
A ₂	<0,003	0,223	<0,006	0,141	<0,003	0,018	0,0080	<0,0003	0,022	<0,001	<0,0005	<0,0003
B ₁	<0,003	2,659	<0,006	1,275	<0,003	0,023	<0,0003	<0,0003	0,020	2,732	<0,0005	0,0003
C	<0,003	0,675	<0,006	0,183	<0,003	0,007	<0,0003	<0,0003	<0,001	0,170	<0,0005	0,0007

Химический анализ вытяжек ГК и ФК выполнялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (прибор ELAN 6100 DRC) на содержания Au, As, Cu, Ni, Zn, Pb, Sb, Se, Ag, Te, Bi, Mo; результаты анализа приведены в табл. 3.

Обсуждение результатов

Полученные данные о групповом составе гумуса почв участка Новые Пески позволяют отнести тип гумуса этих почв к фульватному, за исключением некоторых образцов, в которых было установлено преобладание ГК над ФК (см. табл. 2, рис. 2).

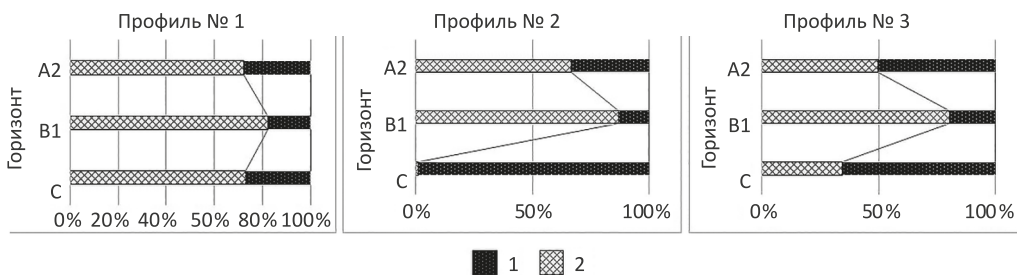


Рис. 2. Доли углерода ГК (1) и ФК (2) в общем содержании $C_{орг}$ в горизонтах подзолистых почв на участке Новые Пески, масс. %

ГК и ФК в исследуемых профилях рыхлого покрова имеют схожее распределение только в профиле № 2, где увеличение $C_{орг}$ этих кислот установлено для горизонта B_1 . В разрезах № 1 и 3 ФК также накапливаются в горизонте B_1 , в отличие от ГК, количество которых уменьшается сверху вниз по профилю (см. табл. 2).

В рыхлом покрове исследуемого участка золото образует комплексы и с ГК, и с ФК, при этом отсутствует одинаковая для всех профилей тенденция распределения этого элемента. В профилях № 1 и 2 золото образует комплексы преимущественно с ГК в горизонте B_1 , а с ФК — в горизонте С, в профиле № 3 — наоборот.

Сравнивая данные, приведенные на рис. 3, с данными о долях ГК и ФК, приведенных на рис. 2, можно отметить противоположность тенденций распределения золота, связанного с ФК и ГК, с тенденцией распределения самих ГК и ФК в профилях № 1 и 2. В них этот элемент накапливается преимущественно в форме, связанной с ГК, несмотря на то что доля ГК в составе гумуса меньше, чем доля ФК.

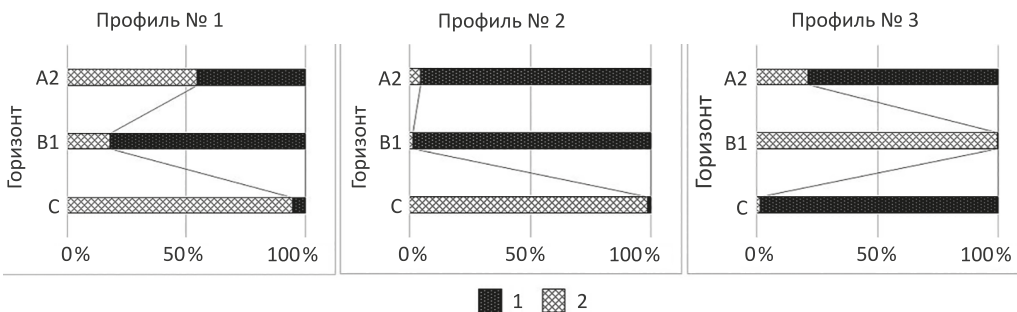


Рис. 3. Распределение золота в вытяжках ГК (1) и ФК (2) по почвенным горизонтам, масс. %

Для профиля № 3, заложенного за пределами зоны сульфидной минерализации, эта тенденция накопления золота с ГК и ФК коррелирует с накоплением самих этих кислот в профиле. Наибольшее содержание золота в проанализированных вытяжках ГК установлено для горизонта В₁ над рудной зоной, а в вытяжках ФК — для этого же горизонта, но за пределами рудной зоны.

Никель — еще один элемент, образующий металлоорганические комплексы и с ГК, и с ФК. При этом его комплексы с ГК характерны для профилей, расположенных над рудной зоной и за ее пределами, а комплексы с ФК — для профиля, находящегося над околорудной зоной. В отличие от золота, для никеля характерно накопление соединений с ГК и с ФК в верхних почвенных горизонтах.

Серебро, сурьма и цинк образуют комплексы с ГК и практически не имеют таковых с ФК. При этом цинк и серебро в меньшей степени накапливаются в горизонте В₁, в то время как для сурьмы в данном горизонте установлены наибольшие содержания.

Элементоорганические комплексы мышьяка, селена, меди и молибдена образуются преимущественно с ФК. Наибольшие содержания меди установлены в вытяжках ФК для следующих горизонтов:

- в горизонте С для разрезов, заложенных над рудной и околорудной зонами;
- в горизонте В₁ над безрудной зоной.

Распределение мышьяка аналогично распределению меди, а распределение молибдена — распределению селена в разрезах над рудной и околорудной зонами.

Содержания свинца, висмута и теллура были установлены только в нескольких образцах ГК и ФК, но при этом наибольшие концентрации свинца и теллура характерны для вытяжек ФК, а висмута — для ГК.

Рассматривая в предыдущей работе (Коршунова и др., 2017) формы нахождения элементов в профилях подзолистых почв, мы выявили наличие золота не только в органической, но также и в водорастворимой форме, и, в меньшей степени, в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Поскольку, как уже было отмечено, результатами взаимодействия золота с гумусовыми кислотами могут стать процессы его сорбции или растворения, сравним теперь полученные данные о золоте в формах, связанных с ГК и ФК, с его распределением в водорастворимой и вторично закрепленных формах.

В присутствии ФК резко возрастает миграционная способность золота, поэтому, основываясь на данном факте, будем рассматривать его водорастворимые формы как связанные с ФК. Водорастворимые формы золота наиболее характерны для горизонта А₂ во всех рассматриваемых профилях, в горизонте С — только над рудной зоной и в горизонте В₁ — над безрудной зоной (рис. 4). Такое распределение этих форм металла не совпадает с распределением самих ФК в почвенных профилях (рис. 2), но в некоторых случаях схоже с распределением долей золота в ФК, приведенным на рис. 3. Возможно, это несоответствие связано с особенностями взаимодействия ФК с содержащимися в почвах полуторными оксидами (Fe₂O₃, Al₂O₃). В зависимости от условий среды ФК образуют с такими оксидами соединения, которые находятся в растворе или выпадают в осадок.

Чем больше ФК приходится на единицу полуторных оксидов и чем больше разбавлен раствор, тем больше подвижность соединений. Такие условия наблюдаются в эллювиальном горизонте А₂ подзолистых почв.

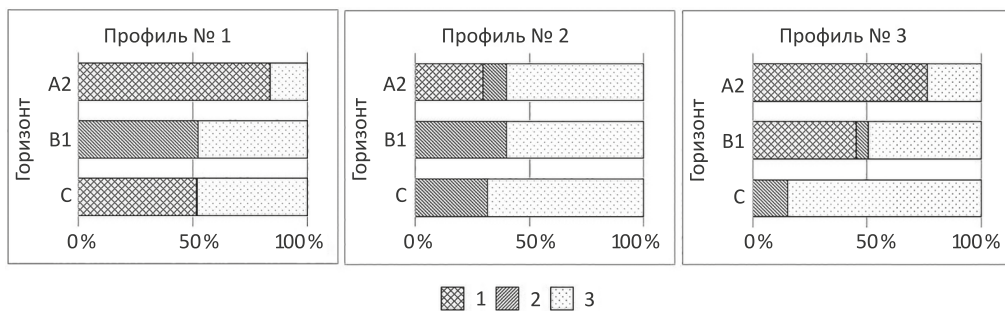


Рис. 4. Доля подвижных форм золота в почвенных профилях, масс. %: 1 — водорастворимая; 2 — форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 3 — остальные формы

В растворах при значительном преобладании соединений железа и алюминия и при росте их концентрации наблюдается осаждение компонентов. Это характерно для иллювиальных горизонтов (Вальков и др., 2004). Таким положением вполне объясняется наличие золота в водорастворимой форме в горизонте А₂ во всех профилях и его отсутствие в этой форме в горизонте В₁ профилей № 1 и 2. При этом в иллювиальном горизонте возрастает доля золота, связанного с оксидами и гидроксидами железа и марганца (рис. 4). Также в горизонте В₁ профилей № 1 и 2 доля золота, связанного с ФК, достаточно мала, но она становится значительной в профиле № 3 (рис. 3), где мы наблюдаем наличие золота в водорастворимой форме (рис. 4).

Проследивая изменения содержания золота в горизонте В₁ в формах, связанных с ГК и оксидами и гидроксидами железа и марганца от профиля № 1 к профилю № 3, можно заметить уменьшение содержания элемента в этих формах, т. е. над рудной и околорудной зоной в почвенном горизонте В₁ основными вторично закрепленными формами золота становятся формы, связанные с ГК и оксидами и гидроксидами железа и марганца, а над безрудной зоной начинает преобладать форма, связанная с ФК.

Сравним данные о вторично закрепленных формах мышьяка (как основного спутника золота на месторождении Новые Пески), с результатами исследования его элементорганических форм в почвах. На рис. 5 приведены данные о распределении мышьяка в формах, связанных с ФК и с оксидами, а также с гидроксидами железа и марганца в зависимости от рН почв. Видно, что накопление этих форм мышьяка в профилях № 1 и 3 зависит от изменения рН среды, а в профиле № 2 эта зависимость выражена нечетко. В работе (Водяницкий, 2010) отмечено, что адсорбция арсената на поверхности гетита снижается при участии ГК и ФК, при этом степень конкуренции органических лигандов с гетитом зависит от рН. Судя по результатам, приведенным на рис. 5, мышьяк накапливается в рассматриваемых профилях в обеих формах в горизонте с наименее кислой реакцией. В большинстве случаев концентрация мышьяка в форме, связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn выше, чем в форме, связанной с ФК, за исключением образца с горизонта В₁ в профиле № 1. В этом образце были установлены наибольшие содержания углерода ФК относительно остальных образцов почв. Вероятно, что форма мышьяка, связанная с ФК, в этом образце также может иметь

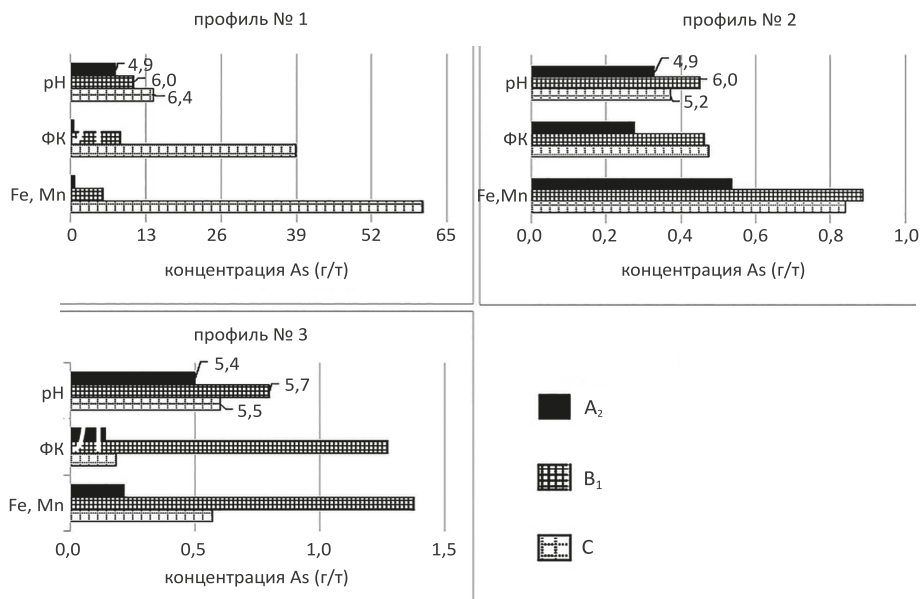


Рис. 5. Сравнение распределения As в формах, связанных с ФК, и с оксидами и гидроксидами железа и марганца, с изменением pH горизонтов подзолистых почв

завышенное содержание, поскольку, возможно, включает в себя специфически сорбированную форму (Коршунова и др., 2017).

Заключение

Исследование распределения золота и сопутствующих элементов совместно с ГК и ФК в профилях подзолистых почв позволило выявить основные для этих элементов элементоорганические формы. Золото образует комплексы и с ГК, и с ФК, при этом взаимодействие элемента с гумусовыми кислотами имеет общие черты не во всех рассматриваемых почвенных профилях. Также для золота была выявлена зависимость между нахождением этого элемента в водорастворимой форме и в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Вероятно, это обусловлено процессами конкуренции химических элементов и ФК за сорбцию на гидроксидах железа, а также железа(III) и других элементов — за сорбцию органическими кислотами. Например, в работах (Tipping et al., 2002; Водяницкий, 2010) авторы отмечают наличие конкуренции железа(III) и тяжелых металлов за сорбцию органическими кислотами; кроме того, при включении железа в состав гумуса снижается способность последнего сорбировать тяжелые металлы (Водяницкий, 2010). Эти данные, а также полученные в наших исследованиях особенности взаимоотношения органических форм элементов и форм, связанных с оксидами и гидроксидами железа, требуют дальнейшего комплексного изучения влияния оксидов и гидроксидов железа, а также гумусовых кислот на миграцию и концентрирование элементов в почвах.

Рассмотрение геохимических особенностей поведения золота и его основного спутника — мышьяка, в рыхлом покрове на месторождении Новые Пески не вы-

явило сходства в распределении форм нахождения этих элементов по профилям подзолистых почв, хотя оба они находятся преимущественно в формах, связанных с гумусовым органическим веществом и оксидами и гидроксидами железа и марганца (Коршунова и др., 2017). Такое различие, очевидно, обусловлено образованием соединений с различными группами гумусовых кислот: для золота это ФК и ГК, для мышьяка — только ФК, причем при образовании комплексов ФК с золотом эта группа гумусовых кислот способствует повышению миграционной способности данного элемента (наличие водорастворимой формы), в отличие от мышьяка. Что касается форм нахождения этих элементов, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца, то мы предполагаем, что для золота образование данной формы обусловлено конкуренцией между ФК и оксидами и гидроксидами железа, в то время как для мышьяка основным фактором, влияющим на образование этой формы, является рН среды.

Авторы благодарны профессору кафедры почвоведения и экологии почв СПбГУ С. Н. Чукову, а также рецензентам статьи за обсуждение результатов и высказанные замечания.

Литература

- Александрова, Л. Н., 1980. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Наука, Ленинград.
- Барановская, А. В., Перевозчикова, Е. М., 1958. Краткая характеристика условий почвообразования и природных районов южной Карелии, в: Барановская, А. В. (под ред.), Почвы южной Карелии и мероприятия по повышению их плодородия. Гос. изд-во Карельской АССР, Петрозаводск, с. 4-27.
- Вальков, В. Ф., Казеев, К. Ш., Колесников, С. И., 2004. Почвоведение, учебник. Март, Москва; Ростов-на-Дону.
- Варшал, Г. М., Велюханова, Т. К., Баранова, Н. Н., 1990. Взаимодействие золота с гумусовыми веществами природных вод, почв и пород (геохимический и аналитический аспект). Геохимия 3, 316-327.
- Водяницкий, Ю. Н., 2010. Соединения железа и их роль в охране почв. Изд-во Россельхозакадемии, Москва.
- Гаркуша, И. Ф., 1963. Почвоведение с основами геологии. Изд-во Сельскохозяйственной литературы, журналов и плакатов, Москва; Ленинград.
- Добровольский, В. В., 1998. Основы биогеохимии. Высшая школа, Москва.
- Кононова, М. М., 1963. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. Изд-во Академии Наук СССР, Москва.
- Кононова, М. М., Бельчикова, Н. П., 1961. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв. Почвоведение 10, 75-85.
- Коршунова, В. А., Сергеев, А. В., Чарыкова, М. В., 2017. Подвижные формы нахождения золота и элементов-спутников во вторичных ореолах рассеяния золотого рудопроявления Новые Пески (Южная Карелия). Вестник Санкт-Петербургского университета 62 (1), 45-62.
- Куимова, Н. Г., Павлова, Л. М., 2011. Экспериментальное моделирование процессов концентрирования золота в торфах. Литосфера 4, 131-136.
- Кулешевич, Л. В., Тытык, В. М., 2014. Метаморфогенно-метасоматические преобразования и Au-S-As минерализация месторождения Новые Пески (Южная Карелия). Геология и минеральные ресурсы Карелии 17, 59-73.
- Макарова, Ю. В., 2008. 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). URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01003460066> (дата обращения 14.03.2018).

- Новицкий, М. В., Донских, И. Н., Чернов, Д. В. и др., 2009. Лабораторно-практические занятия по почвоведению: учебное пособие. Проспект Науки, Санкт-Петербург.
- Орлов, Д. С., Садовникова, Л. К., Суханова, Н. И., 2005. Химия почв, Высшая школа. Москва.
- Попов, А. И., 2004. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. Изд-во С.-Петерб. ун-та, Санкт-Петербург.
- Чуков, С. Н., 2001. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия, Изд-во С.-Петерб. ун-та, Санкт-Петербург.
- Яшин, И. М., Кашанский А. Д., 2015. Ландшафтно-геохимическая диагностика и генезис почв Европейского Севера России, Изд-во РГАУ—МСХА, Москва.
- Baker, W. E., 1973. The role of humic acids from Tasmania podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37(2), 269–281.
- Baker, W. E., 1978. The role of humic acid in the transport of gold. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 645–649.
- Bowel, R. W., 1992. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana: Implications for the supergene behaviour of gold. *Mineralogical Magazine* 56(385), 545–560.
- Boyle, R. W., Alexander, W. M., Aslin, G. M., 1975. Some observations on the solubility of gold. *Geological Survey of Canada Paper*, 24–75.
- Fedoseyeva, V. I., Fedoseyev, N. F., Zvonareva, G. V., 1986. Interaction of some gold complexes with humic and fulvic acids. *Geochemistry International* 23(3), 106–110.
- Fetzer, W. G., 1934. Transportation of gold by organic solutions. *Economic Geology* 29, 599–604.
- Fetzer, W. G., 1946. Humic acids and true organic acids as solvents of minerals. *Economic Geology* 41, 47–56.
- Gray, D. J., Lintern, M. J., Longman, G. D., 1990. Chemistry of gold-humic interaction. CSIRO division of exploration geoscience report, Second impression.
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soil and plants (Fourth edition). CRC Press.
- Ong, H. L., Swanson, V. E., 1969. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold. *Colorado School of Mines Quarterly* 64, 395–425.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Brayon, S. E., Hamilton-Taylor, J., 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3211–3224.
- Varshal, G. M., Velykhanova, T. K., Baranova, N. N., 1984. The geochemical role of gold(III) fulvate complexes. *Geochemistry International* 21(3), 139–146.
- Wang-Wang, T., Guang-Ming, Z., Ji-Lai, G., Piao, X., Chang, Z., Bin-Bin, H., 2014. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 1014–1027.

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2017 г.
Статья рекомендована в печать 14 февраля 2018 г.

Контактная информация:

Коршунова Вера Александровна — v.korshunova@spbu.ru
Чарыкова Марина Валентиновна — m.charykova@spbu.ru

Gold and pathfinders metalloorganic forms in podzol soil at the area of Novye Peski gold deposit (South Karelia)

V. A. Korshunova, M. V. Charykova

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

For citation: Korshunova V. A., Charykova M. V. Gold and pathfinders metalloorganic forms in podzol soil at the area of Novye Peski gold deposit (South Karelia). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 2018, vol. 63, issue 1, pp. 22–35. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2018.102>

Gold and natural organic matter interaction, including the interaction with humic and fulvic acids, is the most important part in migration and precipitation of that chemical element in supergene zone. Research into elementorganic forms of gold and related elements, which are often associated with gold deposits (As, Cu, Ag, Ni, Zn, Pb, Te, Bi, Se, Mo, Sb), allowed us to learn the groups of elements bounding preferably to one or the other humus acids and the most enriched with that element's soil horizons. Complexation of gold and nickel are with both humic and fulvic acids; zinc, silver and antimony bound preferably to humic acids, arsenic and copper — with fluvic acids. More detailed research of different mobile forms of gold in soil profiles allowed us to identify the features of gold forms related with the type of soil horizon and location of soil profile in relation to the ore zone.

Keywords: gold, pathfinder elements, humic and fulvic acids, podzol soil.

References

- Aleksandrova, L. N., 1980. Organicheskoe veshchestvo pochvy i protsessy ego transformatsi [Soil organic substance and processes of its transformations]. Nauka, Leningrad. (In Russian)
- Baker, W. E., 1973. The role of humic acids from Tasmania podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37(2), 269-281.
- Baker, W. E., 1978. The role of humic acid in the transport of gold. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 645-649.
- Baranovskaia, A. V., Perevozchikova, E. M., 1958. Kratkaia kharakteristika uslovii pochvoobrazovaniia i prirodnykh raionov iuzhnoi Karelii [Characteristics of soil forming conditions and natural regions of South Karelia], in: Baranovskaya, A. V. (Eds.), *Pochvy iuzhnoi Karelii i meropriiatiia po povysheniui ikh plodorodiia* [Soil of South Karelia and activities to improve soil productivity]. Gos. izd-vo Karel'skoi ASSR, Petrozavodsk, pp. 4-27. (In Russian)
- Bowel, R. W., 1992. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana: Implications for the supergene behaviour of gold. *Mineralogical Magazine* 56(385), 545-560.
- Boyle, R. W., Alexander, W. M., Aslin, G. M., 1975. Some observations on the solubility of gold. *Geological Survey of Canada Paper*, 24-75.
- Chukov, S. N., 2001. Strukturno-funktional'nye parametry organicheskogo veshchestva pochv v usloviakh antropogennogo vozdeistviia [Structural and functional parameters of soil organic matter under anthropogenic impact]. St. Petersburg University Press, St.-Petersburg. (In Russian)
- Dobrovolskii, V. V., 1998. *Osnovy biogeokhimii* [Basics of biogeochemistry]. Vysshiaia shkola, Moskva.
- Fedoseyeva, V. I., Fedoseyev, N. F., Zvonareva, G. V., 1986. Interaction of some gold complexes with humic and fulvic acids. *Geochemistry International* 23(3), 106-110.
- Fetzer, W. G., 1934. Transportation of gold by organic solutions. *Economic Geology* 29, 599-604.
- Fetzer, W. G., 1946. Humic acids and true organic acids as solvents of minerals. *Economic Geology* 41, 47-56.
- Garkusha, I. F., 1963. *Pochvovedenie s osnovami geologii* [Pedology with the basics of geology], Izd-vo Sel'skokhoziaistvennoi literatury, zhurnalov i plakatov, Moscow, Leningrad. (In Russian).
- Gray, D. J., Lintern, M. J., Longman, G. D., 1990. Chemistry of gold-humic interaction. CSIRO division of exploration geoscience report, Second impression.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trase elements in soil and plants* (Fourth edition). CRC Press.
- Kononova, M. M., 1963. Organicheskoe veshchestvo pochvy, ego priroda, svoistva i metody izucheniia [Soil organic substance, its nature, properties and methods of study]. Izd-vo Akademii Nauk SSSR, Moscow.
- Kononova, M. M., Belchikova, N. P., 1961. Uskorennye metody opredeleniia sostava gumusa mineral'nykh pochv [Accelerated methods for determining the composition of humus mineral soils]. *Pochvovedenie* 10, 75-85. (In Russian)
- Korshunova, V. A., Sergeev, A. V., Charykova, M. V., 2017. Podvizhnye formy nakhozhdeniia zolota i elementov-sputnikov vo vtorighnykh oreolakh rasseianiia zolotogo rudoproiavleniia Novye Peski (Iuzhnaia Kareliia) [Mobile forms of gold and pathfinder elements in the secondary dispersion halo of Novye Pesky gold ore occurrence (South Karelia)]. *Vestnik of Saint Petersburg University, Earth Sciences*, 62 (1), 45-62. (In Russian)
- Kuimova, N. G., Pavlova, L. M., 2011. Eksperimental'noe modelirovanie protsessov kontsentrirrovaniia zolota v torfakh [Experimental modeling of gold concentration processes in peat]. *Litosfera* 4, 131-136. (In Russian)

- Kuleshevich, L. V., Tytyk, V. M., 2014. Metamorfogenno-metasomaticheskie preobrazovaniia i Au-S-As mineralizatsiia mestorozhdeniia Novye Peski (Iuzhnaia Kareliia) [Metamorphogenic and metasomatic changes and Au-S-As mineralization at Novye Peski deposit (South Karelia)]. *Geologiya i mineral'nye resursy Karelii* 17, 59–73. (In Russian)
- Makarova, Iu. V., 2008. 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) [Secondary dispersion halos and dispersion trains at covered areas and their using in ore prospecting (Karelo-Kola and far East regions)]. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01003460066> (accessed: 14.03.2018). (In Russian)
- Novitskii, M. V., Donskikh, I. N., Chernov, D. V. i dr., 2009. Laboratorno-prakticheskie zaniatiia po pochvovedeniiu: uchebnoe posobie [Laboratory research in pedology: training manual]. *Prospekt Nauki*, St. Petersburg. (In Russian)
- Ong, H. L., Swanson, V. E., 1969. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold. *Colorado School of Mines Quarterly* 64, 395–425.
- Orlov, D. S., Sadovnikova, L. K., Sukhanova, N. I., 2005. *Khimiia pochv* [Chemistry of soils]. Vysshaia shkola, Moscow. (In Russian)
- Popov, A. I., 2004. *Guminovye veshchestva: svoistva, stroenie, obrazovanie* [Humic substances: properties, structure, origin]. St. Petersburg University Press, (In Russian)
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Brayan, S. E., Hamilton-Taylor, J., 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3211–3224.
- Val'kov, V. F., Kazeev, K. Sh., Kolesnikov, S. I., 2004. *Pochvovedenie, uchebnik* [Pedology]. Mart, Moscow, Rostov-on-Don. (In Russian)
- Varshal, G. M., Veliukhanova, T. K., Baranova, N. N., 1990. Vzaimodeistvie zolota s gumusovymi veshchestvami prirodnykh vod, pochv i porod (geokhimicheskii i analiticheskii aspekt) [Interaction of gold with humus substances in natural water, soil and rocks (geochemical and analytical aspects)]. *Geochemistry* 3, 316–327. (In Russian)
- Varshal, G. M., Velykhanova, T. K., Baranova, N. N., 1984. The geochemical role of gold(III) fulvate complexes. *Geochemistry International* 21(3), 139–146.
- Vodianitskiy, Yu. N., 2010. Soedineniia zheleza i ikh rol' v okhrane pochv [Compounds of iron and their role in soil security]. *Izd-vo Rossel'khozakademii*, Moscow. (In Russian)
- Wang-Wang, T., Guang-Ming, Z., Ji-Lai, G., Piao, X., Chang, Z., Bin-Bin, H., 2014. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 1014–1027.
- Yashin, I. M., Kashanskii A. D., 2015. *Landshaftno-geokhimicheskaiia diagnostika i genesis pochv Evropeiskogo Severa Rossii* [Landscape-geochemical diagnostic and genesis of soil at the European part of Russian North]. *Izd-vo RGAU—MSKha*, Moscow. (In Russian)

Author's information:

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

Marina V. Charykova — m.charykova@spbu.ru