САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Коршунова Вера Александровна

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЫХЛОМ ПОКРОВЕ НА ТЕРРИТОРИЯХ ЛИЦЕНЗИОННОЙ ПЛОЩАДИ ПИИЛОЛА (ФИНЛЯНДИЯ) И МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОВЫЕ ПЕСКИ (РЕСПУБЛИКА КАРЕЛИЯ)

Научная специальность 25.00.09 Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук,

доцент Чарыкова М.В.

Санкт-Петербург 2021

Оглавление

Введение ... 3
Глава 1. Особенности проведения геохимических поисков по вторичным ореолам рассеяния ... 9
1.1 Исследование форм нахождения золота в зоне гипергенеза ... 9
1.2 Геохимические методы поиска по подвижным формам нахождения элементов ... 10
Глава 2. Геологическая характеристика региона и районов исследования ... 14
2.1 Геологическая характеристика районов исследования ... 16
2.1.1 Геологическое строение и металлогения зеленокаменного пояса Кухмо ... 16
2.1.2 Геологическое строение и золоторудная минерализация поисковой площади Пиилола ... 22
2.1.3 Геологическая характеристика Хаутаваарской зеленокаменной структуры ... 26
2.1.4 Геологическое строение и золоторудная минерализация участка Новые Пески ... 30
2.2 Рыхлые отложения Карелии ... 37
Глава 3. Характеристика рыхлого покрова участков Новые Пески и Пиилола ... 41
3.1 Опробование рыхлого покрова ... 41
3.2 Минералого-геохимическая характеристика рыхлого покрова ... 42
3.3 Распределение золота и сопутствующих химических элементов в рыхлом покрове на участках Пиилола и Новые Пески ... 49
Глава 4. Метод постадийной экстракции ... 53
Глава 5. Формы нахождения элементов в рыхлом покрове ... 64
5.1 Определение форм нахождения золота и его элементов-спутников ... 64
5.2 Распределение различных форм золота и сопутствующих элементов в рыхлом покрове ... 73
Глава 6. Фульваты и гуматы золота и сопутствующих элементов ... 94
6.1 Характеристика гумусовых веществ ... 94
6.2 Определение форм нахождения золота и сопутствующих элементов, связанных с гуминовыми и фульвокислотами ... 97
6.3. Моделирование процессов сорбции золота и мышьяка препаратом гуминовых кислот ... 108
Заключение ... 115
Список литературы ... 117
Приложение №1 ... 129
1.1 Минералого-геохимическая характеристика рыхлых отложений ... 129
1.2 Результаты рентгенофазового анализа ... 130
Приложение №2 ... 137
2.1 Результаты химического анализа вытяжек, полученных методом постадийного выщелачивания ... 137
2.2 Результаты химического анализа вытяжек гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) ... 143
2.3 Результаты анализа золота и мышьяка в солянокислых растворах ... 145

Введение

Актуальность работы

Наибольшие запасы золота сосредоточены в недрах докембрийских регионов, близких по своему геологическому строению территориям Карелии и Финляндии. Самыми крупными запасами золота обладают ЮАР, Канада, Австралия, США, Россия, Узбекистан. Потребление золота почти на треть опережает его производство. Намечается тенденция к увеличению этого разрыва, и становится актуальным вовлечение в разработку с применением современных технологий даже мелких золоторудных месторождений.

В настоящее время открытие новых месторождений полезных ископаемых требует больших коллективных усилий, сочетания научно обоснованных прогнозов с индустриальными методами производства. Сегодня трудно открыть месторождение, выходящее на поверхность, но эти трудности многократно возрастают при поисках скрытого оруденения. Научное прогнозирование и поиски скрытых, глубокозалегающих месторождений требуют постоянной доработки методологических вопросов и новых технологий для мобилизации возможностей современных прогнозно-поисковых методов.

Литохимические поиски месторождений золота с дневной поверхности затруднены из-за низкого кларка Au в земной коре и, в особенности, в условиях, когда коренные рудопроявления перекрыты рыхлыми отложениями – для них характерны очень низкие фоновые содержания Au (1,5 мг/т в верхней земной коре (Rudnik, et al., 2014)) и крайне неравномерное его распределение, в связи с чем широкое применение получило использование элементов-спутников золота в качестве индикаторов оруденения при проведении поисковых работ по первичным и вторичным ореолам рассеяния (Korshunova, et al., 2017). В качестве элементов-индикаторов чаще всего используют As, Cu, Hg, Ag, Se, Sb, Zn, Pb, Te, Bi, Mo, с которыми золото может проявлять тесную положительную корреляционную связь в первичных ореолах и рудах. Однако, в результате процессов гипергенного разрушения золотосодержащих руд и поверхностной геохимической миграции, аномалии этих элементов во вторичных ореолах могут быть смещены относительно аномалий золота, что обусловлено различными формами нахождения элементов, ландшафтными условиями и, как следствие, различной подвижностью и дальностью их миграции. Поэтому наличие информации о формах нахождения золота и элементов-спутников в зоне гипергенеза является важным условием повышения эффективности геохимических методов поиска по вторичным ореолам рассеяния.

Целью работы являлось изучение форм нахождения золота и его элементов-спутников в рыхлом покрове на территориях лицензионной площади Пиилола (Восточная Финляндия) и месторождения Новые Пески (Южная Карелия)

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Минералого-геохимическая характеристика почв и донной морены.
2. Модификация схемы постадийного выщелачивания рыхлых отложений.
3. Определение форм нахождения золота и сопутствующих элементов в рыхлых отложениях.
4. Выявление особенностей взаимодействия золота и сопутствующих элементов с гуминовыми и фульвокислотами.
5. Выявление особенностей концентрирования золота препаратом гуминовых кислот.
6. Установление геохимических особенностей миграции и концентрирования золота и его элементов-спутников в рыхлых отложениях.

Научная новизна

Для участков Новые Пески и Пиилола впервые установлены основные формы нахождения Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Zn, Pb, Bi и прослежены закономерности их концентрирования в горизонтах рыхлого покрова. Впервые получены данные о взаимодействии золота и сопутствующих элементов с различными группами почвенного гумуса на исследуемых территориях.

Практическая и теоретическая значимость

Полученные результаты исследования форм нахождения золота и сопутствующих элементов расширяют знания об их совместной гипергенной миграции и концентрировании, что может способствовать усовершенствованию методов геохимических поисков золоторудных объектов по вторичным ореолам рассеяния.

Проведенные исследования взаимодействия золота с гуминовыми и фульвокислотами могут способствовать пониманию процессов его концентрирования в углеродсодержащих породах, а также развитию методов сорбции и концентрирования золота из солянокислых растворов гуминовыми кислотами. Представленные в диссертации результаты могут иметь практическое применение в области экологии, поскольку ряд изучаемых в настоящей работе химических элементов являются токсикантами.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись подзолистые почвы и донная морена, перекрывающие коренные породы на территориях лицензионной площади Пиилола и месторождения Новые Пески. На территории лицензионной площади Пиилола опробование проводилось из элювиального, иллювиального, почвообразующего горизонтов и донной морены на участке с аномальными и фоновыми содержаниями золота во вторичных ореолах рассеяния, данные о которых были получены компанией Mineral Exploration Network (Finland) Ltd. в ходе проведенных полевых исследований. На участке Новые Пески опробование проводилось из элювиального иллювиального и почвообразующего горизонтов, развивающихся на коренных породах надрудной, околорудной зонами и за их пределами, данные о контурах которых были предоставлены компанией ООО «Онего-золото».

Для выполнения работы были использованы следующие методы исследования:

- элементный CHN анализ (прибор Leco CHN 628);
- метод определения активной кислотности (pH) водной вытяжки по Н.И. Алямовскому;
- метод постадийного выщелачивания для определения подвижных[1] форм нахождения элементов;
- пирофосфатный экспресс-метод М.М.Кононовой и Н.В.Бельчиковой в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой для определения состава гумуса;
- метод И.В.Тюрина в модификации В.Н.Симакова для определения количества гумуса;
- рентгенофазовый анализ (прибор Phaser 02 Bruker);
- рентгенофлюоресцентный анализ для определения химического состава объектов исследования (прибор Olympus Innov-X Alpha);
- метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения концентраций золота и сопутствующих элементов (приборы Elan 6100 DRC Perkin Elmer, Agilent 7700);
- метод термодинамического моделирования (программный комплекс Geochemist’s Workbench (GMB 9.0)).

Исследования проводились на кафедре геохимии Института Наук о Земле СПбГУ, также было использовано оборудование Ресурсных центров СПбГУ «Геомодель» и «Рентгенодифракционные методы исследования». Ряд аналитических определений был выполнен в Центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ.

[1] Здесь и далее по тексту под подвижными формами подразумеваются вторично закрепленные формы химических элементов

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоял в постановке задачи, проведении отбора проб рыхлого покрова. Эксперименты по постадийному выщелачиванию, выделению фульво- и гуминовых кислот и определению $C_{орг}$ методом И.В.Тюрина проведены лично автором в лаборатории кафедры геохимии Института Наук о Земле СПбГУ. В ходе данных экспериментов были получены 189 вытяжек, которые были переданы в аналитическую лабораторию ВСЕГЕИ для проведения химического анализа. Также лично автором были установлены валовые содержания золота в исследуемых пробах рыхлого покрова методом LA-ICP-MS в лаборатории Mineral Exploration Network (Finland) Ltd. и сопутствующих элементов на портативном XRF анализаторе ресурсного центра «Геомодель» СПбГУ. Проведение эксперимента по изучению сорбции золота препаратом гуминовых кислот и обработка полученных результатов проводились автором, для остальных исследований, представленных в настоящей работе, лично диссертантом проведена пробоподготовка. Обработка полученных данных и интерпретация результатов проведены автором настоящей работы.

Положения, выносимые на защиту.

1. **Подвижные формы золота и его элементов-спутников на исследуемых объектах составляют существенную долю от общего содержания в рыхлом покрове и поэтому могут быть использованы для характеристики закономерностей миграции химических элементов во вторичных ореолах рассеяния. Для золота основными подвижными формами нахождения являются водорастворимая и форма, связанная с гумусовой органической составляющей, а для его элементов-спутников – формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца, а также с гумусовой органической составляющей.**
2. **Подвижные формы золота и его элементов-спутников имеют различные тенденции распределения в горизонтах рыхлого покрова. Наиболее информативным при рассмотрении преобладающих подвижных форм золота является элювиальный горизонт, а для его элементов-спутников – иллювиальный и горизонт, развивающийся непосредственно на коренных породах. При анализе подвижных форм элементов-спутников в рыхлом покрове следует учитывать возможность смещения их аномальных концентраций относительно золота.**
3. **В горизонтах рыхлого покрова большинство элементов-спутников при их сорбции органическим веществом взаимодействуют преимущественно с фульвокислотами. Золото, серебро, висмут и никель, напротив, в большей степени связаны с**

гуминовыми кислотами. Золото может весьма активно сорбироваться гуминовыми кислотами в модельном солянокислом растворе, в котором степень извлечения благородного металла может превышать 90 % от его исходного количества.

Апробация работы и публикации.

Результаты работы докладывались на конференциях: Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2015), «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования» (Москва, 2015), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2016» (Москва, 2016), Международная геохимическая конференция «Гольдшмидт 2016» (Йокогама, Япония, 2016), Международная геохимическая конференция «Гольдшмидт 2017» (Париж, Франция, 2017).

Основные выводы диссертации опубликованы в 5 работах, 1 из них в изданиях, входящих в перечень ВАК и 4 – индексируемые в Web of Science и (или) Scopus.

Объем и структура работы.

Диссертация объемом 145 страниц включает в себя введение, шесть глав, заключение и содержит 60 рисунков, 16 таблиц, список литературы, состоящий из 179 наименований, и 2 приложения.

Благодарности.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору кафедры геохимии доктору геолого-минералогических наук М.В.Чарыковой за руководство и помощь в подготовке диссертации. Также автор признательна бывшему сотруднику кафедры геохимии В.В.Семеновой, сотрудникам кафедры почвоведения и экологии почв проф. С.Н Чукову и ст.преподавателю А.Г.Рюмину, заместителю директора ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Н.В.Платоновой за оказанную помощь при выполнении данной работы. Автор выражает благодарность руководству компании “Mineral Exploration Network (Finland)Ltd.” и сотруднику ООО «Онего-золото» В.М.Тытыку за предоставленную возможность отбора геохимического материала для проведения диссертационного исследования, а также иных геологических и геохимических данных, использованных в настоящей работе. В заключении хочется отметить роль доцента кафедры геохимии А.В. Сергеева, оказывавшего помощь в выполнении данной работы, но, к

сожалению, безвременная кончина которого помешала дальнейшему участию в качестве научного консультанта.

Глава 1. Особенности проведения геохимических поисков по вторичным ореолам рассеяния

1.1 Исследование форм нахождения золота в зоне гипергенеза

Незыблемые представления о высокой устойчивости золота и очень слабой растворимости его как благородного металла оказываются неприменимыми к природным процессам. Золото проявляет высокую подвижность и способность растворяться с образованием зон выноса и концентрации при самых различных природных явлениях – экзогенных, седиментогенных, метаморфогенных, тектоногенных, магматогенных. Растворителями его и переносчиками (как и осадителями) могут выступать различные химические элементы и соединения, в том числе органогенные. Весьма важную роль играет при этом фактор времени, обычно не учитываемый в классической химии при определении растворимости золота и его свойств. (Буряк, и др., 1998).

Весьма слабая изученность геохимии золота в зоне гипергенеза обусловлена относительно недавним появлением высокочувствительных и точных методов определения концентраций этого элемента в природных объектах, поэтому ранее основными объектами служили окисленные и первичные руды золоторудных и золотосодержащих объектов (Росляков, 1981).

В результате активного исследования геохимии золота в зонах окисления золоторудных месторождений, начавшегося в XX веке, были изучены его минеральные парагенезисы в окисленных рудах и высказано мнение о многообразии форм миграции благородного металла в зонах окисления – суспензионной, коллоидной, в виде комплексных соединений с галоидами, сульфатами, тиосульфатами и органическими кислотами, под действием электрохимических реакций и гравитационных сил (Росляков, 1981).

Также достаточно активное развитие получили исследования геохимии золота в корах выветривания и зонах окисления первичных руд в условиях тропического климата (Разин, и др., 1966; Bowell, 1992; Freyssinet, et al., 1997). Рассматривалось распределение золота и его элементов-спутников в рыхлых отложениях в зависимости от крупности фракции этих отложений (Delaney, et al., 1993; Lakin, et al., 1974; Макарова, 2008) а также были определены некоторые их формы нахождения (Макарова, 2008; Попов, et al., 2011; Lintern, 2015; Xiaoling, et al., 2016) в том числе металлоорганические (Варшал, и др., 1990; Куимова, и др., 2011; Wang-Wang, et al., 2014). В большинстве работ исследования проводились отдельно для золота, не в совокупности с его элементами-спутниками. Информации об исследованиях, в которых параллельно бы изучалось распределение форм нахождения золота и широкого набора элементов-спутников в почвенном профиле, в том числе, донной морене, крайне мало. Как было отмечено Греем (Gray, et al., 1998), изучение химии взаимодействия золота с

растворенным органическим веществом выполнялось на протяжении более, чем половины века, но по-прежнему механизм этого взаимодействия вызывает много вопросов. Различными исследователями были опубликованы результаты из которых следует, что растворенное органическое вещество растворяет золото (Baker, 1973; Baker, 1978; Boyle, et al., 1975; Varshal, et al., 1984) осаждает его (Fetzer, 1934; Fetzer, 1946) или формирует с ним стабильные коллоиды (Ong, et al., 1969; Fedoseyeva, et al., 1986).
В настоящее время существует множество литературных источников, описывающих результаты изучения распределения форм нахождения тяжелых и благородных металлов в различных средах, но общей чертой большинства исследований является использование не природных объектов, а модельных растворов и искусственно приготовленных в лаборатории образцов. Но несмотря на проведенные исследования информация о геохимических барьерах, контролирующих гипергенную концентрацию золота, дальность и эволюцию форм его миграции в зависимости от физико-химических условий остается неполной и по сей день.

1.2 Геохимические методы поиска по подвижным формам нахождения элементов

В результате начавшегося ещё в 20 веке увеличения доли поисково-разведочных работ, проводимых на закрытых и слабо обнаженных территориях, возникли проблемы, связанные с обнаружением слепых рудных тел и рудных залежей, перекрытых мощным чехлом рыхлых отложений. В связи с этим появилась необходимость в разработке специальных методов и технологий, направленных на решение данных проблем. К числу таких методов можно отнести поисковые работы, основанные на выявлении подвижных форм нахождения элементов.

Использование групп элементов и их пространственной геохимической зональности явилось значительным шагом в повышении эффективности геохимических методов. Однако сложность взаимоотношений элементов в результате разнообразия и многостадийности наложенных процессов создает существенные трудности на пути решения поставленной задачи. Характеристика набора элементов и их распределение обычно оказываются недостаточными, чтобы расшифровать последовательность геохимических событий и выделить из них те процессы и связанные с ними ореолы рассеяния, которые приурочены к той или иной стадии минерализации. Одним из показателей совершающихся или совершившихся процессов наряду с характеристикой комплекса элементов и их количественных отношений является состояние или форма нахождения элементов, то есть присутствие элементов в составе разных минералов, а также в виде ионов, сорбированных частиц и т.д. Формы нахождения элементов значительно глубже отражают сущность геохимических явлений, чем валовое их содержание (Антропова, 1975).

Л.В. Антропова в своей работе (Антропова, 1975) предполагает, что группы форм нахождения в ореолах одного происхождения будут отличаться от набора форм в ореолах другого генезиса. Следовательно, характеристика форм нахождения элементов в ореолах рассеяния может позволить с большей точностью судить о связи ореолов рассеяния с участками той или иной стадии минерализации. Одновременно можно предполагать, что разные формы нахождения будут возникать на разных расстояниях от рудного объекта и, следовательно, для их распределения будет характерна своя зональность (Антропова, 1975). Указанная зональность, так же как зональность элементов, может послужить критерием оценки расстояний от места отбора проб до оруденения. Точность такой оценки с учетом многих форм нахождения элементов позволяет надеяться на увеличение дальности и глубинности обнаружения месторождений, поскольку на большом расстоянии от руд по какой-либо форме, выделенной из валовой концентрации элемента в пробе, может отмечаться аномалия, соответствующая определенному геохимическому процессу, в то время как по валовому содержанию наблюдается распределение усредненных значений концентраций элементов, отвечающих сумме нескольких процессов (Антропова, 1975). Ещё одним преимуществом анализа именно подвижных форм элементов в рыхлых отложениях, безусловно, является отсутствие эффекта самородка при анализе на золото и другие металлы, что достигается за счет использования реагентов не способных растворять микрочастицы этого металла.

В 80-е годы группой российских исследователей под руководством Ю.С. Рысса установлено неизвестное ранее природное явление – существование вторичных «струйных» ореолов рассеяния подвижных форм элементов над рудными телами. Отличительная особенность струйных ореолов – сильная вытянутость в вертикальном направлении (Рысс Ю.С., 1987), что обусловлено специфическим механизмом их формирования. Экспериментально и теоретически обоснован газово-пузырьковый конвективный механизм их возникновения (Puticov, et al., 2000). Согласно этому механизму, в верхней части земной коры существует региональный вертикально вверх направленный поток микропузырьков газов (в основном, метана, водорода, азота). По пути движения в области объектов с повышенной концентрацией подвижных форм тяжелых металлов (рудных тел или водо-нефтяного контакта нефтегазовых залежей) эти пузырьки захватывают тяжелые металлы и переносят вверх (в газовой фазе или в жидкой – эффект природной ионной флотации), вплоть до дневной поверхности. При взаимодействии этого потока с твердой фазой горных пород формируется весь спектр вторично закрепленных форм нахождения металлов (Алексеев, и др., 2002).

На основе описанного явления был разработан ряд методов, названный их разработчиками геоэлектрохимическими (Алексеев, и др., 2005). Данные методы направлены на регистрацию подвижных форм, в которых химические элементы выделяются из глубинного объекта,

мигрируют на значительные расстояния и накапливаются вблизи дневной поверхности. Такая миграция может происходить в форме простых и комплексных ионов. Вблизи дневной поверхности эти элементы продолжают существовать в подвижных формах нахождения или переходят во вторично закрепленное состояние, сорбируясь на органических комплексах, железо-марганцевых соединениях или глинистых частицах почв. Каждый из геоэлектрохимических методов направлен на селективный анализ определенных форм нахождения химических элементов (Алексеев, и др., 2008).

- метод поисков по металлорганическим формам нахождения элементов (МПФ) - определение элементов, взаимодействующих с природными фульво- и гуминовыми кислотами почв;

- термомагнитный геохимический метод (ТМГМ) - определение элементов, накапливающихся вблизи земной поверхности на гидроокислах железа и марганца;

- метод диффузионного извлечения (МДИ) элементов, сорбированных почвой;

- метод частичного извлечения металлов (ЧИМ)- извлечение ионов металлов из проб под воздействием электрического тока.

Разные геоэлектрохимические методы ориентированы на различные объекты опробования: для МПФ – это почвенный слой, наиболее обогащенный гумусом (почвенный горизонт А), для ТМГМ и МДИ – горизонт рыхлых отложений, обогащенный гидроокислами железа и марганца (горизонт В), при наличии буровых скважин - керн или шлам, в пределах акваторий - различные горизонты донных отложений (Алексеев, и др., 2002).

Также в 20 веке, но уже за рубежом, начинается разработка такого метода поиска как NAMEG (Nano metal in Earth Gase). В основе этого метода лежит предположение о том, что газо-пузырьковые потоки, проходя через минерализованную зону глубокозалегающих месторождений, захватывают микроколичества встречающихся на пути компонентов и переносят их к дневной поверхности (Xueqiu Wang, 1997).

Ещё одним методом, основанным на определении подвижных форм элементов и получившим свое распространение за рубежом, является MOMEO (Mobile metals in overburden). Отличие и преимущество данного метода от метода постадийного выщелачивания состоит в том что, в последнем не происходит растворения наночастиц металлов (Wang, 1998), поэтому в MOMEO используется двухстадийная обработка образца, где на первой стадии выявляются формы, связанные с различными компонентами поглощающего комплекса рыхлых отложений, на второй стадии происходит растворение наночастиц, в частности, золота.

Метод Mobile metal ions (MMI) также направлен на выявление концентраций элементов в подвижной форме, но в этом методе образцы рыхлых отложений подвергаются обработке раствором, состав которого зависит, от того на какие элементы (благородные, тяжелые металлы, уран и др.) проводится анализ (Mann, et al., 1998).

Метод анализа сверхтонкой фракции (МАСФ) заключается в выделении из проб рыхлых отложений сверхтонкой фракции (< 10 мкм) с последующим переводом в раствор сорбционно-солевых форм нахождения элементов и их количественным анализом (Соколов С.В., 2008). В качестве экстрагента в МАСФ применяется царская водка. Этот реагент растворяет не только солевые и сорбированные формы нахождения элементов, но также некоторые минералы: сульфиды, самородное золото, самородное серебро, платиноиды, в незначительной степени другие минералы. Поэтому метод анализа сверхтонкой фракции можно рассматривать как комбинированный, нацеленный на выявление как наложенных (сорбционно-солевых), так и остаточных (механических) вторичных ореолов (потоков) рассеяния (Соколов, и др., 2013). Также в настоящее время развивается ещё один метод, основанный на анализе тонкой фракции – Мульти-Элементный Анализ Тонкой Фракции (MEFFA), сущность которого заключается в выделении из исследуемого образца фракции 2 – 35 мкм и последующем анализе этой фракции методом LA-ICP-MS, без необходимости её перевода в раствор (Патент RU 2651353 C1).

Помимо описанных выше методов, применяемых для определения концентраций как золота, так и других элементов в подвижных формах нахождения в рыхлых отложениях, используются и иные методы и растворители: методы ацетатного, солянокислого, энзимного, гидроксиламинного, йодидного выщелачивания (Gray D.J, 1999). Также в настоящее время развиваются различные биогеохимические и гидрогеохимические методы поисков перекрытых рудных месторождений (гидрогеохимический метод поиска месторождений золота с применением хемосорбционных материалов, например Патент RU 2150723 C1; поиски по бриолитохимическим потокам рассеяния с использованием гигрофитов (Макшаков, и др., 2010); биогеохимические поиски, основанные на отборе и анализе различных частей лиственных и хвойных пород деревьев). Совершенствуются методы пробоподготовки для анализа подвижных форм химических элементов, в частности, исследуются нанофракции в горных породах и рудах с целью повышения эффективности геохимических методов поиска полезных ископаемых и решения проблем извлечения низких концентраций химических элементов (Патент RU 2370764 C2; (Олейникова , и др., 2014).

Глава 2. Геологическая характеристика региона и районов исследования

В геотектонических категориях Фенноскандинавского щита Карельский регион по времени формирования и кратонизации отдельных его частей подразделяется на два домена – архейский и свекофеннский. Архейский домен состоит из Карельской гранит-зеленокаменной области, кратонизированной в позднем архее, и Беломорского мобильного пояса. В раннем протерозое на Карельском кратоне была сформированна рифтогенная линейная структура северо-западного простирания, являющаяся юго-восточным продолжением самого крупного из выделяемых на Фенносскандинавском щите палеопротерозойских зеленокаменных поясов – Лапландского. Свекофеннский домен является результатом рифтинга архейского Карельского кратона по оси – Раахе-Ладога (от северной Швеции до Ладожского озера) с новообразованием океанической коры и последующим конвергентным взаимодействием с формированием офиолитовых, островодужных и окраинно-континентальных комплексов и их аккрецией и коллизией во время свекокарельского орогенеза (Иващенко В.И., 2011).

Зеленокаменные пояса Карельского региона характеризуются гетерогенным строением и формированием в интервале времени 3,2–2,55 млрд. лет (Кулешевич, 2006) с неоднократным проявлением деформаций, метаморфических процессов, как позднеархейских, так и протерозойских (свекофеннских), что осложняет их изучение.

Формирование и эволюция архейских зеленокаменных поясов Карелии в настоящее время рассматриваются в рамках двух геодинамических моделей – плюмовой и плит-тектонической. Первая представляет зеленокаменные пояса как рифтогенные структуры, возникшие на раннеархейской сиалической коре, вторая – как зоны конвергенции континентальной и океанической коры. Разнообразие магматических пород, слагающих их, объясняется различными условиями плавления верхней мантии и неоднородностью состава мантийных плюмов (коматиитовая и толеитовая серии), а также взаимодействием плюмов с веществом древней континентальной коры (известково-щелочные серии вулканитов, гранитоидные комплексы). К позднеархейскому этапу более подходит модель плитной тектоники, дополняющая плюмтектоническую. С позиций этой модели зеленокаменные пояса рассматриваются как островодужные и окраинно-континентальные ассоциации, сформировавшиеся на аккреционно-коллизионной стадии развития над древними зонами субдукции. Аккреционно-коллизионная история позднеархейских зеленокаменных поясов представляет наибольший интерес в формировании рудных концентраций золота – месторождений и рудопроявлений (Кулешевич, 2006).

Промышленная золоторудная минерализация Фенноскандинавского щита сосредоточена преимущественно в архейских и палеопротерозойских зеленокаменных пояссах и свекофенидах. Её формирование происходило в неоархейскую (2,8 – 2,5 млрд. лет) и свекофенскую (1,9 – 1,8 млрд. лет) металлогенические эпохи (Иващенко В.И., 2011).

Вне зависимости от геологической позиции золоторудные месторождения и проявления Фенноскандии в целом относятся к нескольким генетическим типам (Таблица 1), впервые в систематизированном виде выделенным для данного региона применительно к золоторудным объектам Финляндии.

Таблица 1. Генетические типы золоторудной минерализации Фенноскандинавского щита (Иващенко В.И., 2011)

Генетический тип	Геологические структуры	Возраст млрд. лет	Месторождения рудопроявления
Орогенический мезотермальный (мезозональный)	AR зеленокаменные пояса: Иломантси, Хатту, Кухмо, Суомуссалми, Ялонвара, Костомукша, Сумозеро, Хаутоваара, Колмозеро	AR 2.7	Валкеасуо, Пампало, Рямепюро, Хатуноя, Оленинское, Рыбозеро, Хюрсюля, Берендей
	PR зеленокаменные пояса: Лапландский, Куусамо, Перяпохья, Каутокейно, Кируна, Печенга-Варзуга	PR 1.9-1.85	Пахтаваара, Сааттопора, Суурикуосикко, Пахтохаваре, Майское
	Свекофеннский складчатый пояс: Шеллефте, Раахе-Хаапаярви, Тампере, Бергслаген, С. Приладожье	PR 1.87-1.83	Акерберг, Осиконмяки, Лайвакангас, Пякюля, Алатту, Янис
	Транскандинавский магматический пояс	PR 1.8-1.7	Адельфорс, Солстад
	Готский домен	PR 1.0	Глава, Харнас, Блэка Эйдсволл, Векселмур
	Докембрий Норвегии: Довре, Оппдал, Гаутелисфьелл, Ромбак, Рингвассова	(?)	Сордалшогда, Сибириэн, Гаутелисфъелл, Оппдал
Порфировый (Intrusion-related)	AR зеленокаменные пояса: Авнеозеро-Парандовский, Ялонвара-Иломантси, Колмозеро	AR 2.8-2.7	Лобаш-1, Ялонвара, Кадди-лампи, Заломаевское, Таловейс, Пеллапкх
	Свекофеннский складчатый пояс: Гелливаре, Шеллефте	PR 1,9-1.85	Айтик, Бьеркдал, Копса, Юоухинева, Таллберг
VMS (колчеданный)	Свекофеннский складчатый пояс: Раахе-Ладожская, Шеллефте, Бергслаген, Фродерид	1.92-1.87	Оутокумпу, Пюхясалми, Виханти, Удден, Ренстром, Фалун
Эпитермальный (+метаморфизм)	AR зеленокаменные пояса: Ояярви	AR 2.7	Кюльмякангас(?)
	Свекофеннский складчатый пояс: Тампере, Шеллефте	PR 1.9	Кутемаярви, Болиден, Энасен, Исовеси, Йокисиву Райконкоски,

Продолжение Таблицы 1

Генетический тип	Геологические структуры	Возраст млрд. лет	Месторождения рудопроявления
Скарновый и Au,Cu,Fe-рудный	PR зеленокаменные пояса: Лапландский, Перяпохья	PR 1.9-1.8	Куэрвитикко, Вяхяйоки
Палеороссыпи	Центральная Лаплпндия, Тунгудская, Янгозерская, Нименьга	1.9 – 1.8	Каарестунтури, Оутаряа, Нигалма, Маймъярви, Ятулий-1, Нименьга
Россыпи	Северная Лапландия		Ивалойоки, Лемменйоки

Ведущим генетическим типом золоторудной минерализации на территории Фенноскандии, как и в других докембрийских регионах, является орогенический мезозональный в зонах сдвиговых дислокаций. Орогенические золоторудные месторождения размещаются в аккретированных террейнах, контролируясь зонами сдвиговых дислокаций глубинного заложения. Золоторудные месторождения орогенического типа формируются в широком диапазоне эпох (AR - KZ), глубин (2 – 20 км) и фаций метаморфизма (зеленосланцевая - гранулитовая) с проявлением транстенсивной тектоники на конечных стадиях и преобладанием хрупко-пластичных деформаций. Они характеризуются плохо выраженной латеральной и вертикальной зональностью, локализуясь в основных вулканитах, интрузивных породах и метаосадках. P-T условия формирования оруденения – 0,5 – 4,5 кбар, 220 – 600 ºС.

К настоящему времени на территории Фенноскандии не выявлены крупные золоторудные провинции и соответственно месторождения гиганты и супергиганты. За всю историю горнорудного освоения её недр добыто около 500 т золота: в Швеции ~ 400 т, в Финляндии ~100 т, в Норвегии ~20 т, в России (Карелия) ~150 кг. Запасы золота (с прогнозными ресурсами по категории P1) Фенноскандии составляют ~1000 – 1500 т (>1000 т – в Швеции, Финляндии и Норвегии). (Иващенко В.И., 2011).

2.1 Геологическая характеристика районов исследования

2.1.1 Геологическое строение и металлогения зеленокаменного пояса Кухмо

Зеленокаменный пояс Кухмо (Рисунок 1) является центральной частью архейского зеленокаменного комплекса протяженностью 220 км и шириной до 10 км, который расположен в восточной Финляндии. Северная и южная часть этого комплекса представлена зеленокаменными поясами Суомуссалми и Типасъярви, соответственно. Все эти три пояса имеют

схожую стратиграфию и ассоциацию горных пород, также считается, что эти пояса раньше составляли единую геологическую структуру, которая в результате тектонических поднятий была разделена (Papunen et al., 1998).

Породы пояса представлены метаморфизованными вулканитами, стратиграфическая последовательность которых в различных частях пояса незначительно различается. Обрамлением пояса служат породы гранито-гнейсового комплекса, в которых сохранились реликты метаморфизованных Fe-толеитовых базальтов, преобразованных в полосчатые мигматизированные амфиболиты (Papunen et al., 1989).

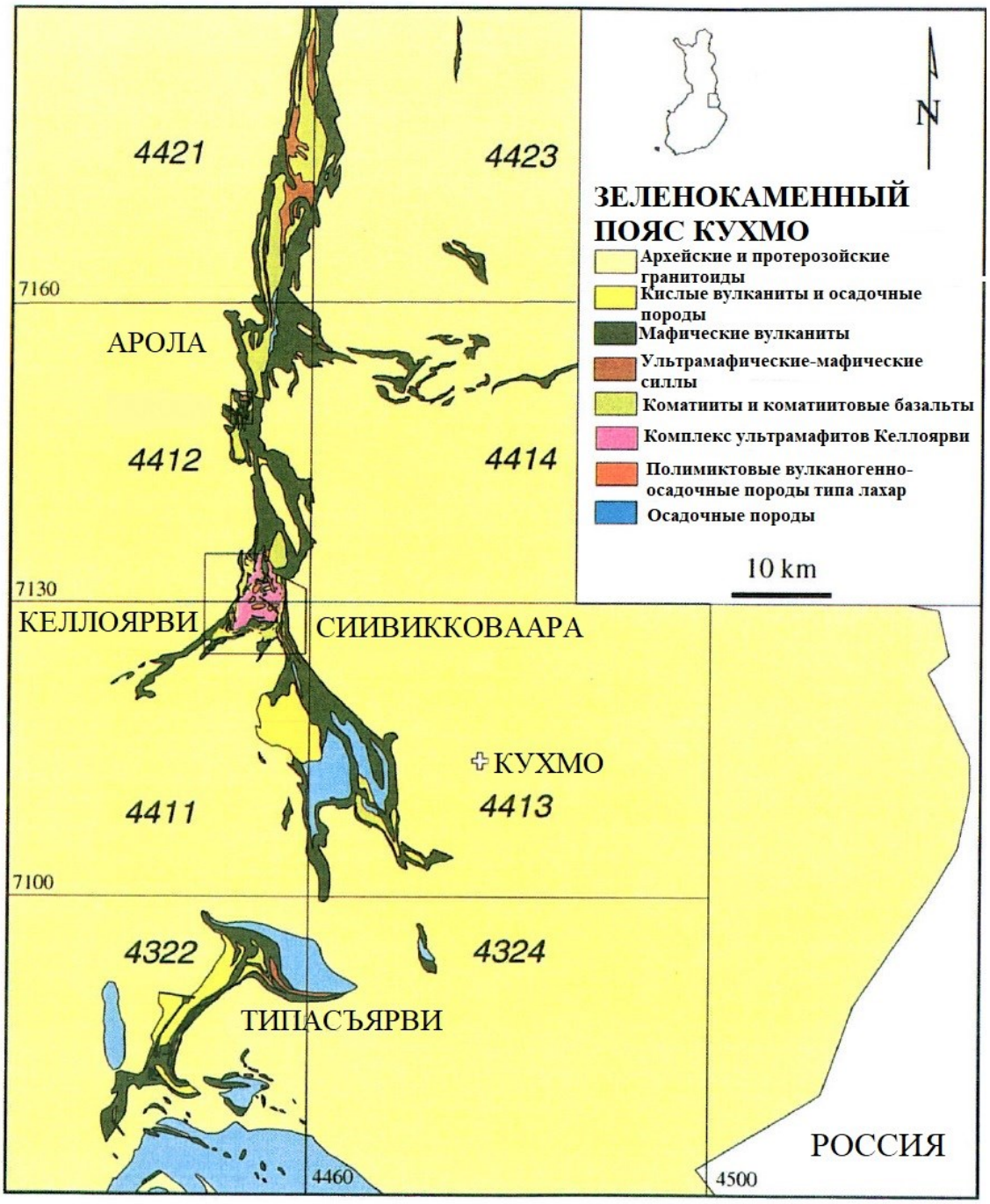


Рисунок. 1 Геологическая карта зеленокаменного пояса Кухмо(по (Luukkonen, 1991) и (Taipale, et al., 1993) в модификазии (Papunen, et al., 1998)

Стратиграфия зеленокаменного пояса Кухмо

Основываясь на анализе полифазных деформаций Луукконен (Luukkonen, 1991) предположил, что мигматизированные амфиболиты, изначально представленные Fe-толеитовыми вулканитами, являются старейшей архейской стратиграфической единицей (3000 - 3100 млн. лет). Они найдены в разных частях гранитоидных комплексов и несут в себе признаки первой фазы деформации (D_{1-2}). Их нижние части были пересечены тоналит-трондьемитовыми интрузиями кислого и среднего составов и весь комплекс был деформирован и метаморфизован (гранулитовая/амфиболитовая фазы) в течение D_2/M_2 2843±18 млн. лет назад. Согласно данным Мартин (Martin, 1987) и Луукконен (Luukkonen, 1991) некоторые тоналит-трондьемитовые интрузии, возможно, формировались за счет переплавки амфиболитов. Цирконы келоваарского кварцита, датированные U-Pb методом имеют возраст 2996 – 3100 млн. лет, что свидетельствуют о том, что кора кислого состава существовала до ТТГ магматизма.

Основание собственно зеленокаменного комплекса представлено группой Луома, мощность этого комплекса составляет 1000 м. Коренные породы представлены, преимущественно пирокластическими вулканитами различного состава – от кислого до основного. Главная фаза деформации зеленокаменного пояса Кухмо – это D_3. Формирование пояса происходило между деформационными фазами D_2 и D_3. Поскольку деформационная фаза D_2 была датирована 2843±18 млн. лет, следовательно, формирование зеленокаменнтого пояса Кухмо происходило позже этого времени. Вулканиты основного состава южной части пояса (Тайвалъярви, Йууррикканиеми, Вуосанка и др.) содержат циркон, имеющий возраст 2790 и 2810 млн. лет. Эти породы принадлежат известково-щелочной бимодальной ассоциации и их стратиграфическая позиция как нижней части пояса хорошо определяется, например, на участке Таивалйарви в Типасъярви (Papunen et al., 1989). В этих метавулканитах наблюдаются прослои сульфидоносных метаосадочных пород основного состава.

В районе Типасъярви толеитовые лавы перекрывают известково-щелочные породы кислого-среднего состава и предшествуют коматеитовым лавам. Толлеитовые базальты обычно имеют подушечную структуру и тонкие просли железистых кварцитов типа Алгома. Стратиграфическая последовательность от толеитовых базальтов до ультрамафитовых коматиитов наблюдалась на нескольких участках пояса (Типасъярви, Иивикковаара, Арола, Кинаннаниеми и др.)

Коматиитовые лавы типичны во всех частях пояса, но мощность этой стратиграфической единицы достаточно мала.

Большие массы серпетинитов представлены на территории Келоярви в зеленокаменном поясе Кухмо, а также в северной части зеленокаменного пояса Суомуссалми.

В верхней части коматитовых потоков наблюдается переслаивание с коматиитовыми базальтами (высокомагнезиальными), выше последних наблюдается базальтовый комплекс. В нем встречаются тонкие прослои коматиитов, а также умеренно- (Cr 450-1300 г/т) и высокохромистые (Cr 1300-4500 г/т) базальты.

Мафические кумуляты представлены силлами и линзами. Силл Моисиоваара, связанный с толеитовыми базальтами был датирован 2790±18 млн. лет (Luukkonen, 1991). Мафические и ультрамафические породы участка Келлоярви перекрываются вулканическими конгломератами с фрагментами разных по составу (от кислых до мафических известково-щелочных) вулканитов (Papunen et al., 1998).

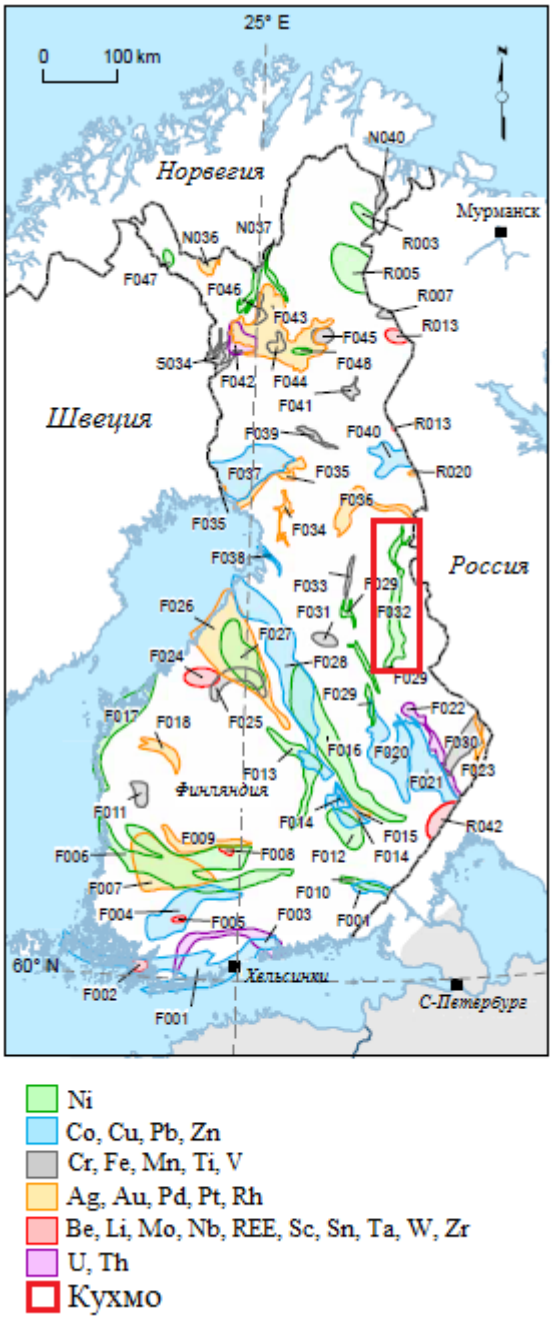
Завершает разрез позднеархейских образований зеленокаменных поясов группа Онтоярви, сложенная существенно метатерригеннными осадочными породами – слоистыми слюдистыми сланцами (метатурбидиты), кварцито-песчаниками, конгломератами, углеродсодержащими сланцами, а также кислыми и средними вулканитами (туфами, туффитами). Мощность осадочных пород группы Онтоярви составляет до 500 м (Горковец, и др., 2009).

Зеленокаменный пояс Кухмо и ТТ-граниты инъецированы архейскими гранитоидами нескольких фаз. Согласно Луукконен (Luukkonen, 1991) ранние D_3 гранитоиды внедрялись 2740-2720 млн. лет, тонкозернистые тоналит-гранитоидные дайки и поздние D_3 гранитоиды 2710 – 2690 млн. лет, апогранитовые дайки – 2680 млн. лет. Раннепротерозойские батолиты гранитов рапакиви (граниты Конинваара) внедрились 2450 – 2400 млн. лет, примерно в это же время были сформированы слоистые мафические комплексы участка Коиллисмаа (Papunen et al., 1998).

Многочисленные протерозойские мафические дайки пересекли архейский комплекс, внедрение начиналось с бонинитовых даек (2450 млн. лет) и продолжалось толеитовыми и Fe-толеитовыми (2200 млн. лет) и фракционированными габбро-верлитовыми дайками (Hanski, 1986). Протерозойские дайки наблюдаются в гранитоидах, но они также распространены и в зеленокаменном поясе. Пироксенитовые кумуляты и габбро-верлитовые дайки достаточно экстенсивны, особенно на территории зеленокаменнтого пояса, и локально они достаточно схожи в своем появлении с пироксенитами контаминированной коматиитовой магмы, несмотря на то что геохимически они совершенно разные. Все породы протерозойских даек метаморфизованны и интенсивные разрывные нарушения свидетельствуют о существовании главной тектонической фазы в протерозойское время (Papunen et al., 1998).

Металлогеническая провинция Кухмо

Зеленокаменные пояса металлогенической провинции Кухмо (Рисунок 2) похожи на зеленокаменные пояса Австралии, Бразилии, Индии и южной Африки, которые известны своими многочисленными большими по запасам месторождениями золота и никеля. Н на сегодняшний день в рассматриваемой металогеннической провинции крупных по запасам месторождений ни золота, ни никеля не выявлено. На территории Кухмо известны три типа минерализации: 1) связанная с коматиитами Ni(-Cu-МПГ) минерализация 2) месторождения золота орогенного типа 3) колчеданные или эпитермальные Ag-Zn-Pb месторождения (Papunen et al., 1989; Pietikäinen et al., 2000; Halkoaho et al., 2000; Luukkonen et al., 2002).



Ni
Co, Cu, Pb, Zn
Cr, Fe, Mn, Ti, V
Ag, Au, Pd, Pt, Rh
Be, Li, Mo, Nb, REE, Sc, Sn, Ta, W, Zr
U, Th
Кухмо

Рисунок. 2 Металлогеническая карта Финляндии (Eilu P. A., 2012)

Потенциал территорий на наличие месторождений данных типов в значительной степени перекрыт (Eilu et al., 2009). Магнетит-кварцевая и кварц-сульфидная полосчатая железистая формация также представлена в зеленокаменном поясе, но рудопроявления этого типа настолько малы (1 – 20 м шириной), что не представляют возможности для подсчета ресурсов.

Золотая минерализация металлогенический провинции Кухмо представлена орогенным типом. Типичные характеристики рудопроявлений включают в себя следующее: структурный контроль минерализации; в рудопроявлениях золото является единственным рудным сырьём; элементные ассоциации представлены чаще всего Au, As, Sb, Te, W, Au/Ag >1; распространены кварцевые жилы, содержание сульфидов 1 – 3%; главные рудные минералы: пирротин, арсенопирит и пирит; золото находится в самородной форме; для околорудных зон первичных ореолов характерны карбонатизация, серецитизация и биотитизация. Оруденения тесно связаны с разломами северо-западного и северо-восточного простирания, а также с шир-зонами (shear zones) и вмещаются всеми типами супракрустальных пород, встречаемых в пределах зеленокаменного пояса: вулканические породы от коматиитового до

базальтового составов, кварц-фельдшпатоидные порфиры, средние вулканокластические до кластических породы (Eilu, 2007).

Время образования золотой минерализации D_3 – D_4 местного периода деформаций, происходивших 2.70 – 2.65 млрд.лет назад (Luukkonen, 2001).

Среди выявленных бурением рудопроявлений только 22 имели рудные содержания золота (Eilu, 2007). Но ни одно из них не разрабатывалось. Это частично связано с небольшим объемом проведенных разведочных работ, но можно также предположить, что эти рудопроявления сравнительно маленькие по масштабам оруденения, хотя некоторые из них имеют высокие содержания золота и могли бы быть пригодными для проведения мелкомасштабных добычных работ (Eilu et al., 2012).

2.1.2 Геологическое строение и золоторудная минерализация поисковой площади Пиилола

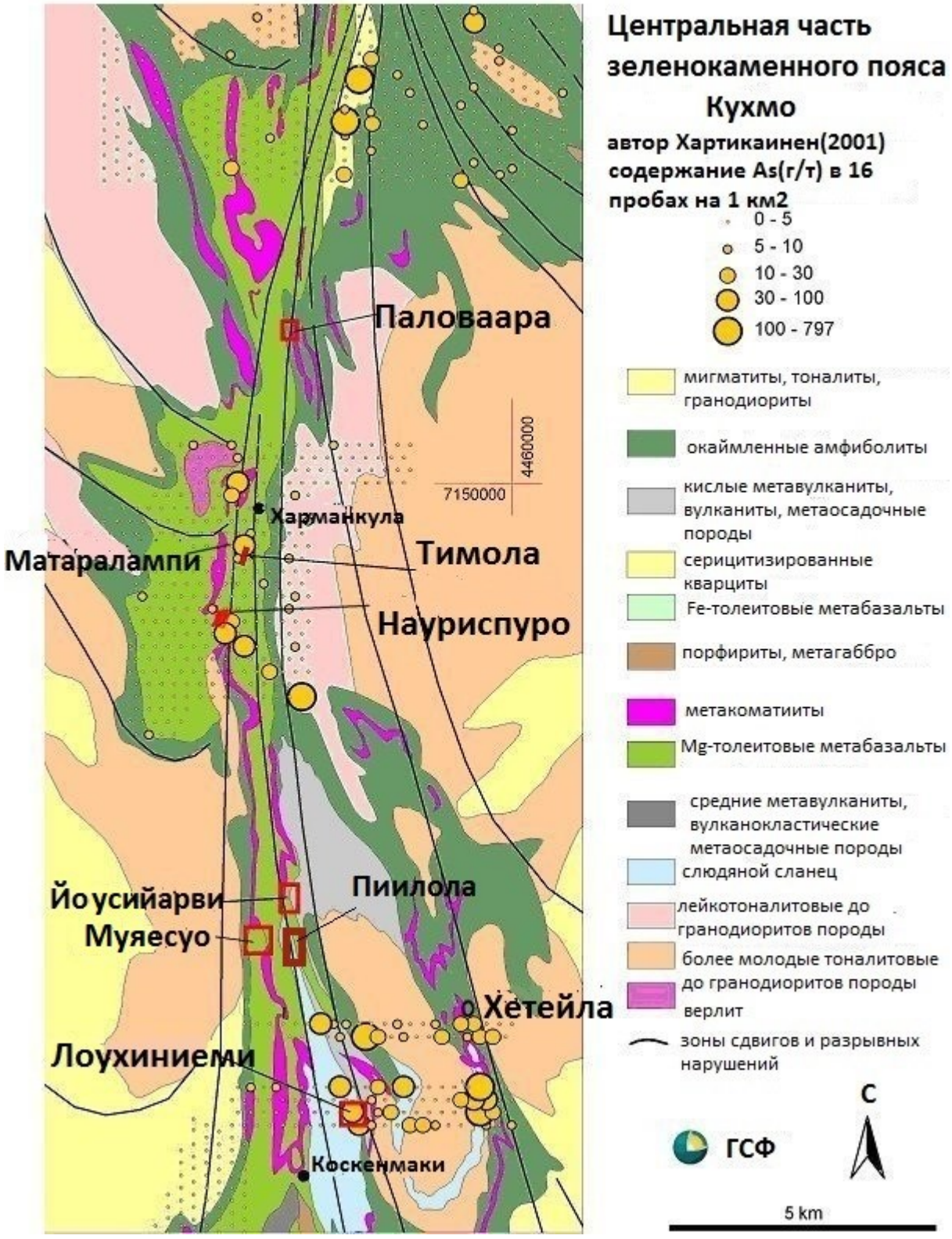


Рисунок. 3 Геологическое строение поисковой площади Пиилола (Tenhola, et al., 2016)

Поисковая площадь Пиилола расположена в центральной части зеленокаменного пояса Кухмо (Рисунок 3), в пределах данной территории известны 9 рудопроявлений золота, общий

потенциал которых оценивается в более чем 85 тонн (3 - 5 млн. унций) (htt). В рамках данной работы исследования проводились в пределах рудопроявления Йоусиярви.

Геологический разрез рудопроявления Йоусиярви представлен на Рисунке 4. В профиле скважин R327-R370 наблюдается следующая последовательность напластования пород (с запада на восток) (Новоселов, и др., 2011):

1) Слюдистые сланцы мусковит-биотитового состава – тонко-мелкочешуйчатые породы темно-серого до черного цвета с отчетливой сланцеватостью. Повсеместно проявлена рассеянная сульфидная (преимущественно пирротиновая) минерализация в виде тонкой послойной вкрапленности. Отмечались кварцевые прожилки, в состав которых также иногда входит пирротин, единичные прожилки грейзенов. Ориентировка сланцеватости примерно 50° к оси керна.

2) Кварц-плагиоклазовые породы светло-серого, белого цвета. Текстура пород массивная, сланцеватая. Участками проявлена серицитизация пород, присутствуют тела грейзенов. Наблюдаемая мощность около 30 м.

3) Кристаллические сланцы биотит-кварц-плагиоклазовые гнейсовидные – светло-серые до серых породы с отчетливой сланцеватостью 45° к оси керна. Эпизодически наблюдается вкрапленность розового граната размером до 5 мм. Наблюдаемая мощность около 25 м.

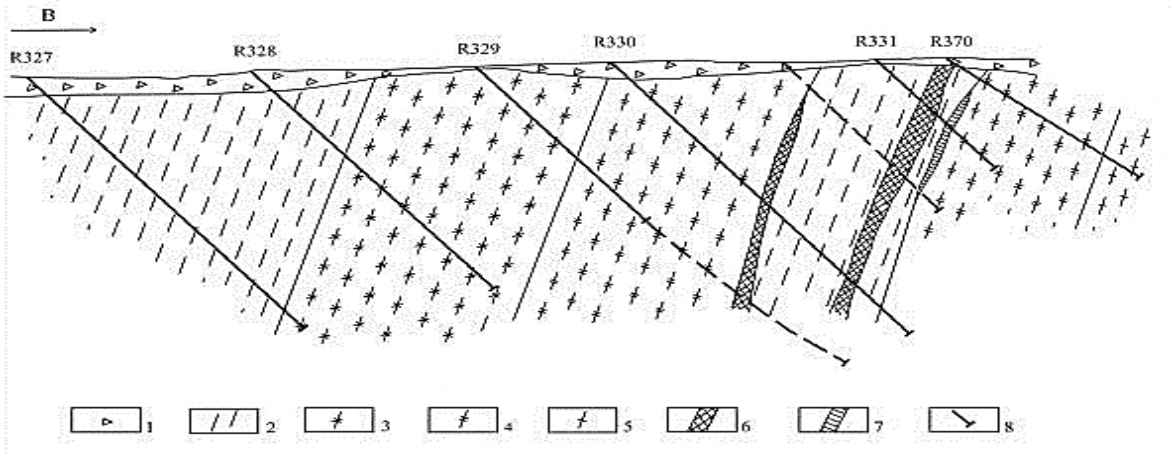


Рисунок. 4 Геологический разрез рудопроявления Йосиярви (Новоселов, и др., 2011) Геологический разрез через скв. R327-331: 1 – ледниковые отложения, 2 – сланец биотитовый, мусковит-биотитовый, 3 – порода кварц-плагиоклазовая, 4 – порода биотит-кварц-плагиоклазовая

4) Слюдистые сланцы мусковит-биотитового состава рудовмещающие. Визуально подобны слюдистым сланцам 1. Содержат послойную пирротиновую вкрапленность, участками прослои сплошных пирротиновых руд с цементной текстурой. Наблюдается слабая эпидотизация и хлоритизация пород. Развитие кварцевых прожилков и жил. В висячем боку пачки отмечается выдержанный горизонт сплошных пирротиновых руд с цементной текстурой.

5) Кристаллические сланцы биотит-кварц-плагиоклазовые гнейсовидные – светло-серые породы. Текстура гнейсовидно-полосчатая, директивность 60° к оси керна. Сланцы переслаиваются с пегматоидными породами.

Скважины пересекли толщу метавулканитов основного и среднего-кислого состава, преобразованных в кварц-плагиоклазовые, плагиоклаз-биотитовые сланцы с редкими маломощными кварцевыми жилками и зонами тектонических брекчий с сульфидным цементом. Уровень метаморфизма – верхи зеленосланцевой – низы амфиболитовой фаций (определяется по присутствию редких метакристаллов граната, преобладанию слюдяных ассоциаций с биотитом, редким прослоям, обогащенным тремолитом и эпидотом). Преимущественная ориентировка сланцеватости 45 – 50º к оси керна. Анализ разреза свидетельствует о крутопадающей на запад ориентировке структуры. Падение пород в общем моноклинальное спокойное, без ярко выраженной тектонической нарушенности (Новоселов, и др., 2011).

Содержания золота в скв. R330 в пределах трехметрового интервала составляли 1440 – 3820 мкг/т. Для пачки рудовмещающих сланцев средние содержания мышьяка составляют 293 мкг/т (34 анализа, исключены пробы с содержаниями 1000 мкг/т) при стандартном отклонении 185. Выделяются две зоны золотосодержащих пород: одна из них приурочена к лежачему боку пачки слюдистых сланцев, вторая тяготеет к висячему боку той же пачки. Первая из них пересечена скважиной R330 в интервале 31.05 – 33.6 м, по падению и восстанию зона не прослежена. Содержания золота в пределах выделенного интервала достигают 3.82 г/т. Вторая зона вскрыта скважиной R331 (10.2 – 13.2 м) и по падению прослежена скважиной R330 (49.6 – 51.6 м) (данные геологической службы Финляндии). Кроме того, скважинами R370 (интервал 4.3 – 4.7 м, содержание золота 0.994 г/т) и R331 (15.15 – 15.3 м, 0.704 г/т) в висячем боку пачки слюдистых сланцев были встречены маломощные интервалы, обогащенные золотом (Новоселов, и др., 2011).

В пределах слюдистых сланцев участки со значимыми содержаниями золота макроскопически не отличаются от пустых. Продуктивные на золото зоны локализованы в биотитовых и двуслюдяных сланцах с тонкой рассеянной вкрапленностью арсенопирита, пирротина, халькопирита, реже пирита. Зоны с повышенным содержанием золота приурочены к слюдистым сланцам и характеризуются повышенными, в целом, на порядок содержаниями мышьяка.

Среди главных рудных минералов типичны пирротин, арсенопирит и пирит. Обычно в том или ином количестве присутствуют халькопирит, пентландит, иногда сфалерит и шеелит. Сульфидная минерализация встречается также в составе кварцевых и кварц-полевошпатовых жил. Арсенопирит содержит примеси кобальта и никеля. По составу преобладает высокопробное

золото, содержания серебра в золоте колеблются на уровне 13 – 25 мас.%, меди – 0,150 – 0,32 мас.% (Новоселов, и др., 2014). Золото концентрируется в самородной форме, также было установлено его нахождение в свободной форме (рис.5а) и в ассоциации с висмутовой минерализацией (самородный висмут и мальдонит) (Рисунок 5 б) (Новоселов, и др., 2014).

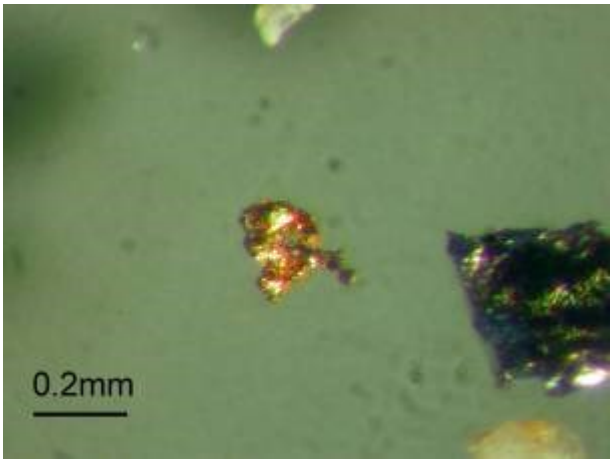
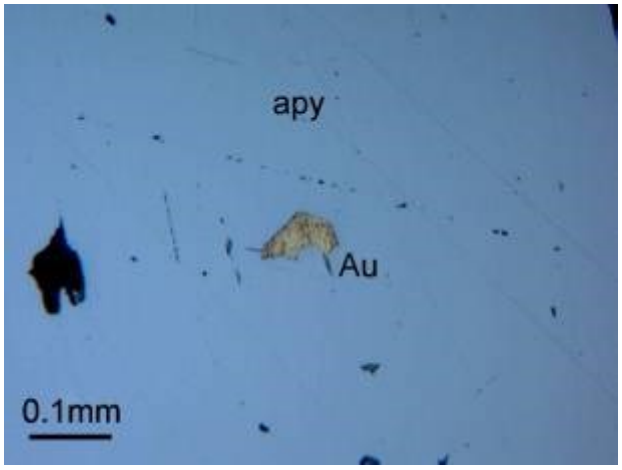


Рис.5а. Свободное золото



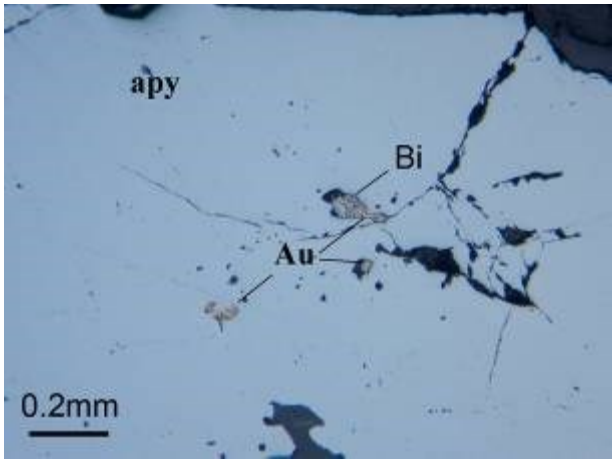


Рисунок. 5б Включение золота (Au) и сростка золота (Au) с висмутом (Bi) в арсенопирите (apy). Отраженный свет (Новоселов, и др., 2011)

На рудопроявлении Йоусиярви золото-висмутовая минерализация ассоциирует с арсенопиритом, кристаллизация которого происходила при температуре 450–550°С. Золото совместно с висмутом кристаллизовалось в ретроградную фазу метаморфизма при температурах, соответствующих зеленосланцевой фации (Новоселов, и др., 2014).

Предполагаемая прогнозно-поисковая модель – золоторудная система, связанная с гранитоидным интрузивом в комбинации с орогенной шир-зоной (Kellaway, 2013).

2.1.3 Геологическая характеристика Хаутаваарской зеленокаменной структуры

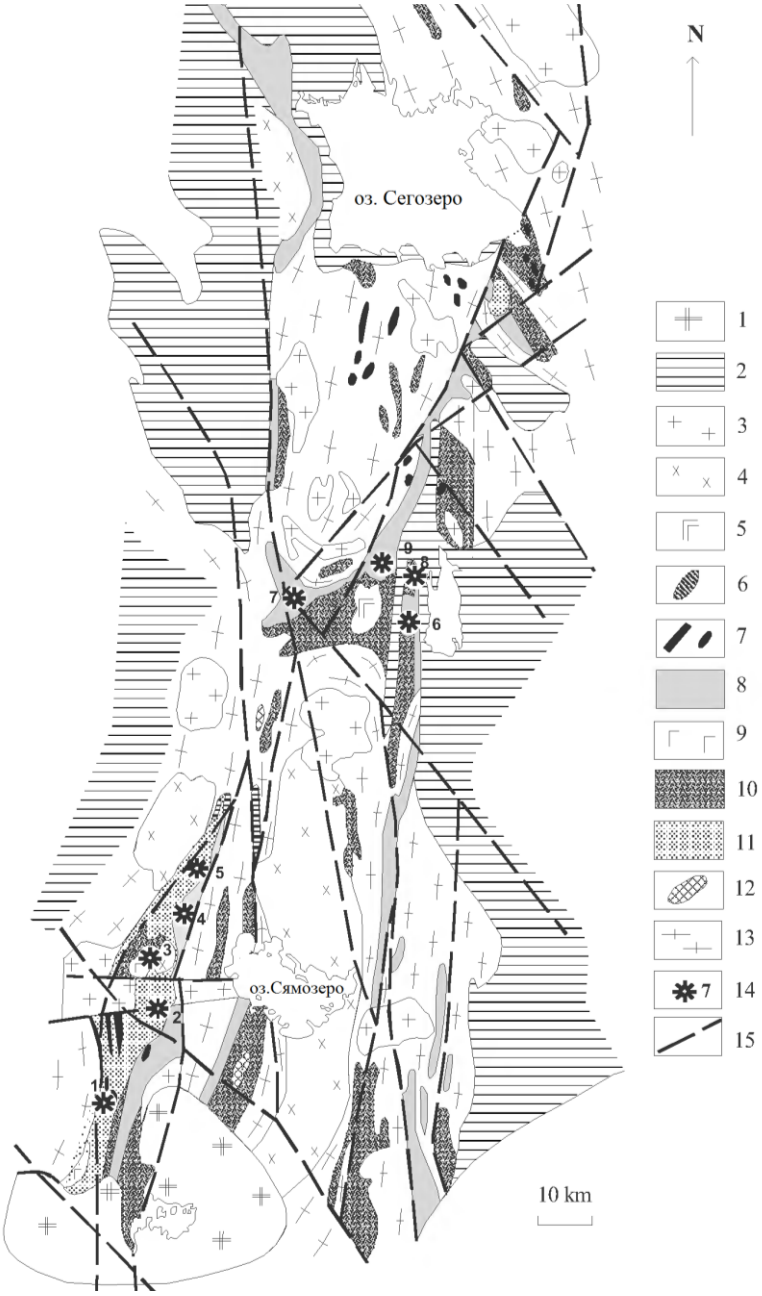


Рисунок. 6 Схема геологического строения (Светов, 2009)
1,2 – палеопротерозойские образования: 1- граниты рапакиви (1,65-1,62 млрд лет), 2 – супракрустральные образования (2,50-2,10 млрд лет); 3,4 - неоархейские образования: 3-плагиомикроклиновые граниты (2,87-2,85 млрд лет), 4 – диориты, гранодиориты, санукитоиды (2,74 млрд лет); 5 – габбродиориты; 6 – габбронориты; 7 – основные и ультраосновные пород; 8-11 – мезоархейские образования: 8 – андезидацитовые вулканиты, адакиты и осадки (2,86-2,85 млрд лет), 9 – высокомагнезиальные габбро, 10 – коматиит-базальтовая ассоциация (лавы, туфы) (3,0 - 2,95 млрд лет), 11 – вулканиты БАДР-серии, адакиты (3,05-2,94 млрд лет); 12 – амфиболиты; 13 – гнейсо-граниты и мигматит–граниты (3,15-2,95 млрд лет); 14 – палеовулканические постройки: 1 – Няльмозерская, 2 – Игнойльская, 3 – Хаутаваарская, 4 – Масельгская, 5 – Чалкинская, 6 – Янишская, 7 – Корбозерская, 8 – Эльмусская, 9 – Семченская (1-5 – Хаутаваарская структура, 6-9 – Койкарско-Семченская структура); 15 – разломы.

Хаутаваарсткая зеленокаменная структура является одной из локальных структур Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса (Рисунок 6), который протягивается в центральной Карелии более чем на 300 км в субмеридиональном направлении при ширине 50-60 км и в современном эрозионном срезе состоит из ряда локальных структур: Хаутаваарской, Койкарской, Семченской, Эльмусской, Паласельгинской, Остерской, Совдозерской, Киндасовской и ряда других (Рыбаков, 1992).

Характерная особенность этого пояса – широкое развитие коматиит-базальтовых ассоциаций в интервале 3.05 – 2.95 млрд лет и андезитовых и дацитовых вулканитов двух уровней – 3.05 – 2.95 и 2.90 – 2.85 млрд. лет. (Светов, 2004).

Остановимся более подробно на характеристике Хаутоваарской зеленокаменный структуры, в пределах которой расположено месторождение Новые Пески.

Общее строение и структурно-возрастная шкала Хаутаваарской структуры

Хаутаваарская зеленокаменная структура площадью около 1 тыс. км^2 (100х10 км) вытянута в меридиональном направлении и представляет южное окончание западной ветви Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса. Структура окаймлена гранитоидами и мигматитами по гнейсам, которые рассматриваются С.И.Рыбаковым (Рыбаков, 1980) как нижние части лопийского разреза. В структурно-возрастной шкале, разработанной Ю.В.Миллером (Миллер, 1973), в рамках единого тектоно-метаморфического ребольского цикла выделено два тектонических эпизода, с которыми связаны свои эндогенные процессы: складки и связанные с ними элементы, метаморфизм и структурно-метаморфические парагенезисы, магматизм. Оба возрастных интервала различаются по стилю деформаций и кинематике, с характерными для первого эпизода грубым разлинзованием и тектоническим перемешиванием, обусловливающими выпадение из разреза целых свит, и с глыбово-купольными движениями и структурами, доминировавшими во время второго тектонического эпизода. Предложенная Ю.В.Миллером структурно-возрастная шкала позднее получила изотопно-хронометрическое подтверждение в виде изотопных возрастов массивов гранодиоритов, связанных с завершением первого (Хаутаваарский массив, 2850±50 млн. лет) и второго (Чалкинский массив; 2745±25 млн лет) тектонических эпизодов (Кожевников, 1999). Эндогенные процессы, коррелируемые в рамках обоих этих событий, отвечают глубинному проявлению двух орогений. Если поздняя орогения отвечает коллизионной стадии развития поясов Карельского кратона, синхронизируясь со временем внедрения "внутренних" массивов ТТГ в поясах Западной Карелии и Восточной Финляндии, то вопрос о характере орогенных процессов на рубеже 2.85 млрд лет (аккреционные? коллизионные?) остается открытым (Кожевников, 1999).

Супракрустальный разрез осадочных и вулканогенных пород, объединяемых в "хаутаваарскую серию" (Робонен, 1960), состоит из пяти свит общая мощность которых оценивается в 5.5-6 км. *Виетуккалампинская свита* сложена продуктами раннего (2995± млн.лет, (Матреничев, и др., 1990) известково-щелочного андезито-дацитового вулканизма. Он происходил в виде извержений центрального типа в субаквально-субаэральной обстановке. Кратковременные паузы в вулканической деятельности сопровождались фумарольно-гидротермальной деятельностью и отложением углеродсодержащих сульфидистых сланцев и сульфидных пирит-пирротиновых руд. В это время были сформированы породы с повышенным содержанием золота, позднее вовлеченного в эпигенетический структурно контролируемый рудогенез. В верхней части разреза присутствуют терригенные обломочные породы, связанные с разрушением бимодального источника. *Лоухиваарская свита* представляет мощную (500 – 1500 м) толщу коматиитов и вышезалегающих толеитовых базальтов в самом верху накрытых пачкой терригенных и хемогенно-эксгаляционных прод мощностью до 40 м. Текстурные характеристики коматиитовых и толеитовых лав свидетельствуют о преимущественно подводной обстановке излияний, прерывавшихся паузами, во время которых отлагались хемогенно-эксгаляционные породы, в том числе пирит-пирроттиновые с халькопиритом руды. Присутствие в самом верху разреза свиты наряду с хемогенно-эксгаляционными породами кислых песчаников и мафических граувакк, находящихся в чередовании, свидетельствует о двух пространственно разобщенных источниках – кислом и основном. *Калаярвинская свита* мощностью около 600 м в нижней половине сложена терригенными, а в верхней – хемогенно-вулканотеригенными породами. В это время появляются первые признаки кисло-среднего вулканизма, происходит отложение горизонтов кристаллокластических туфов и туфопесчаников, углеродистых, железисто-кремнистых, кремнистых, алюмокремнистых пород. Завершают разрез нижней пачки крупнозернистые аркозовые песчаники. *Кульюнская свита* оба контакта которой не вскрыты, представлена мощной (до 1200 м) мафической толщей, в основании которой выделена пачка терригенных пород мощностью до 20 м. В разрезе этой свиты складываются такие же соотношения между мафическими толщами и продуктами их разрушения, как и между верхними осадками виетуккалампинской свиты и мафитами вышележащей лоухиваарской свиты. Формирование кульюнской свиты происходило в малоглубинных условиях без длительных пауз в вулканизме, в самом конце переходящем к субаэральным условиям излияний. *Усмитсанъярвинская свита,* выделенная достаточно условно, представлена дистальными и промежуточными фациями кисло-среднего известково-щелочного вулканизма, накапливавшимися одновременно с продуктами хемогенно-эксгаляционного осадконакопления. Разрез свиты весьма сходен с разрезом верхней пачки калаярвинской свиты (Кожевников, 1999).

Металлогенический провинция Хаутаваара-Шотозеро

Хаутавааро-Шотозерская территория находится в южной части Центральной Карелии. Этот участок полностью расположен в архейском зеленокаменном поясе Хаутаваара, включающий небольшие останцы зеленокаменных пород с ТТГ террейном в восточной окраине и Улялегский массив гранитов рапакиви в южной части. В дополнении к зеленокаменным породам, мезо и неоархейские перидотиты до щелочных гранитов широко распространены на участке. Мезоархейский (средний Лопий) зеленокаменный пояс Хаутоваара имеет комплекс разрывных нарушений, образованных в результате субмеридиональных и поперечных разломов, а также наличием первичных структур архейских вулканов центрального типа. Зеленокаменные породы представлены от риолитов до андезитов и от базальтов до коматиитов. Вулканические породы интенсивно изменены метаморфо-метасоматической сульфидизацией, окремнением, хлоритизацией и карбонатизацией.

Металлогеническая территория включает в себя два маленьких месторождения, одно потенциально большое и семь объектов с признаками минерализации (Таблица 2). Рудопроявления золота вмещаются породами различного состава, генезиса и возраста. Также на данной территории известны рудопроявление и других металлов (Рисунок 7) (Korsakova, 2012).

Рисунок. 7 Металлогеническая карта Карело-Кольского региона (Korsakova, 2012)

Таблица 2. Месторождения и рудопроявления провинции Хаутаваара-Шотозеро(составлено М. Корсаковой (Korsakova, 2012) по данным В.В. Сиваева, А.Ф. Горошко (Сиваев, и др., 1988)).

Название объекта	Au, г/т	Ni, %	Zn, %	Pb, %	Cu, %	Ta, %	Nb, %	Запасы, т	Генетический тип	Главные вмещающие породы
Хюрсюля	8							1.25	Орогенный	Габброиды
Ньялмозеро	3.9							2.56	Эпитермальный	Кислые туффиты
Центральное	5							0.8	Орогенный	Граниты
Новые Пески	10							1	Эпитермальный*	Хлорит-актинолит эпидотовые сланцы
Хаутаваара		0.49	0.7		0.59			0.3	Магматогенный	Серпентиниты
Хюрсюльское		0.4						1125	Полигенный	Лизардит
Каинуоя			2	2.48				0.89	Эксгаляционый	Кислые вулканические породы
Детальное			14.8	1.2				0.3	Гидротермальные жилы	Кислые вулканические породы
Вершинное						0.01		1.25	Гранитные пегматиты	Пегматиты
Жила Случайная						0.015	0.015	3.3	Гранитные пегматиты	Пегматиты
Музилампи						0.0066	0.019	153	Гранитные пегматиты	Рапакиви

*- в настоящее время относится к орогенному типу

2.1.4 Геологическое строение и золоторудная минерализация участка Новые Пески

Золото-сульфо-арсенидное проявление Новые Пески расположено в небольшой Улялегской зеленокаменной структуре Хаутавааро-Ведлозерской площади в южной части Карелии. Проявление было обнаружено в 1988 г. Карельской геологической экспедицией и в 2007–2013 гг. разведывалось компанией ООО «Онего-золото», по результатам работ которой рудопроявление было переведено в разряд небольшого месторождения с запасами золота по категориям C_1 0,97 т, с содержанием Au 2,7 г/т и C_2 4,18 т, Au 2,9 г/т и апробированными прогнозными ресурсами P_1+P_2 10,8 т золота (Иващенко, и др., 2018).

Ранее, золоторудное проявление Новые Пески относилось к типу золото-сульфидно-кварцевой и золото-кварцевой минерализации в сульфидизированных метасоматитах зон дробления; предполагалась возможная связь оруденения с гранитами рапакиви, учитывая его положение в экзоконтактовой части Улялегского массива и развитие здесь ороговикования и скарнирования. Затем, в результате проведенных дополнительных исследований (Кулишевич, и др., 2012) Новые Пески стали относить к генетическому типу эндогенных гидротермальных золоторудных объектов в сдвиговых зонах с гипо-, мезотермальными рудами (выявлена высокотемпературная ассоциация арсенопирита, леллингита и золота) (Ручьев, и др., 2014).

Основанием для такого вывода является состав околорудных метасоматитов (амфибол-ильменит-плагиоклаз±биотит±хлорит±апатит±диопсид±гранат), жил (кварц-кальцит) и рудной минерализации (пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит, золото), типичных для мезотермальных месторождений этого типа (Докучаев, и др., 2013). В более поздней работе (Иващенко, и др., 2015) авторы отмечают сложный характер соотношений на Новых Песках различных рудоконтролирующих факторов и указывают на полигенно-полихронное происхождение золотоносных метасоматитов с вероятным активным влиянием гранитов рапакиви.

Вмещающие оруденение породы представлены амфиболитами по базальтам и габброидам, сланцами по туфогенно-осадочным породам среднего состава шотозерской толщи (AR_2 st). Они прорваны жилами архейских гранитов и пегматитов, относимых к виртаойскому комплексу (AR_2 v). Вмещающие метабазальты и биотит-амфиболовые сланцы по андезибазальтам и их туфам имеют ССВ и субмеридиональное простирание. Амфиболиты по габбро встречаются в юго-западной части площади и выделены в пределах рудной зоны участка Новые Пески. Интрузия метаморфизованных габбро (габбро-амфиболитов в дальнейшем) на участке месторождения в связи со слабой его обнаженностью была выделена по результатам магнитной съемки. Она имеет доминирующее ССВ простирание и испытала деформации.

Основными типами вмещающих пород в пределах месторождения являются метаморфизованные базальты, андезибазальты и их туфы, амфиболиты по габбро или габбро-амфиболиты, в том числе гранатовые и эпидотовые с магнетитом и ильменитом. Метасоматические изменения по ним представлены биотитизированными породами (биотititами по андезитам), эпидозитами по базальтам, скарноидами по габбро-амфиболитам. Рудная минерализация приурочена к зоне рассланцевания СВ простирания (шир-зоне) в метаморфизованных и измененных габброидах. Шир-зона выделяется по наличию деформаций, рассланцованных пород, наложенному гранатовому порфиробластезу и более позднему тонкому окварцеванию с арсенопиритом. Таким образом, Au-S-As минерализация встречается преимущественно в гранатовых амфиболитах по габбро (габбро-амфиболитах) и скарноидах, она сопровождается тонким окварцеванием. При невыдержанной мощности отдельных рудных прослоев мощность рудной зоны в среднем составляет около 10 м, протяженность до 200 м. Вмещающие амфиболиты, в том числе зоны с арсенопиритовой минерализацией, секутся пегматитовыми жилами. На удалении от участка Новые Пески к юго-западу и северо-восточнее от него расположены колчеданные рудопроявления − Улялегское и С-12 (Рисунок 8). В геологических разрезах этих объектов встречаются серицитовые и углеродсодержащие сланцы по вулканогенно-осадочной толще и тремолитовые сланцы по коматиито-базальтам. Метаморфические преобразования пород Улялегской структуры в районе оз. Шотозеро и на

колчеданном проявлении Улялегском, как отмечает С. И. Рыбаков, достигали амфиболитовой фации (Рыбаков, 1980). В метаморфизованных базитах участка Новые Пески иногда сохраняются типичные подушечные текстуры вулканитов или габбровые структуры в габбро-амфиболитах. Габброиды и частично базальты обычно преобразуются в пятнистые или полосчатые роговообманковые, гранатовые или эпидотовые амфиболиты (Кулишевич, и др., 2014).

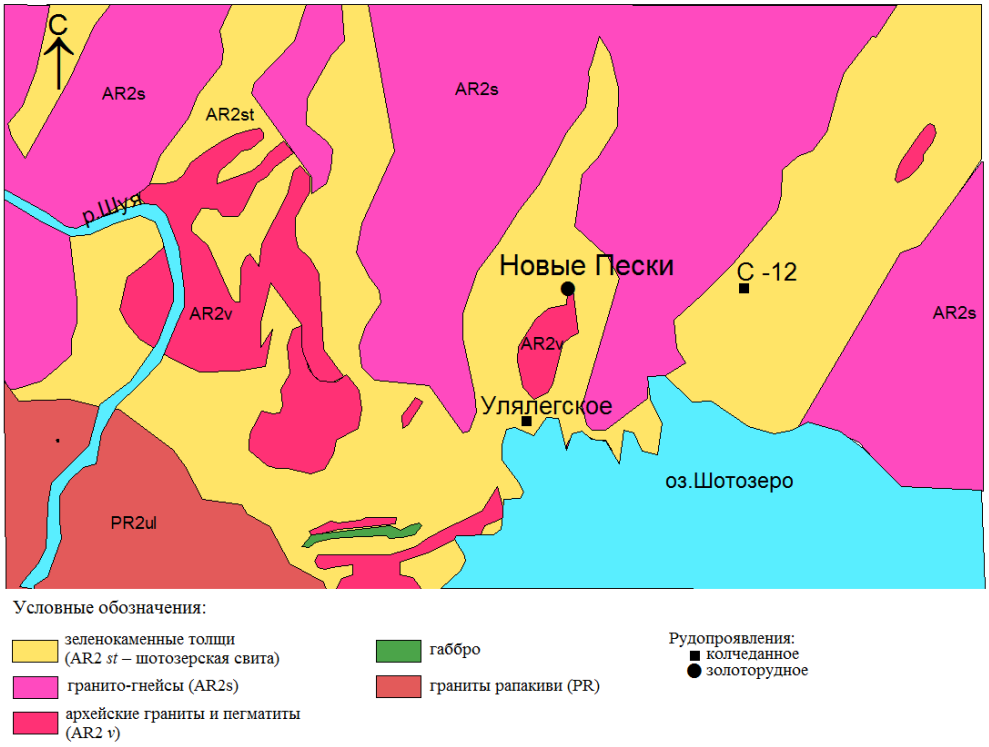


Рисунок. 8 Схема геологического строения (Кулишевич, и др., 2014).

На западном берегу оз. Шотозеро архейские породы прорываются Улялегским массивом гранитов-рапакиви рифейского возраста (~1,5 млрд лет; (Сиваев, et al., 1988), расположенным на удалении ~2–3 км от участка Новые Пески.

Арсенопиритовая минерализация, по которой визуально выделяется рудная зона, приурочена к гранатовым амфиболитам. По локальным зонкам в амфиболитах развивается послойно-секущее окварцевание (маломощные линзы, прожилки), к нему обычно и бывает приурочена вкрапленная арсенопиритовая и сульфидная минерализация. Содержание кремнезема в измененных породах при этом может несколько возрастать. Количество сульфидов в породах невысокое, распространены они неравномерно и несколько шире, чем арсенопирит. Au-S-As руды неоднородные, среднезернистые, вкрапленно-полосчатые, прожилковые либо гнездово-вкрапленные. Количество сульфоарсенидов и сульфидов достигает 20–25%. Рудная зона выделяется по аномальным концентрациям As, Au и несколько повышенным – W. 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%), глаукодот (0,5%), галенит (менее 0,3%), шеелит, золото, единичные выделения висмута и мальдонита Au_2Bi (Кулишевич, и др., 2014), полный перечень рудных минералов представлен в Таблице 3 .

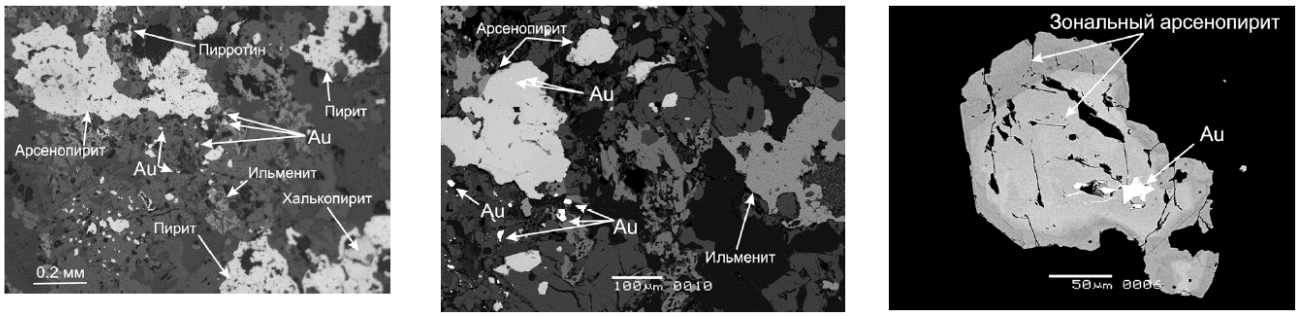
Таблица 3. Рудные минералы месторождения Новые Пески по В.И. Иващенко и В.П.Фролову (Иващенко, и др., 2015)

Главные	Второстепенные	Редкие	Благородных металлов
Арсенопирит Леллингит Пирит	Пирротин Халькопирит Сфалерит Галенит Ильменит Магнетит Глаукодот Фармакосидерит	Висмут самородный Висмутин Заварицкит Шеелит Вольфрамит Хедлейит Мозговаит Халькозин Герсдорфит Кобальтин Со-пентландит Барит Ва-фармакосидерит	Золото самородное Электрум $Au_{0.7–0.3}Ag_{0.3–0.7}$ Мальдонит Джонассонит Висмут самородный с Au 12%

Факт наличия минералов: вольфрамит, заварицкит, висмутин, Au-содержащий висмут самородный и др. – имеет важное генетическое значение. Вольфрамит, шеелит, F-апатит – характерные гранитофильные минералы, типоморфные для улялегских рапакиви, выходящих на дневную поверхность в ~2 км от месторождения Новые Пески. (Иващенко, и др., 2015). В.И.Иващенко и П.В.Фролов отмечают в своей работе (Иващенко, и др., 2015), что образование обнаруженных на месторождении Новые Пески минералов: висмут самородный, мальдонит, хедлейит, заварицкит, фармакосидерит – не могло происходить до внедрения гранитов рапакиви, так как рассматриваемое месторождение находится в зоне температурного воздействия Улялегского массива, где температура достигала 400 – 500 ^{0}C а область температурной устойчивости перечисленных минералов значительно ниже 400 ^{0}C. Наличие мальдонита и золотосодержащего висмута самородного (Au – до 12%) может быть свидетельством проявления здесь инициируемого рапакиви рудного процесса, соответствующего модели LBCM (Liquid Bismuth Collector Model). Минералогическими признаками участия гранитов рапакиви в заключительных стадиях формирования месторождения Новые Пески, вероятно, являются заварицкит – BiOF и фармакосидерит, отражающие фторидную и калиевую специфику наиболее поздних гидротермально-метасоматических преобразований на месторождении.

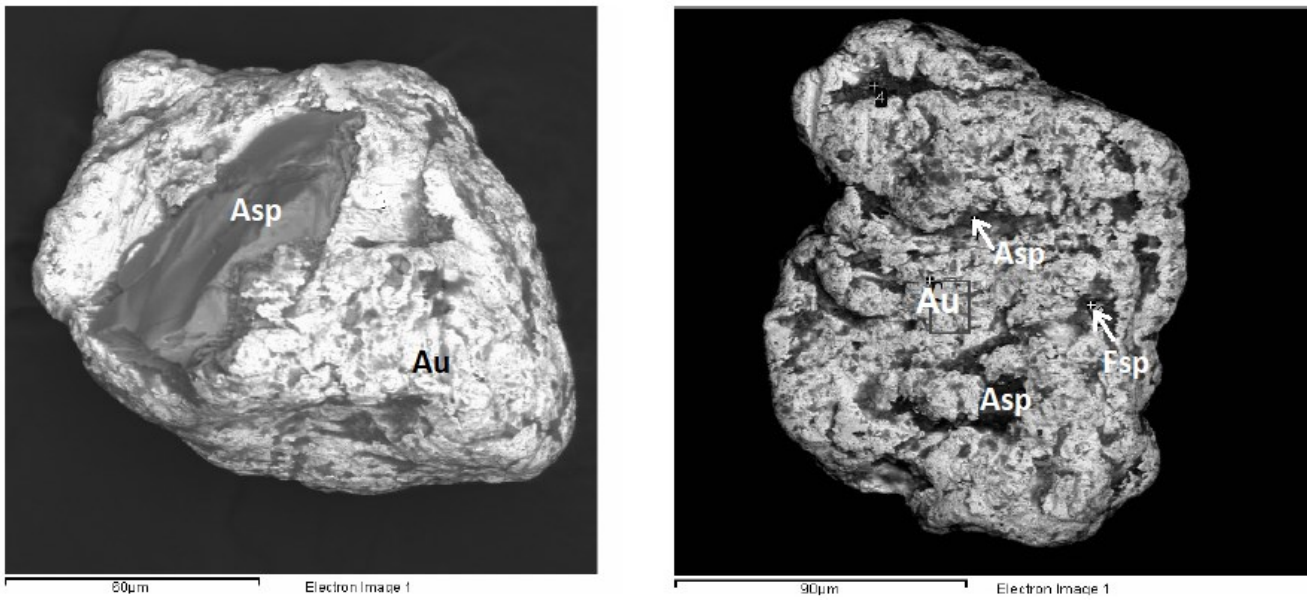
На месторождении золото представлено в трех основных позициях (Рисунки 9 – 10): 1) в виде мелких (первые микроны) включений в арсенопирите; 2) в виде более крупных (10–25 мкм)

выделений, приуроченных к трещинкам катаклаза в арсенопирите; 3) в виде свободных выделений в силикатной матрице породы, причем присутствуют как мелкие выделения, так и крупные (размером >100 мкм) золотины. Золото высокопробное (84.3–89.5 % Au); в крупных выделениях оно содержит примесь Cu до 1.1 масс. %. Крупные золотины более высокопробные (Докучаев, и др., 2013).



а б в

Рисунок. 9 Тонкая вкрапленность золота в арсенопирите и свободное золото среди силикатных фаз (Докучаев, и др., 2013). а – изображение в отраженном свете; б – деталь снимка (а), изображение в обратно-отраженных электронах; в – выделения золота в межзерновом пространстве зональных кристаллов арсенопирита, изображение в обратно-отраженных электронах



а б

Рисунок. 10 Тонкодисперсное золото в сульфидах (Кевлич, и др., 2016).
а – включение арсенопирита (Asp) в золоте (Au); б – золото (Au) с включениями арсенопирита (Asp) и полевых шпатов (Fsp)

Ранняя золото-леллингит-арсенопиритовая ассоциация на стадии привноса серы сменяется золото-арсенопирит-пиритовой, затем арсенопирит вообще сечется более поздними прожилками пирита. Содержания элементов в рудных зонах и околорудных метасоматитах колеблются и составляют (г/т): Co 60.1–243.5; Ni 2.3–9.0; Cu 83–451; Zn 33.3–171.5; Sb 1.26–6.8;

W 1–79; Pb до 17; Bi 0.3–3.0; Ag 0.07–0.14. Устанавливается прямая корреляция Au и As: она прослежена в ряде скважин, подсекающих рудные зоны. Однако это совпадение не всегда полное, так как золото – гораздо более низкотемпературный минерал, чем арсенопирит (Кулишевич, и др., 2014).

Содержание и распределение золота в арсенопиритовых рудах крайне неравномерное – от 0.1 до 20 – 56.4 г/т (Кулишевич, и др., 2014). Более высокие концентрации золота тяготеют к разнозернистым и гнездовым участкам руд. Тонкодисперсное, «точечное» и «пленочное» золото-1 (1-й генерации) выделяется на границе двух минералов – арсенопирита и леллингита или в арсенопирите. Иногда оно встречается в срастании с тонкодисперсным висмутом, мальдонитом или галенитом. Известно, что мальдонит $AuBi_2$ образуется при $T < 373\ ^0C$, очевидно, что эту температуру можно считать близкой к начальной при образовании золота-1 и висмута. Золото-2 (2-й генерации) встречается в более крупных самостоятельных зернах размером 10–40 мкм, иногда в хорошо ограненных кристаллах. Наблюдались также совместные срастания золота и циркона в арсенопирите. Золото-2 обычно тяготеет к участкам руд, где устанавливается наибольшее замещение леллингита. Золото-1 и 2 высокопробное, оно содержит до 3.44–12% Ag, в среднем ~7% Ag (Кулишевич, и др., 2014).

Изохронный возраст 2583±16 млн. лет, полученный по результатам изотопных исследований, В.И. Иващенко и соавторов (Иващенко, и др., 2018) предлагают считать в качестве возраста золоторудного процесса.

Рассматриваемые в настоящей работе золоторудные объекты имеют разную степень изученности, и в процессе исследования этих объектов некоторые геологические и минералогические данные могут дополняться и изменяться. В настоящее время более активно ведется изучение месторождения Новые Пески, однако, по имеющимся на сегодня данным можно выделить следующие общие для обоих объектов черты:

- расположение в зеленокаменных поясах архейского возраста;

- рудоконтролирующими факторами являются шир-зоны с вероятным влиянием гранитных интрузий;

- золото высокопробное, встречается в свободном виде, а также образует срастания и включения в других минералах;

- мелкий масштаб оруденения;

- развитый на исследуемых участках рыхлый покров представлен моренными отложениями и развивающимися на них почвами.

Также оба золоторудных объекта имеют схожие по минеральному составу рудные ассоциации, однако, рудопроявление Йоусиярви менее изучено и, вероятно, список представленных на данном объекте рудных минералов является неполным.

Отличительной чертой для обоих объектов являются вмещающие породы – двуслюдяные сланцы на рудопроявлении Йоусиярви и амфиболиты на Новых Песках.

Рассматриваемые рудопроявления имеют больше общих черт, чем различий, что позволяет использовать участки, на которых они расположены, для исследования форм нахождения и общих закономерностей поведения золота и сопутствующих элементов в рыхлом покрове, перекрывающих эти объекты.

2.2 Рыхлые отложения Карелии

Скандинавский ледяной покров, центральная часть которого располагалась в области Скандинавских гор, покрывал территорию Финляндии и северо-западную часть Русской равнины несколько раз в течение Четвертичного периода, но сколько раз ледник покрывал эти участки, точно не известно. Поскольку территории располагались близко к центру оледенения, каждый ледник с большей степенью разрушал часть предыдущих залежей межледниковых и ледниковых отложений. Поэтому в большинстве случаев отложения, накопленные в течение последнего ледникового периода (Валдайское), перекрывают докембрийские породы, кроме некоторых отдельных следов Московского и Днепровского оледенений в северной Финляндии (Лапландия) (Lunkka, et al., 2004).

Основная морена как на территории Финляндии, так и республики Карелия имеет сплошное плащеобразное залегание и покрывает даже наиболее высокие точки местности, лишь изредка прерываясь выходами кристаллических пород. Мощность моренной толщи неоднородна и колеблется от нескольких сантиметров на повышениях до десятков метров в понижениях коренного рельефа. По содержанию пылеватой фракции морена Карелии может быть подразделена на 1) песчаную, 2) супесчаную и 3) суглинистую. Песчаная морена слагает преимущественно северные и западные районы республики Карелия, супесчаная – южные и восточные. Анализируя закономерности распределения различных видов морены, Г.С. Бискэ (Бискэ, 1959) в своей работе отмечает, что литология подстилающих пород отказывает решающее влияние на механический и минералогический состав морен, определяя его главные черты; более же мелкие детали и отклонения от этой зависимости можно относить к влиянию вторичных процессов, при которых происходило отложение морены. Эти обстоятельства, по мнению автора, указывают на незначительный перенос обломочного материала морены в период последнего оледенения в Карелии (Бискэ, 1959).

Территория обоих исследуемых участков повсеместно перекрыта чехлом рыхлых отложений. На участке Пиилола рыхлые отложения представлены мореной и развивающимися на ней подзолами. На рудопроявлении Новые Пески рыхлые отложения также представлены почвами данного типа и мореной, но морена на этом участке достаточно маломощна и выветрена и по своим внешним признакам мало отличима от почвообразующего горизонта С, поэтому в дальнейшем горизонт, залегающий непосредственно на коренных породах на данном участке, будет обозначаться как горизонт С.

Как было отмечено выше, на обоих исследуемых участках распространены почвы типа подзолы. В классификации почв России (2004) эти почвы относят к отделу альфегумусовых. Почвы отдела характеризуются морфологически и аналитически выраженной иллювиальной

аккумуляцией алюмо-железо-гумусовых соединений, формирующих специфический хемогенный Al-Fe-гумусовый (альфегумусовый) горизонт B_{hf} коричневых или охристо-бурых тонов (Шишов, и др., 2004). Подзолы формируется в гумидных ландшафтах Европейского Севера (в подзонах средней и южной тайги) под хвойными и мелколиственно-хвойными лесами с кустарничково-моховым покровом, при промывном типе водного режима, на бескарбонатной морене и флювиогляциальных отложениях. Профили подзолов образовались сотни лет тому назад в результате совместного проявления биогеохимического круговорота веществ в экосистемах тайги, кислотного гидролиза почвенных минералов, лессиважа, элювиально-глеевого процесса при ярком дефиците в лесном опаде ионов кальция и соединений азота. Важную роль в дифференциации профилей подзолистых почв играет нисходящая (и латеральная) водная миграция продуктов почвообразования в условиях очень кислой реакции (Яшин, и др., 2015). Диагностируются подзолы по сочетанию подстилочно-торфяного, подзолистого и альфегумусового горизонтов, а также четкой, коррелирующей с морфологическим строением, элювиально-иллювиальной дифференциацией силикатных и несиликатных форм полуторных оксидов (Шишов, и др., 2004).

Общая схема генетических горизонтов, свойственная подзолам, имеет следующий вид: **О – Е – B_{hf} – С** (Шишов, и др., 2004). В подзолах гумусово-аккумулятивный горизонт не образуется (Яшин, и др., 2015). Индекс **A_2**, соответствующий подзолистому горизонту, можно встретить в ряде работ, например: А.В. Барановская и Е.М. Перевозчикова (Барановская, и др., 1958), В.Ф. Вальков и соавторы (Вальков, и др., 2004), С.П. Гриппа (Гриппа, 2006). В работе И.М. Яшина и А.Д. Кашанского (Яшин, и др., 2015) индекс **A_2** не употребляется, поскольку символ «**А**» означает аккумуляция веществ, для обозначения подзолистого (элювиального) горизонта в данной монографии используются индексы EL, E. В настоящей работе для обозначения подзолистого горизонта будет использоваться индекс Е в соответствии с Классификацией почв России 2004 г.((Шишов, и др., 2004).

Расшифровка значений индексов по генетическим горизонтам, свойственным подзолам (Шишов, и др., 2004; Яшин, и др., 2015):

О – лесная подстилка; бывает оторфованная, мощность от 2 до 10 см. Может быть дифференцирована на три подгоризонта: торфяный, торфяно-перегнойный и перегнойный.

Е - элювиальный (подзолистый) горизонт: чаще белёсый с сероватым и палевым оттенками; плитчатый, листоватый или мучнистый (остаётся только SiO_2 при сильном кислотном гидролизе почвенных минералов); в слабоподзолистых почвах данный горизонт **EL_1** выражен в виде отдельных чётких белёсых пятен, в средне- и сильноподзолистых аналогах **EL_2, EL_3** – сплошной, мощностью 10-20 см и более.

B_{hf} – иллювиально-железисто-гумусовый (альфегумусовый) горизонт – окрашен в бурые, охристые или коричневые тона, часто имеет несколько более тяжелый гранулометрический состав по сравнению с подзолистым горизонтом за счет иллювиальной аккумуляции силикатных и несиликатных форм железа и алюминия. Четкое профильное элювиально-иллювиальное перераспределение полуторных оксидов происходит на фоне общей десиликации профиля и обогащения его полуторными оксидами по сравнению с почвообразующей породой. Самый плотный в профиле, мощность сильно варьирует от 25 до 85 см.

C – почвообразующая порода – покровные бескарбонатные суглинки, на границе с гор. B/C, слабо изменённые процессами почвообразования.

Мощность почвенного профиля варьирует от 1,5 до 2,5 м. От 10% водного раствора HCL вскипание по всему профилю отсутствует (Яшин, и др., 2015).

Основные подтипы в типе подзолов выделяются в зависимости от особенностей органогенного и альфегумусового горизонтов, по признаку языковатости, по наличию контактного осветления и иллювиирования глины, связанных с литологической неоднородностью субстрата, по проявлению оглеения и механических нарушений в верхней части профиля (Шишов, и др., 2004).

Среди подзолов выделяют следующие подтипы (Шишов, и др., 2004):

1. Грубогумусированные (O_{ao} – E – B_{hf} – C). Характеризуются присутствием в нижней части подстилочно-торфяного горизонта грубогумусового материала.
2. Перегнойные (O_h – B_{hf} – C). Характеризуются присутствием в нижней части подстилочно-торфяного горизонта темного перегнойного материала.
3. Иллювиально-железистые (O – E – B_f – C). Характеризуются относительно светлой окраской иллювиального горизонта, содержащего не более 2% гумуса. Содержание гумуса в подзолистом горизонте около 0,5-1%. Содержание оксалаторастворимых форм оксидов железа и алюминия менее 1 %. Содержание илистой фракции в почвах низкое, ее внутрипрофильное перераспределение обычно имеет элювиально-иллювиальный характер.
4. Иллювиально-гумусовые (O – E – B_h – (B_f) – C). Характеризуются темной окраской иллювиального горизонта, содержащего обычно 5-6%, иногда до 10% гумуса. Содержание оксалаторастворимых форм железа выше, чем в типичных, и составляет 2-5%. Профильное распределение оксидов железа и алюминия проявляется во всех гранулометрических фракциях и не всегда коррелирует с распределением илистой фракции, которая чаще всего имеет равномерное или аккумулятивное распределение.
5. Охристые (O – E – B_{hfan} – C). Отличаются высоким содержанием во всех горизонтах, особенно в альфегумусовом, аморфных форм SiO_2 и R_2O_3. Преимущественно

распространены в зоне слабых пеплопадов, но могут образовываться и на элюво- делювии основных изверженных пород, содержащих вулканическое стекло.

6. Псевдофибровые (O – E – $B_{hf\,ff}$ – C).
7. Языковатые (O – E – B_{hfy} – C). Характеризуются присутствием в профиле глубоких (до 50-70 см) узких языков, заполненных осветленным материалом подзолистого горизонта.
8. Литобарьерные (O – E – B_{hf} – D_e – D).
9. Глинисто-иллювиированные (O-E-B_{hf} – D_t – D).
10. Контактно-осветленные (O – E – B_{hf} – E – D). Почвы этого подтипа диагностируются по наличию осветления в нижней части легкого наноса на контакте с суглинисто-глинистым субстратом.
11. Глееватые (O – E – B_{hf} – B_{hfg} – C_g. Характерны для слоистых песчаных отложений, наиболее широко распространены в Западной Сибири и на севере Русской равнины.
12. Турбированные [O+E+B_{hf}]$_{tr}$ – B_{hf} – C.

Поскольку территория Карелии еще сравнительно недавно освободилась от ледникового покрова и сложена слабо выветрившимися породами, богатыми первичными минералами, а также, возможно, благодаря ее сильно пересеченному рельефу и легкому механическому составу почв, благоприятствующим, с одной стороны, поверхностному стоку и быстрой фильтрации выпадающих осадков, с другой,— интенсивно протекающий под пологом хвойных лесов с моховым покровом подзолистый процесс еще не успел проникнуть в почвы на большую глубину (Барановская, и др., 1958).

Для подзолов южной Карелии, развитых на водоразделах, характерна сравнительно слабая выраженность гумусово-иллювиального процесса, то есть вымывания растворимых форм органического вещества из верхних горизонтов почвы и скопления их в нижних горизонтах. В почвах более северных районов Карелии, развитых на аналогичных породах, в тех же условиях залегания, гумусово-иллювиальный процесс проявлен в большей степени (Барановская , и др., 1958).

Глава 3. Характеристика рыхлого покрова участков Новые Пески и Пиилола

3.1Опробование рыхлого покрова

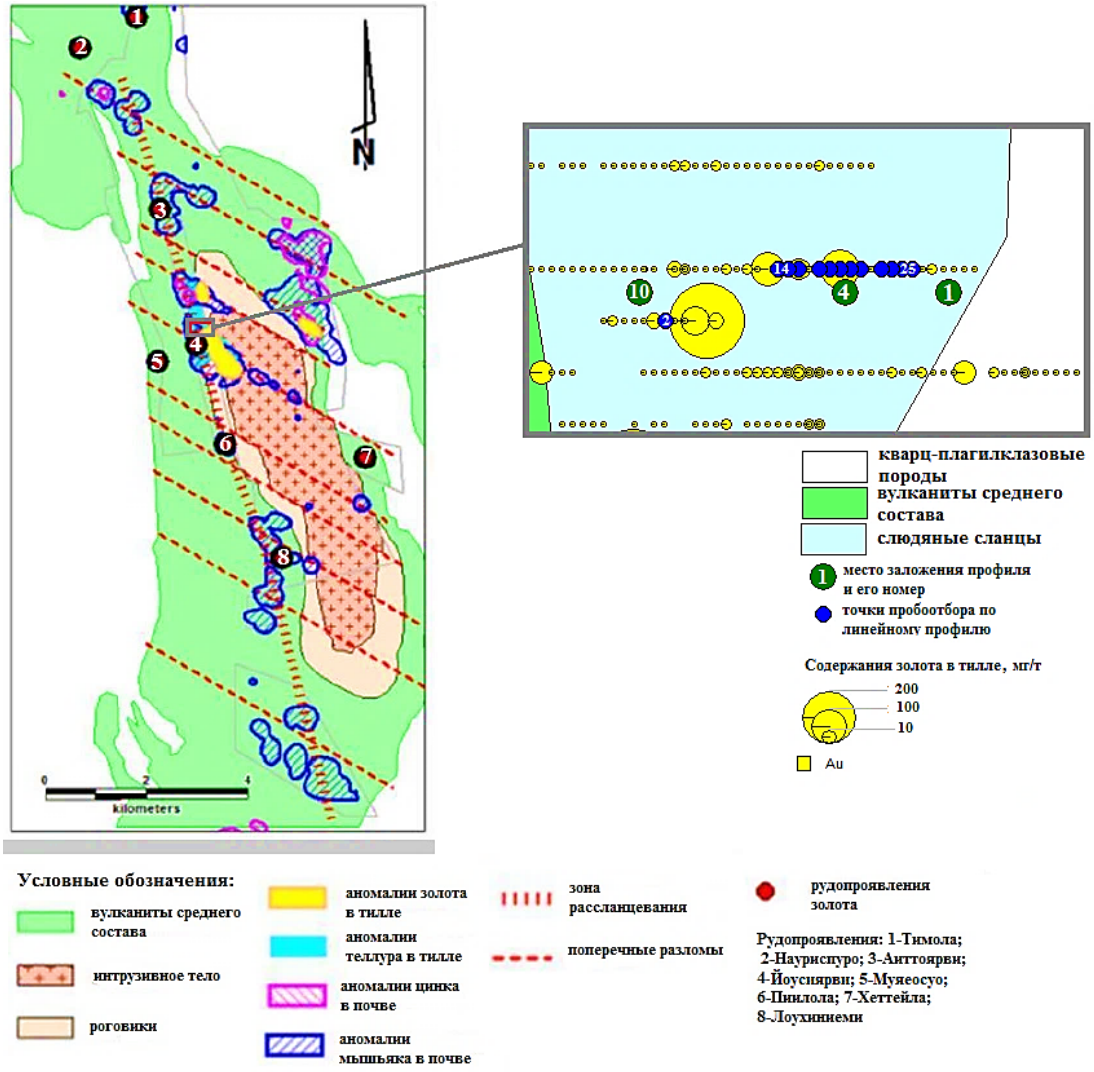


Рисунок 11. Схематическая геологическая карта участка отбора проб на лицензионной площади Пиилола (Kellaway, 2013).

На территории лицензионной площади Пиилола в пределах золоторудного проявления Йоусиярви (Рисунок 11) проводился отбор точечных проб из почвенных горизонтов Е (глубина отбора 0.05 – 0.3 м), В (глубина отбора 0.3 – 0.5 м), С (глубина отбора 0.8 – 1.0 м). Пробы горизонтов Е и В были отобраны из закопушей по линейному профилю вкрест простирания предполагаемой минерализованной зоны (длина профиля 120 м, расстояние между точками отбора – 10м). Линейный профиль был заложен над одним из профилей тиллевой съемки, проведенной компанией Mineral Exploration Network (Finland). Отбор тилла проводился с глубин 2 – 3 м; впоследствии пробы донной морены были переданы автору данной работы для проведения дальнейших исследований. Также на участке рудопроявления Йоусиярви было

заложено три вертикальных почвенных разреза, в которых проводился отбор почвенных горизонтов E, B, C для модельного эксперимента (профили №1, №4, №10, Рисунок 11). Фактический материал представлен 48 пробами рыхлых отложений.

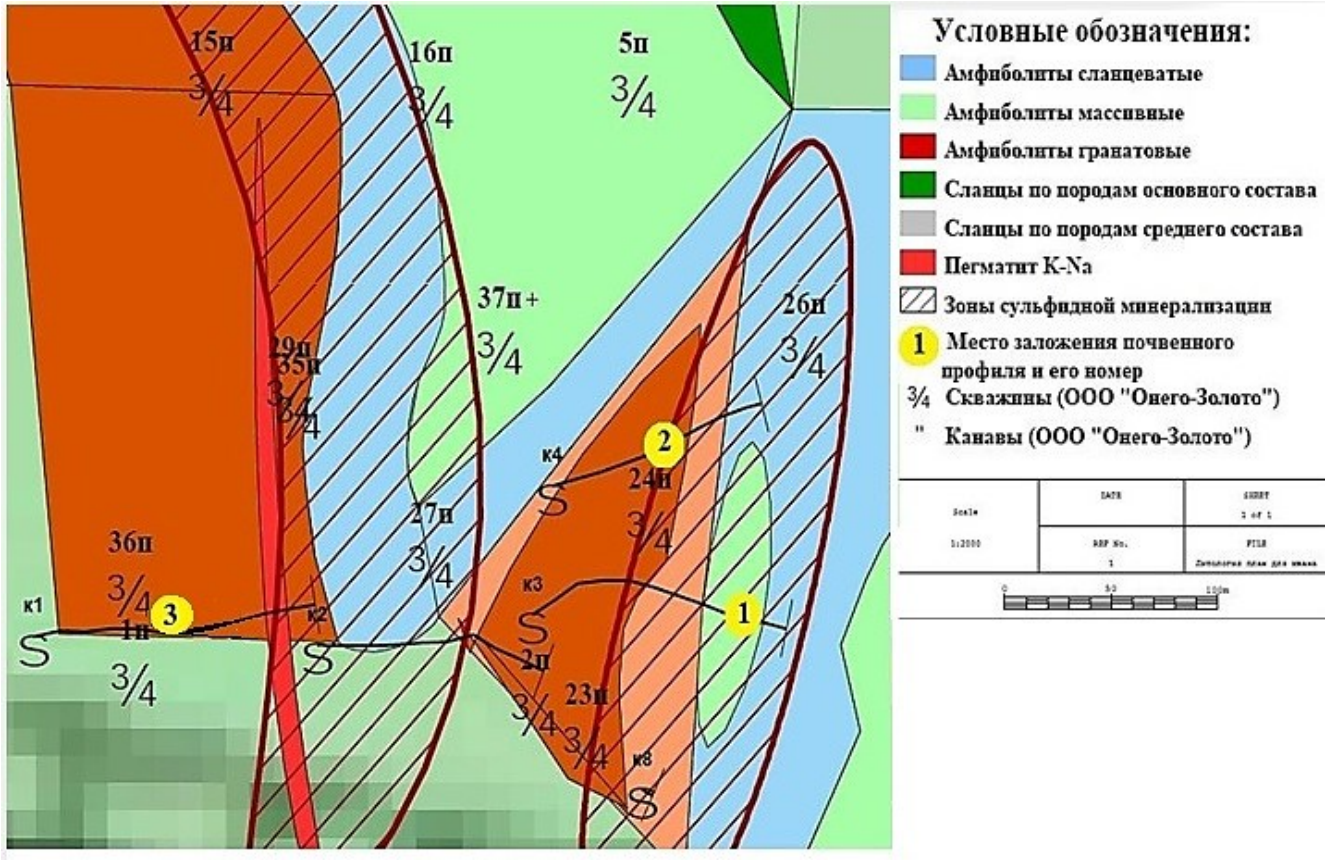


Рисунок 12. Схематическая геологическая карта участка отбора проб на месторождении Новые Пески (составил В.М.Тытык).

На рудопроявлении Новые Пески проводилось опробование горизонтов E (подзолистый, глубина отбора 0.1 – 0.15 м), B (иллювиальный, глубина отбора 0.3 – 0.4 м) и C (почвообразующий, глубина 0.1 м над коренными породами) из трех почвенных разрезов (Рисунок 12), заложенных над рудной (почвенный разрез №1) и околорудной зонами (почвенный разрез№2), а также за их пределами (почвенный разрез №3). Фактический материал представлен 9 образцами почв.

3.2 Минералого-геохимическая характеристика рыхлого покрова

Для лабораторных исследований была использована фракция менее 1000 мкм, за исключением CHN-анализа, для проведения которого необходима фракция менее 250 мкм и донной морены, которая была передана автору работы в виде образцов с фракцией менее 60 мкм.

Определение минеральных фаз в образцах рыхлого покрова проводилось методом рентгенофазового анализа (Таблица 4). Анализ проводился на автоматическом порошковом дифрактометре Phaser 02 (Bruker) в ресурсном центре СПбГУ. Характеристика условий съёмки:

Напряжение – 30 кВ

Сила тока – 15 мА

Анод – Co (при съемке проб почв), Cu (при съемке морены)

Фильтры: β, Fe-β.

Подготовка проб для анализа проводилась по стандартной методике пробоподготовки. Результаты анализа представлены в приложении №1 раздел 1.2.

Для определения соотношения содержаний глинистых минералов, полевого шпата и кварца в исследуемых образцах использован полнопрофильный анализ методом Ритвельда (Таблица 4). Данный анализ является методом бесстандартного количественного фазового анализа и требует структурной модели для каждой фазы анализируемого вещества. Идея метода состоит в использовании интенсивности рассеяния в каждой точке полного дифракционного профиля дифрактограммы при подгонке рассчитанного профиля к экспериментальному путем варьирования профильных структурных параметров модели дифрактограммы.

Определение количества углерода ($C_{орг}$) в горизонтах рыхлого покрова проводилось на приборе CHN 628, позволяющем устанавливать количественные содержания углерода, водорода и азота в органических образцах, с пределами обнаружения 0.02, 0.1 и 0.04 мг соответственно. Точность определения составляет от 0.5% для азота и углерода и от 1% для водорода. Масса навески анализируемого материала зависит от предполагаемого количества углерода, в данном случае анализировались подзолистые почвы и донная морена, для которых характерны невысокие содержания аналита, поэтому навеска составляла 0.44 – 0.55 г. Сущность CHN анализа заключается в окислении образца в печи при температуре 850 °C в атмосфере кислорода. В результате быстрого сгорания углерод, водород, азот образца окисляются до CO_2, H_2O и NO_x, и затем прогоняются в потоке кислорода через вторую печь для последующего окисления при температуре 750 °C и удаления частиц. Затем отбирается аликвота гомогенизированного газа для анализа на водород и углерод. Азот анализируется отдельно после его восстановления до N_2 и удаления воды и диоксида углерода. Результаты проведенных определений углерода представлены в Таблице 4, результаты для водорода и азота представлены в Приложении №1 раздел 1.1 и не приводятся в основном тексте работы, поскольку значения этих элементов в

большинстве проб близки к пределам обнаружения и могут иметь высокую погрешность определения.

Определение количества гумуса и его группового состава. Групповым составом гумуса условно называют общее содержание в почве гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), выделяемых по той или иной схеме экстракции, и часть гумуса, оставшуюся в почве в виде нерастворимого (негидролизуемого) остатка. В качестве экстрагентов используют разбавленные растворы едких и углекислых щелочей, пирофосфата натрия, минеральных кислот.

Все вещества, растворимые в щелочных растворах и осаждаемые из них кислотой, называют группой гуминовых кислот; неосаждаемую часть органических веществ, остающуюся в кислом фильтрате, условно относят к группе фульвокислот. Выделение гумусовых кислот проводилось пирофосфатным экспресс-методом Кононовой и Бельчиковой (Кононова, и др., 1961) в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой. Для определения количества углерода ГК ($С_{ГК}$) и ФК ($С_{ФК}$), а также общего содержания гумуса был использован метод И.В. Тюрина в модификации В.Н. Симакова (Новицкий , и др., 2009).

Измерение активной кислотности (pH). Под активной кислотностью понимают концентрацию свободных ионов водорода в почвенном растворе, то есть в жидкой фазе почвы. Активная кислотность почвенного раствора вызывается главным образом растворимыми органическими кислотами, образующимися в почве при распаде органических веществ. Далее, подкисляющее действие на почвенный раствор в весьма малой степени может оказывать углекислота. Кроме того, фактором активной кислотности в почве могут быть некоторые минеральные соли A1 и Fe (Гаркуша, 1963).

Определение активной кислотности почвенного раствора проводилось согласно методике Н.И.Алямовского. Этот метод позволяет определять реакцию в пределах pH от 4 до 8. В почвенном растворе и различных почвенных вытяжках мы чаще всего встречаемся со следующими значениями pH (Гаркуша, 1963):

pH=8 – почва щелочная

pH=7 – почва нейтральная

pH=6 – почва слабокислая

pH=5 – почва кислая

pH=4 – почва сильнокислая

pH=3 – почва очень сильнокислая

Активная кислотность (pH) измерялась в водных вытяжках горизонтов рыхлого покрова на портативном pH-метре HANNA-Checker (Таблица 4).

Измерение размеров почвенных частиц проводилось методом лазерной дифракции для фракции менее 1 мм в Ресурсном Центре СПбГУ «Инновационные технологии композитных наноматериалов» на приборе Mastersizer 3000. Для измерения размерности частиц была проведена предварительная обработка суспензий почвенных образцов ультразвуком. Измерение также проводилось с применением ультразвука, однако, полученные результаты оказались неудовлетворительными в связи с особенностями исследуемого материала, большим разбросом значений размеров частиц и спецификой метода измерения, поэтому результаты этого исследования в настоящей работе не приводятся.

Почвы рассматриваемых регионов являются кислыми, лишь в нескольких образцах pH среды был слабокислым или нейтральным (Таблица 4). Накопление органического вещества, одного из компонентов почвенного поглощающего комплекса, происходит в иллювиальном горизонте, причем его содержания в почвах участка Пиилола немного выше, чем в почвах участка Новые Пески, на обоих участках гумус имеет преимущественно фульватный состав. Распределение глинистых минералов в профиле рыхлого покрова различно: на участке Пиилола их наибольшее содержание установлено в иллювиальном горизонте и донной морене, а на участке Новые Пески увеличение содержания происходит от верхнего горизонта к нижнему.

Таблица 4. Минералого-геохимическая характеристика рыхлого покрова: а - участок Пиилола; б - участок Новые Пески.

а)

Горизонт	pH	Содержание $C_{орг}$, масс.% (CHN-анализ)	Содержание гумуса, масс.%	Содержание $C_{ГК}$, масс.%	Содержание $C_{ФК}$, масс.%	Содержание глинистых минералов, масс.%	Основные минеральные фазы
E	5.6 – 6.9	0.55 – 1.05 среднее – 0.81	0.52 – 1.55 среднее – 1.09	0.24 – 0.36 среднее – 0.30	0.01 – 0.66 среднее – 0.33	5.8	кварц, плагиоклаз, амфибол, монтмориллонит, тальк
B_h	5.1 – 5.6	1.08 – 3.34 среднее – 1.89	2.07 – 10.36 среднее – 5.56	0.15 – 1.25 среднее – 0.63	1.05 – 5.50 среднее – 2.58	9.2	кварц, плагиоклаз, мусковит, гидромусковит, хлорит, амфибол, каолинит
C	5.2 – 5.7	0.14 – 0.77 среднее – 0.55	0.30 – 1.77 среднее – 1.22	0.17 – 0.25 среднее – 0.20	0.01 – 1.43 среднее – 0.51	7.5	кварц, плагиоклаз, микроклин, мусковит, хлорит, амфибол, пирофиллит, доломит, сепиолит
M	5.5 – 7.0	0.14 – 3.30 Среднее – 1.30	0.34 – 5.52 среднее – 2.38	0.10 – 0.66 среднее – 0.29	0.10 – 2.54 среднее – 1.09	13.1 – 16.6 среднее – 14.8	кварц, микроклин, хлорит, альбит, амфибол, мусковит, тальк, каолинит

б)

Горизонт	pH	Содержание $C_{орг}$, масс.% (CHN-анализ)	Содержание гумуса, масс.%	Содержание $C_{ГК}$, масс.%	Содержание $C_{ФК}$, масс.%	Содержание глинистых минералов, масс.%	Основные минеральные фазы
E	4.9 – 5.4	0.45 – 0.66 среднее – 0.57	0.76 – 2.55 среднее – 1.39	0.15 – 0.41 среднее – 0.27	0.25 – 1.07 среднее – 0.54	4	кварц, микроклин, альбит, роговая обманка, мусковит, кальцит, доломит
B_f	5.7 – 6.0	1.00 – 1.44 среднее – 1.15	1.44 – 2.38 среднее – 1.99	0.16 – 0.25 среднее – 0.19	0.67 – 1.13 среднее – 0.96	7	кварц, альбит, микроклин, роговая обманка, биотит, хлорит
C	5.2 – 6.4	0.09 – 0.54 среднее – 0.28	0.17 – 0.93 среднее – 0.45	0.10 – 0.15 среднее – 0.11	0.0 – 0.39 среднее – 0.15	12	кварц, альбит, роговая обманка, мусковит, микроклин, тальк, хлорит

Как было отмечено ранее, на рассматриваемых участках характерно развитие почв подзолистого типа. Основные подтипы в типе подзолов выделяются в зависимости от особенностей горизонтов. В соответствии с Национальным атласом почв Российской Федерации (Коллектив Авторов, 2011) для участка Новые Пески характерны подзолы, относящиеся к иллювиально-железистому (иллювиально-малогумусному) подтипу. Иллювиально-железистые подзолы имеют следующий профиль: О – Е – B_f – С, для этих почв характерно невысокое, не превышающее 2%, содержание гумуса в иллювиальном горизонте и 0,5 – 1,0 % – в элювиальном; состав гумуса – фульватный (Шишов, и др., 2004). Представленные в таблице значения содержаний гумуса в почвах участка Новые Пески достаточно близки характеристикам иллювиально-железистых подзолов, поэтому могут быть отнесены к данному подтипу.

Подзолы, развивающиеся на участке Пиилола, не совсем удовлетворяют характеристикам иллювиально-железистых подзолов из-за большего содержания гумуса в иллювиальном горизонте. Содержания 5 – 6 % гумуса в иллювиальном горизонте характерно для иллювиально-гумусовых подзолов (Шишов, et al., 2004), однако, на электронном портале единого государственного реестра почвенных ресурсов России (2020) приводится значение содержания гумуса – 3 % . Иллювиально-гумусовые подзолы имеют профиль: О – Е – B_h – (B_f) – С (Шишов, и др., 2004). Поскольку в почвах участка Пиилолы только в одном профиле были установлены значения ниже 3 %, но, в целом, среднее содержание органического вещества в горизонте B_h превышает 3%, то подзолы данного участка можно отнести к иллювиально-гумусовуму подтипу. Мокма и соавторы (Mokma, и др., 2004) по результатам исследований подзолов, развитых в восточной части Финляндии, классифицировали почву как Haplic Podzols (FAO1990) – что в российской классификации соответствует иллювиально-гумусовым подзолам, подзолам иллювиально-железистым и иллювиально-гумусовым без разделения, подзолам со вторым осветленным горизонтом (контактно-глееватые), подзолам сухоторфянистым и охристым. Из перечисленных подтипов только первые два соответствуют характеристикам почв, развитых на участке Пиилола, поэтому с большей уверенностью можно говорить о том, что почвы данной территории относятся к подтипу иллювиально-гумусовых подзолов. Таким образом, исследуемые в настоящей работе почвы относятся к стволу постлитогенных, отделу альфегумусовых, типу подзолы, подтипу иллювиально-железистые (Рисунок 13).

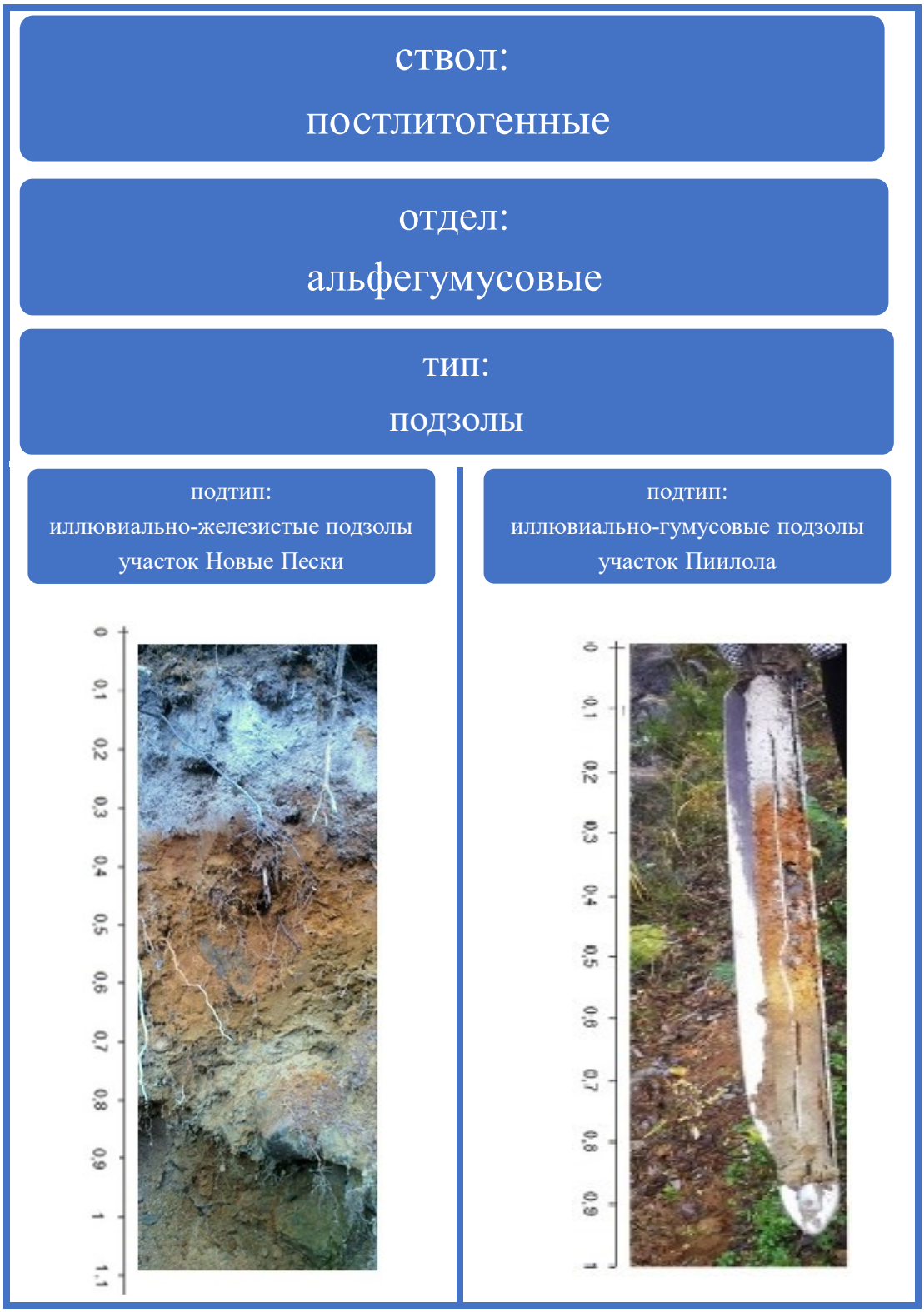


Рисунок 13. Типизация почв исследуемых участков.

3.3 Распределение золота и сопутствующих химических элементов в рыхлом покрове на участках Пиилола и Новые Пески

В горизонтах рыхлого покрова, помимо золота, анализировался следующий ряд элементов: As, Cu, Ni, Se, Te, Ag, Bi, Zn, Pb, Mo Выбор элементов, сопутствующих золотому оруденению, для исследования их совместного с золотом распределения в рыхлом покрове был основан на данных о рудных минеральных парагенезисах рудопроявления Йоусиярви и месторождения Новые Пески, а также на основе данных о химических элементах наиболее часто сопутствующих золотому оруденению на Балтийском щите (Карлос, 2002; Lukonin, 2008; Eilu et al., 2012). Установленные фоновые содержания золота в нижнем горизонте рыхлого покрова на участке Новые Пески составляет 3.0 мг/т (аномалия 1-го порядка – 3.8 мг/т, по данным ООО «Онего-Золото», количество анализов 119), на участке Пиилола – 3.3 мг/т (аномалия 1-го порядка – 5.2 мг/т, количество анализов 1902 (Черемазова, 2012)). Ниже представлены результаты анализа валовых концентраций химических элементов в исследуемых образцах рыхлого покрова, полученные рентген-флюоресцентным (XRF) методом (Таблица 5). Анализ проводился на портативных рентген-флюоресцентных анализаторах Омега Экспресс OSD 2000 и Дельта 50 (производитель – Olympus). Поскольку метод XRF имеет высокие пределы обнаружения, то результаты приведены лишь для небольшого количества элементов. Данные по концентрациям золота в образцах были получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-ICP-MS) на приборах Agilent 7700x и New Wave Research 266 (лаборатория Mineral Exploration Network).

Таблица 5. Распределение Au, As, Cu, Ni, Zn, Pb в почвенных профилях: а - участок Новые Пески; б - участок Пиилола.

а)

№ профиля	Горизонт	Au, мг/т	As, г/т	Cu, г/т	Ni, г/т	Zn, г/т	Pb, г/т
1 (над рудной зоной)	E	3.7	<2	<10	<17	<5	13
	B_f	6.5	16	<10	<17	20	16
	C	9.1	84	23	<17	<5	14
2 (над околорудной зоной)	E	6.7	<2	<10	<17	10	10
	B_f	2.3	<2	<10	<17	23	15
	C	4.7	<2	20	<17	22	14
3 (за пределами зоны рудной минерализации)	E	1.7	<2	<10	<17	11	13
	B_f	3.0	<2	<10	<17	26	15
	C	3.9	<2	<10	<17	17	12

Продолжение Таблицы 5
б)

№ профиля	Горизонт	Au, мг/т	As, г/т	Cu, г/т	Ni, г/т	Zn, г/т	Pb, г/т
1	E	2.6	<4	<10	<20	9	15
	B_h	2.9	12	23	<20	50	12
	C	2.5	8	<10	<20	24	8
	M	2.0	15	25	56	45	18
4	E	3.5	<4	<10	<20	7	8
	B_h	7.5	58	<10	<20	52	12
	C	6.9	50	21	<20	38	<5
	M	10.0	24	<10	20	22	6
10	E	0.9	22	<10	30	7	10
	B_h	2.6	324	<10	66	45	<5
	C	3.2	190	22	143	41	<5
	M	5.6	108	13	279	88	16

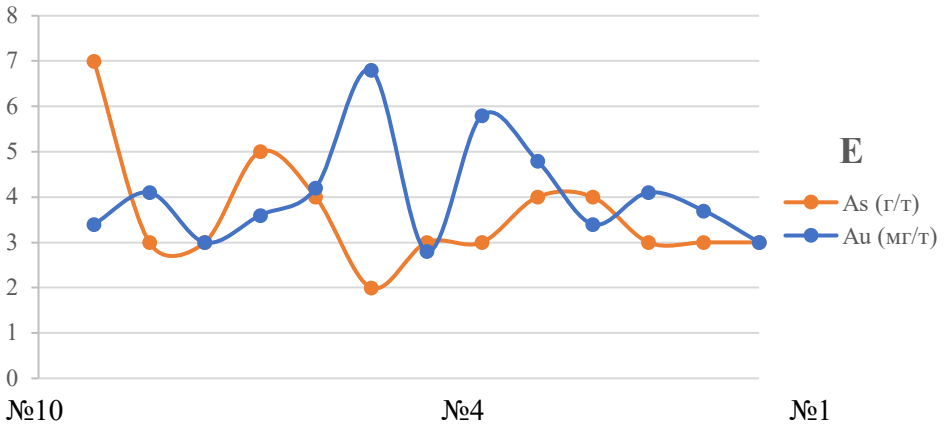
Концентрации золота, превышающие значения аномалии 1-го порядка, были установлены в профилях №№ 1, 2 на участке Новые Пески, что соответствует зоне распространения рудной минерализации и № 4 на участке Пиилола. Увеличение концентрации золота происходит преимущественно сверху – вниз по разрезу, за исключением разреза №1 на участке Пиилола и №2 на участке Новые Пески. Мышьяк и медь на участке Новые Пески также как и золото накапливаются в нижнем горизонте, при этом их концентрации ниже пределов обнаружения вне зоны рудной минерализации. На участке Пиилола медь также накапливается преимущественно в нижних горизонтах, мышьяк – в горизонте B_h и морене. Pb и Zn на обоих участках имеют наибольшие концентрации в иллювиальном горизонте за исключением профиля №10.

Ниже представлены результаты анализа проб, отобранных на участке Пиилола по профилю, пересекающему разрез №4, для которого были установлены повышенные содержания золота (Таблица 6, схема отбора проб изображена на Рисунке 11). В данном случае горизонт С не опробовался, поскольку установлено, что концентрирование элементов происходит преимущественно в иллювиальном горизонте и морене, но был проведен отбор образцов подзолистого горизонта, как ближайшего к поверхности.

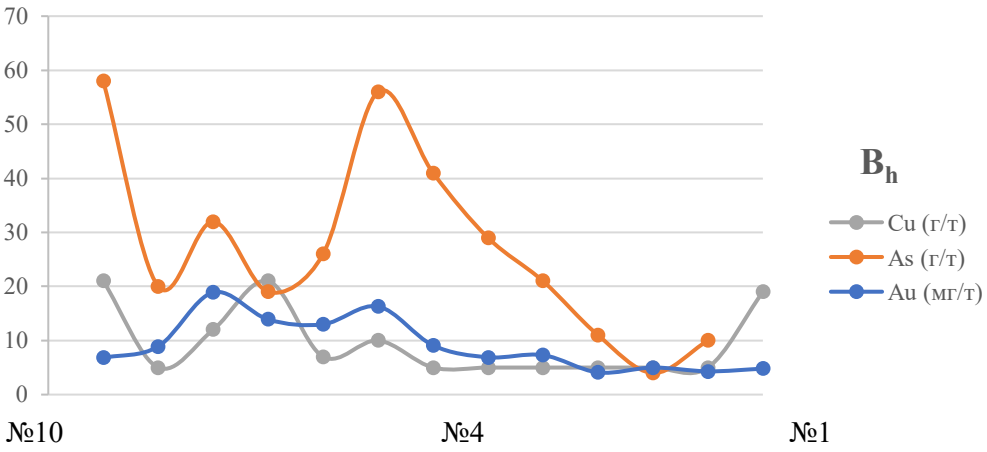
Таблица 6. Концентрации Au, As, Cu, Ni, Zn, Pb в образцах рыхлого покрова, отобранных по профилю вкрест аномалии.

Элемент	Горизонт	Концентрация элемента												
Au, мг/т	E	3.4	4.1	3.0	3.6	4.2	6.8	2.8	5.8	4.8	3.4	4.1	3.7	3.0
	B_h	6.8	8.9	18.9	13.9	13.0	16.3	9.1	6.9	7.3	4.1	5.0	4.3	4.8
	M	10.0	20.0	7.0	9.3	11.4	5.7	15.7	8.4	9.8	6.0	4.8	6.9	5.2
As, г/т	E	7	3	3	5	4	<2	3	3	4	4	3	3	3
	B_h	58	20	32	19	26	56	41	29	21	11	4	10	23
	M	108	15	13	9	45	13	24	30	51	30	11	22	15
Cu, г/т	E	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	B_h	21	<5	12	21	7	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	19
	M	13	5	9	13	11	31	5	10	18	11	7	17	25
Ni, г/т	E	25	<20	<20	<20	20	27	<20	<20	<20	<20	<20	20	<20
	B_h	167	<20	<20	20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	25	<20
	M	279	20	43	24	52	62	20	40	23	75	20	64	56
Zn, г/т	E	16	10	11	18	11	9	10	12	9	9	7	7	10
	B_h	51	85	52	37	67	73	50	51	51	52	43	64	58
	M	88	36	35	35	43	43	22	40	44	45	34	41	45
Pb, г/т	E	17	18	16	17	11	16	15	17	14	11	10	10	11
	B_h	15	20	23	13	15	17	16	12	14	16	16	12	16
	M	16	10	11	10	15	12	6	14	14	16	29	18	18

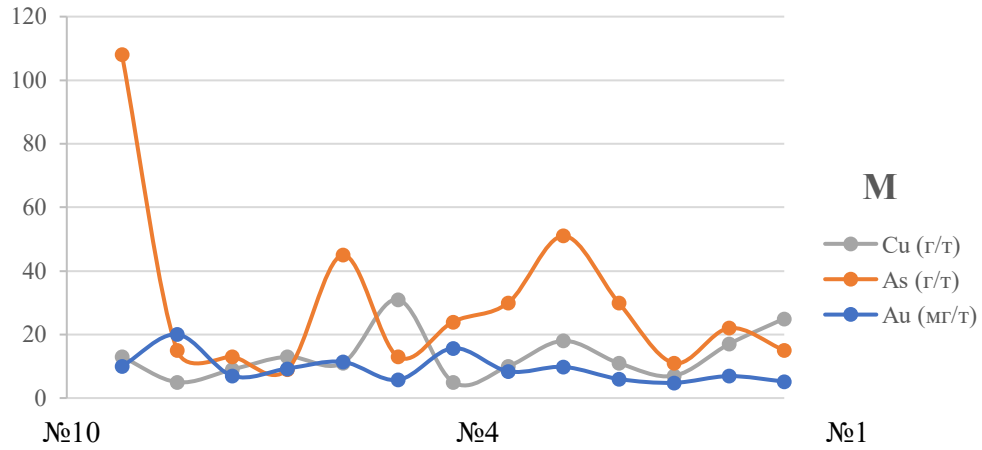
Используя данные Таблицы 6 были построены графики распределения золота, мышьяка и меди в горизонтах E, B_h и донной морене (Рисунок 14). Можно заметить, что не во всех точках пробоотбора удается выявить единую закономерность изменения концентраций элементов по разрезу. Частично это может быть связано с различной подвижность элементов в зоне гипергенеза, их формами миграции и свойствами среды, в которой они находятся.



Почвенные разрезы



Почвенные разрезы



Почвенные разрезы

Рисунок 14. Распределение золота, мышьяка и меди в горизонтах E, B_h и донной морене на участке Пиилола.

Глава 4. Метод постадийной экстракции

В природных системах элементы могут мигрировать в коллоидной, взвешенной и истинно растворенной форме (Рисунок 15). Взвешенные частицы – дисперсная фаза с размером частиц от 1 до 20 мкм, которые могут содержать мелкие песчинки, глинистые вещества, оксиды и гидроксиды железа и другие материалы, на которых могут сорбироваться химические элементы. Коллоидные частицы имеют размеры в диапазоне от 0,001 до 1,0 мкм и могут иметь как органическую, так и неорганическую природу. Среди истинно растворенных форм различают нейтральные молекулы, простые и комплексные ионы. Размер их менее 0,001 мкм (Богуш, и др., 2016).

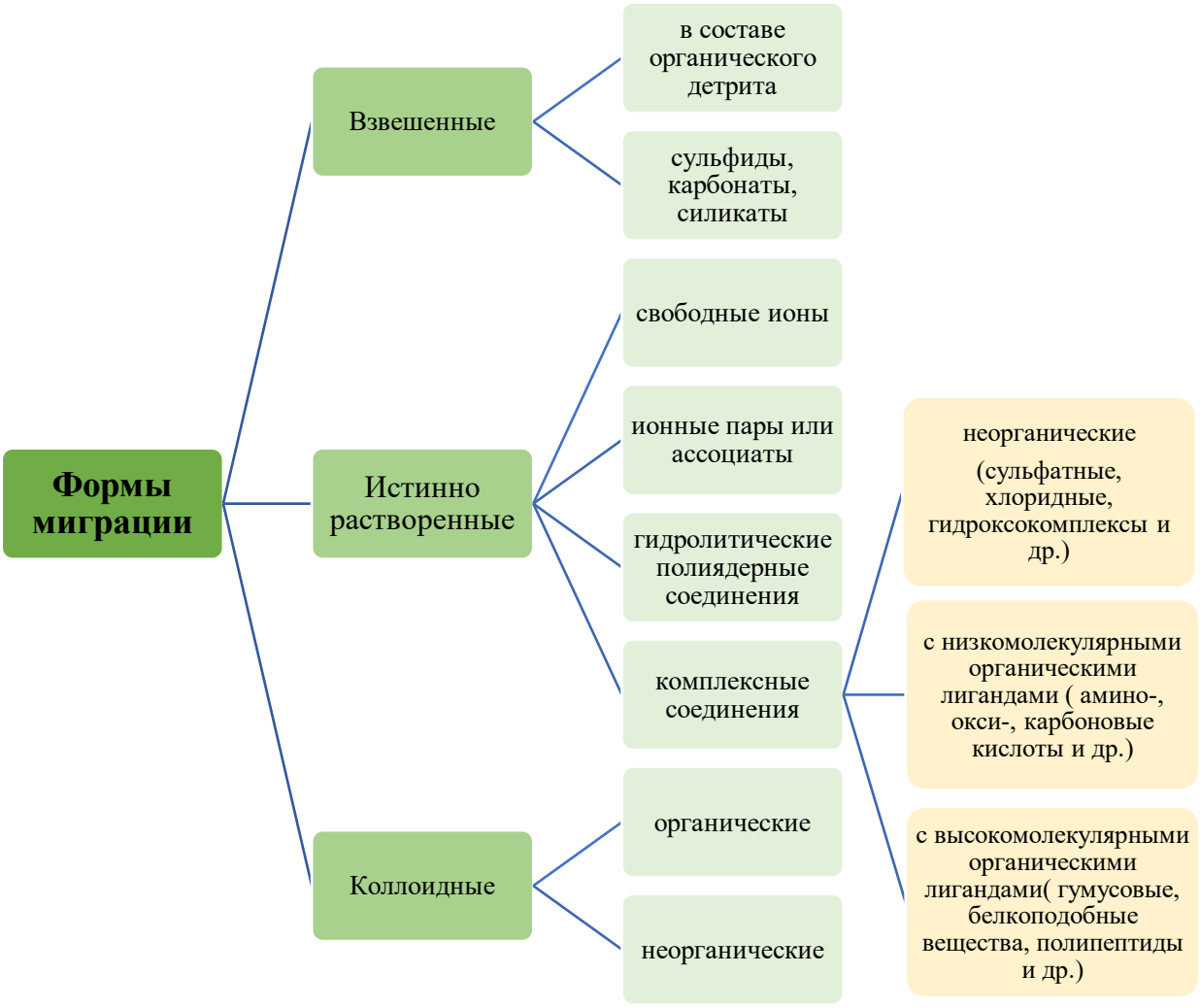


Рисунок 15. Формы миграции элементов (Богуш, и др., 2016).

Природные системы такие как озера, реки и почвы являются сложными и комплексными, в них происходит миграция химических элементов. При исследовании таких систем, в подавляющем большинстве случаев, приводятся данные по общей концентрации элементов, что позволяет судить только об уровне концентраций химических элементов в данной системе. Для

предсказания поведения элементов в компонентах окружающей среды, необходимы знания о формах их нахождения в этих средах. Для исследования форм нахождения элементов в твердом веществе (горные породы, почвы, донные осадки, отходы и т.п.) довольно часто используется метод постадийного выщелачивания (Богуш, и др., 2016), заключающийся в последовательной обработке навески исследуемого вещества в строго определенных условиях специально подобранными растворителями.

Способы выделения форм нахождения элементов основаны на воздействии на связи интересующего элемента в исследуемом состоянии с другими элементами и разрушении этих связей. Одними из основных форм, выделяемых методом постадийного выщелачивания являются: водорастворимая, сорбированная, связанные с карбонатами, органическим веществом и оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Под водорастворимыми понимаются формы элементов, которые находятся в растворенном состоянии в жидкой фазе, либо в соединениях, растворимых в воде (Антропова, 1975). Сорбированные формы образуются путем закрепления компонентов из жидкой фазы на поверхности твердой фазы. Чем меньше энергия гидратации ионов, то есть чем слабее ион удерживается в воде, тем легче он сорбируется на твердой фазе и вытесняет другой ион с большей энергией гидратации. Ряд Гедройца для поглощенного комплекса почв, в котором возрастает энергия поглощения: $Li<Na<K<NH_4<Rb<Mg<Ca<Sr<Ba$, совпадает с рядом уменьшения энергии гидратации указанных ионов. При этом двухвалентные элементы имеют энергию поглощения большую, чем одновалентные. Возможность образования соединений зависит не только от свойств атомов, отражаемых в величинах энергии связи, но и от количества участвующих в реакциях компонентов, вследствие чего равновесие реакции может смещаться в ту или иную сторону с изменением концентрации вещества в растворе. Поэтому возможно вытеснение сорбированных элементов другими элементами с большей энергией гидратации, но находящимися в растворе в значительном количестве (Антропова, 1975). Формы, связанные с карбонатами, органическим веществом и оксидами и гидроксидами железа и марганца имеют более прочную связь с сорбентом, в сравнении с упомянутыми выше формами.

А.А Богуш и Г.Н. Аношин отмечают в своей работе (Богуш, и др., 2016), что на сегодняшний день не существует идеальной и универсальной методики постадийного выщелачивания. Для каждого конкретного объекта исследования (горные породы, почвы, донные осадки и т.п.) очень важно тщательно подбирать реагенты и саму схему методики. Хотя метод постадийного выщелачивания имеет свои недостатки, все же он дает полезную информацию о формах нахождения элементов, их подвижности и биологической доступности, что является важным аспектом при решении многих геохимических и экологических задач. (Богуш, и др., 2016)

Для выполнения работ по определению форм нахождения элементов в рыхлом покрове был проведен обзор зарубежной и отечественной литературы, посвященной использованию схем постадийного экстрагирования. Ниже приводится перечень предлагаемых авторами схем.

Схема, используемая авторами (Кузнецов, и др., 1990) для определения форм нахождения Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Pb, Sr, Zn в почвах:

1. Водорастворимая фаза – обработка водой и 70% этанолом
2. Фракция легкообменных ионов – обработка CH_3COONa
3. Фракция карбонатов – обработка $CH_3COONa + CH_3COOH$
4. Фракция органических веществ – обработка 30% H_2O_2
5. Фракция аморфных гидроокислов металлов – обработка дитионит лимоннокислая система + $NaHCO_3$
6. Фракция легкоразрушаемых силикатов - обработка 10% HCl

Также в работе Кузнецова и Шимко приводятся методы для определения форм тяжелых металлов разработанные авторами Разенковой и Филипповой (1984 г.):

Определение форм нахождения Pb, Sn, Cu, Ni, Co, Cd в донных осадках

1. Водорастворимая фаза – обработка H_2O
2. Фракция легкообменных ионов – обработка $BaCl_2$
3. Фракция карбонатов – обработка спирто-бензольным раствором
4. Фракция органических веществ – обработка раствором пирофосфата натрия
5. Фракция оксидов и гидроксидов Fe – обработка ацетатно-буферным раствором с поэтапным добавлением HCl
6. Остаточный продукт – обработка $HNO_3 + HClO_4 + HF$

Схема определения Sr, Li, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Zn в донных осадках, предложенная в работе Ниссенбаума (Nissenbaum, 1974):

1. Водорастворимая фаза - обработка H_2O
2. Фракция легкообменных ионов – обработка $NH_2OH \cdot HCl$
3. Фракция карбонатов и органических веществ – обработка H_2O_2

Схема определения Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Zn в донных осадках, предложенная Форстнером и Стоффersом (Forstner, Stoffers, 1981):

1. Фракция легкообменных ионов – обработка $BaCl_2$ с триэтаноламином
2. Фракция органических веществ – обработка 0,1 M $NH_2OH \cdot HCl$ + 0,01 N HNO_3
3. Фракция оксидов Fe – обработка 0,3 N HCl
4. Остаточный продукт – обработка $HClO_4$ + HF

В работе Филгейраса (Filgueiras, и др., 2002) авторами сделан обзор методов экстракции тяжелых металлов в почвах и донных осадках, применяемых в период с 1973 по 2000 г., рассмотрено применение различных реагентов для выделения определённых фракций.

В данной работе приведены схемы экстракции тяжелых металлов следующих авторов: Макларена и Клауфорда (MacLaren and Crawford), Тессье (Tessier), Ура (Ure), Кришнамурти (Krishnamurti), Сахукилло (Sahuquillo).

Схема экстракции тяжелых металлов в почвах (McLaren, et al., 1973)

1. Фаза легкообменных ионов – обработка $CaCl_2$
2. Кислоторастворимая форма – обработка HOAc
3. Форма легкоокисляемых металлов – обработка $K_4P_2O_7$
4. Форма умеренноподвижных металлов (аморфные оксиды железа) – обработка NH_4Ox/HOx
5. Форма плохоподвижных металлов – обработка дитионит-цитрат-бикарбонатом

Тессье (Tessier, et al., 1979) предложили следующую схему экстракции Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn в осадочных горных породах:

1. Фракция легкообменных ионов – 1M $MgCI_2$ (pH=7)
2. Фракция карбонатов – 1M раствор CH_3COOH и CH_3COONa (pH=5)
3. Металлы, закрепленные оксидами Fe и Mn – обработка раствором 0,04 M гидроксиламина и 25% CH_3COOH (pH=2)
4. Металлы, закрепленные органическим веществом – 27% H_2O_2 +3,2 M ацетат аммония + HNO_3
5. Остаточный этап – царская водка

Ур (Ure, et al., 1993) в своей работе использовали следующий метод экстракции тяжелых металлов в осадочных породах:

1. Кислоторастворимая форма – обработка HOAc
2. Форма легкоподвижных металлов (оксиды марганца) – обработка $NH_2OH{\cdot}HCl$
3. Формы окисленных оксидов и сульфидов – обработка H_2O_2/NH_4OAc

В работе (Krishnamurti, et al., 1995) автором была предложена следующая схема для экстрации тяжелых металлов в почвах:

1. Легкообменная форма – обработка $Mg(NO_3)_2$
2. Кислоторастворимая форма – обработка NaOAc
3. Форма легкоподвижных металлов (оксиды марганца) – обработка $NH_2OH{\cdot}HCl$
4. Форма легкоокисляемых металлов – обработка $Na_4P_2O_7$
5. Форма умеренноподвижных металлов (аморфные оксиды железа) – обработка NH_4Ox
6. Формы окисленных оксидов и сульфидов – обработка H_2O_2 или $Mg(NO_3)_2$
7. Форма плохоподвижных металлов – обработка NH_4Ox/AA

Схема экстракции тяжелых металлов в почвах (Sahuquillo, et al., 1999) (Modified BCR):

1. Кислоторастворимая форма – обработка HOAc
2. Форма легкоподвижных металлов (оксиды марганца) – обработка $NH_2OH \cdot HCl$
3. Форма окисленных оксидов и сульфидов – обработка H_2O_2/NH_4OAc

Ниже приведен обзор схем экстракции тяжелых металлов, предложенных другими авторами в разные промежутки времени.

В работе (Guy, et al., 1977) предложена следующая схема экстрагирования тяжелых металлов в осадочных горных породах:

1. Фракция легкообменных ионов – обработка 0,05 M $CaCl_2$
2. Фракция специфически сорбированных элементов – обработка 2,5% уксусной кислотой
3. Фракция органических веществ – обработка 1 M $K_4P_2O_7$ или окисление H_2O_2, или $BrCH_2CH_2OH$
4. Фракция оксидов металлов – обработка $Na_2S_2O_4$

5. Фракция карбонатов, адсорбированных металлов, железо-марганцевых конкреций – обработка 1 M NH_3OHCI + 25% CH_3COOH

В работе (Clevenger, 1990) была использована следующая схема экстрагирования Zn, Pb, Cu, Cd (образцы взяты из хвостов медно-цинковых рудников):

1. Фракция легкообменных ионов – обработка 1M $MgCl_2$
2. Карбонатная фракция – обработка 1 M NaOAc + HOAc
3. Фракция оксидов железа и марганца – обработка 0,04 M $NH_2OH \cdot HCl$ в 25% (v/v) HOAc
4. Фракция органического вещества – обработка 0,02M HNO_3 и 30% H_2O_2
5. Остаточный продукт – обработка HNO_3 с последующим разбавлением в дистиллированной воде.

В своей работе авторы (Dudka, et al., 1990) опирались на схему экстракции тяжелых металлов, предложенную Тессье (для почв):

1. Фракция легкообменных ионов – обработка $CaCl_2$
2. Фракция карбонатных веществ – обработка NaOAc
3. Фракция оксидов железа и марганца – обработка $NH_2OH \cdot HCl$
4. Фракция органических веществ – обработка $HNO_3 + H_2O_2$
5. Остаточный продукт – обработка $HF + HClO_4$

Схема, предложенная авторами (Howard, et al., 1996), предполагает следующий вариант экстракции тяжелых металлов в осадочных горных породах:

1. Фракция легкообменных ионов – обработка 1 M $MgCl_2$
2. Фракция карбонатов – обработка 1 M NaOAc
3. Фракция оксидов марганца – обработка 0,1 M $NH_2OH \cdot HCl$ + 0,01 M HNO_3
4. Фракция органического вещества – обработка 0,1 M $K_4P_2O_7$
5. Фракция оксидов железа – обработка 1 M $NH_2OH \cdot HCl$ + 25% (v/v) HOAc (постадийная экстракция проведена с добавлением 50 и 100 мг/л нитрилотриуксусной кислоты к каждому вышеупомянутому реагенту)

Схема, используемая в Пекинском институте геофизики и геохимии (Xie, et al., 1999) для определения форм Ag, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Ni, Co в почвах (образцы взяты в зоне сульфидной минерализации и в районе, имеющем золотую жилу) выглядит следующим образом:

1. Водорастворимая фаза – обработка деионизированной водой
2. Адсорбированная форма – обработка цитратом аммония
3. Фаза органических веществ – обработка $Na_4P_2O_7$
4. Растворение гидроксидов Fe и Mn – обработка цитратом аммония и $NH_2OH{\cdot}HCl$

В работе (Ботнару, и др., 2008) использована следующая схема определения форм нахождения Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd, Sr в донных осадках:

1. Водорастворимая фаза – обработка дистиллированной водой
2. Фракция карбонатов – NaOAc + уксусная кислота
3. Фракция органических веществ – обработка 30 % H_2O_2
4. Фракция силикатов – обработка царской водкой

На кафедре геохимии СПбГУ применяется следующая схема экстракции тяжелых металлов в донных осадках, (разработчик В.В.Семенова)

1. Водорастворимые соединения – обработка $H_2O+C_2H_5OH$
2. Сорбированные легкообменные формы – обработка 1N $BaCl_2$
3. Формы, связанные с битумной органической составляющей – обработка $C_2H_5OH+C_6H_6$
4. Формы, связанные с гумусовой органической составляющей – обработка 0,1M $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$
5. Формы, связанные карбонатными соединениями – обработка 1N NaOH+1N $CH_3COOH+H_2O$
6. Формы, связанные оксидами и гидроксидами железа и марганца – обработка 6N HCl
7. Металлы в труднорастворимом остатке – обработка HNO_3, HF, $HClO_4$

Во всех вышеперечисленных методиках были выявлены сходные и близкие по содержанию процесса экстракции стадии с применением реактивов, инициирующих одни и те же химические процессы при взаимодействии с пробой. Основные черты сходства проявляются в применении следующих реагентов: фракцию органических веществ предлагается экстрагировать раствором H_2O_2 или $Na_4P_2O_7$.; фракцию легкосорбированных ионов – раствором $BaCl_2$ или $MgCl_2$. Для определения форм, связанных с карбонатами, применяется ацетатный буферный раствор (а также другие растворы, содержащие уксусную кислоту или ее соли). Часто используемыми

реагентами являются растворы гидроксиламина и соляной кислоты различных концентраций для экстрагирования ионов металлов, закрепленных оксидами Fe и Mn. Для определения водорастворимых форм в основном используется дистиллированная вода.

Нужно заметить, что все вышеперечисленные схемы были разработаны для определения металлов, но, например, мышьяк, являющийся одним из главных спутников золота, находится в форме отрицательно заряженных дигидроарсенат- и гидроарсенат-ионов (Kabata-Pendias, 2011; Plant, et al., 2014;), для определения которых схемы постадийного выщелачивания дополняются стадией экстрагирования специфически сорбированных форм (Сергеев, и др., 2015).

Специфическая сорбированная форма является более устойчивой, в сравнении с сорбированной. Образование формы данного типа может происходить как при реакции вытеснения анионами (реакция лигандного замещения), так и катионами металлов (реакция протонного замещения). В обоих случаях происходит образование внутрисферных комплексов, включающих металлы первого переходного ряда, такие как: Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и тяжелые металлы Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}. Лигандами при этом являются анионы слабых кислот: F^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_4BO_4^-$, SeO_3^-, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_4SiO_4^0$ (Трофимов, и др., 2008).

Специфически сорбированную форму мышьяка, экстрагируемую при взаимодействии с растворами гидрофосфата или дигидрофосфата натрия или аммония (например, работы: Lombi et al., 1999; Keon et al., 2001; Blute et.al., 2008; Landrum et al., 2009; Wovkulich et al., 2010; An et al., 2011 и др.), в зарубежной литературе также называют “strongly adsorbed” (сильно сорбированной); механизмом её перехода в раствор является вытеснение сорбированных гидроарсенатных анионов гидрофосфатными ((Welch, et al., 1998; Keon, et al., 2001). Данная форма элемента, вероятнее всего, связана с наиболее растворимыми оксидами и гидроксидами железа (Landrum J.T., 2009), также связь специфически сорбированной формы мышьяка с оксидами железа отмечалась в работах (Keon, и др., 2001; Водяницкий, 2010).

Для выявления специфически сорбированных форм химических элементов в рыхлом покрове был проведен обзор методик постадийного выщелачивания, ориентированных на определение форм нахождения мышьяка.

Ниже приводится ряд схем, используемых для определения форм нахождения мышьяка.

Авторы (Lombi, et al., 2000) для экстракции As в образцах почвы использовали следующую схему постадийных вытяжек:

1. Фаза обменных ионов – обработка 1 М NH_4NO_3
2. Фаза специфически сорбированных ионов I – обработка 0,001 М $(NH_4)_2SO_4$
3. Фаза специфически сорбированных ионов II – обработка 0,05 М $(NH_4)H_2PO_4$

4. Фаза Al-связанных ионов – обработка 0,5 М NH_4F

5. Фаза Mn-связанных ионов – обработка 0,1 М NH_2OH-HCl + 1 М NH_4OAc, затем 1 М NH_4OAc

6. Фаза аморфных Fe-соединений – обработка 0,2 М оксалатом NH_4

7. Фаза кристаллических Fe-соединений – обработка 0,2 М оксалат NH_4 + 0,1 М аскорбиновая кислота

8. Остаточный продукт – обработка HNO_3 – H_2O_2 (под воздействием микроволн)

В работе (Аптикаев, 2005) автором предложена следующая схема определения форм нахождения As в почвах:

1. Легкорастворимые арсенаты – 1 % $(NH_4)_2SO_4$ (pH=6-6,2) для предотвращения переосаждения мышьяка в вытесняющий раствор добавляется 0,25 % $(NH_4)_2MoO_4$ (pH=5,5-6)

2. Специфически сорбированные арсенат-ионы – 1М $NH_4H_2PO_4$

3. Мышьяк, связанный с оксидами Fe, Mn, Al – 0,1 N NaOH, но в данной схеме предлагается использовать не NaOH, а вытяжку Мера-Джексона – 0,5 М $Na_3C_6H_5O_7$ + 1 М $NaHCO_3$ + 0,13 М $Na_2S_2O_4 \cdot {}_2H_2O$ (pH=7,3)

4. Мышьяк, связанный с органическим веществом – 0,1 N NaOH

5. Труднорастворимые соединения мышьяка – HNO_3

6. Мышьяк в структуре минералов – конц. HF + H_2SO_4

В работе (Haus, et al., 2008) автор применил следующую схему для определения формы нахождения мышьяка в донных осадках:

1. Легкообменная форма – обработка $MgCl_2$ или CH_3COONa при pH=7

2. Карбонатная форма – обработка CH_3COONa при pH=5

3. Фаза оксидов – обработка $NH_2OH{\cdot}HCl$ в 25% уксусной кислоте

4. Фаза сульфидных и органических соединений – обработка H_2O и 2М HNO_3 с последующим добавлением CH_3COONH_4 и 25% HNO_3

5. Остаток – обработка царской водкой

В работе (Blute, et al., 2009) автор предлагает следующую схему экстрации для определения форм мышьяка в донных осадках:

1. Легкообменная форма – обработка $MgCl_2$

2. Сильносорбированная форма – обработка Na_2HPO_4

3. Карбонатная фаза – обработка HCl

4. Форма мышьяка, соосаждающаяся с “аморфным железом и кристаллическим алюминием” – обработка $CH_3COO\ NH_4$ или CH_3COOH

5. Форма мышьяка соосаждающаяся с окислами и гидроокислами железа и алюминия– обработка Ti (III)-цитрат-ЭДТА-бикарбонат

6. Оксиды мышьяка и его формы соосаждающиеся с силикатами – обработка HF

7. Форма мышьяка соосаждающаяся с пиритом и аморфным As_2S_3 – обработка HNO_3

8. Остаток – обработка $HNO_3 + H_2O_2$

Авторы работы (Wang, et al., 2009) для определения форм нахождения мышьяка в породах (в хвостах) использовали следующую схему экстрации:

1. Водорастворимая форма – обработка дистиллированной водой

2. Легкообменная форма – обработка $MgCl_2$

3. Карбонатная фаза – обработка раствором NaOAc и уксусной кислоты

4. Фаза оксидов и гидроксидов – обработка $NH_2OH \cdot HCl$ в 25% уксусной кислоте

5. Фаза органического вещества и сульфидов – обработка сначала HNO_3 в 30% H_2O_2 и затем NaOAc в 20% HNO_3

6. Остаток – обработка разбавленной царской водкой

В работе (Landrum J.T., 2009)предложена следующая схема определения форм мышьяка в донных осадках:

1. Легкосорбированная/обменная форма – обработка $MgCl_2$

2. Сильносорбированная/обменная форма – обработка NaH_2PO_4

3. Форма соединений с аморфными оксидами/гидроксидами железа и марганца – обработка HCl

4. Форма соединений с кристаллическими оксидами/гидроксидами железа и марганца – обработка $HONH_2 \cdot HCl$

5. Остаток – обработка HF

В работе (Selim Reza, et al., 2010) авторами был опробован следующий способ экстракции As в донных отложениях:

1. Фракция легкообменных ионов – обработка 0,05 M $CaCl_2$

2. Фракция оксидов железа и марганца – обработка 0,1 M $NH_2OH \cdot HCl$ в 0,01 M HNO_3 (экстракция As из оксидов Mn и карбонатной фазы), а затем 0,25 M $NH_2OH \cdot HCl$ в 0,25 M HCl (экстракция из оксидов Fe)

3. Фаза органических соединений – обработка дистиллированной водой, $Na_4P_2O_7$, $CH_3COO\ NH_4$

4. Фракция сульфидов и силикатов – обработка 11,65 N HCl + $KClO_3$ (сульфиды)

Авторы (Jeongyi, et al., 2011) использовали следующую схему экстракции мышьяка в образцах почв и болотных осадков:

1. Не специфически сорбированная фаза – обработка 0,05 M $(NH_4)_2SO_4$

2. Специфически сорбированная фаза – обработка 0,05 M $(NH_4)H_2PO_4$

3. Аморфные и плохо раскристаллизованные фазы гидроксидов железа и алюминия – обработка 0,2 M $(NH_4)_2C_2O_4$

4. Хорошо кристаллизованные гидроксиды железа и алюминия – обработка раствором $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0,1 M $C_6H_8O_6$

5. Остаточный продукт – обработка HCl + HNO_3

Глава 5. Формы нахождения элементов в рыхлом покрове

5.1 Определение форм нахождения золота и его элементов-спутников

Для выявления особенностей поведения золота и сопутствующих элементов в рыхлом покрове, развитом на исследуемых территориях, был проведен эксперимент по определению подвижных форм нахождения этих элементов с применением метода постадийной экстракции. Обзор схем постадийного выщелачивания приводится в Главе 3, где также представлена схема, применяемая на кафедре геохимии СПбГУ. Основываясь на данном обзоре, было принято решение об использовании схемы постайдного выщелачивания кафедры СПбГУ, с внесением в нее некоторых изменений (Таблица 7). В схему была добавлена стадия, выщелачивания специфически сорбированных форм, стадия выщелачивания форм, связанных с битумной органической составляющей, была исключена из схемы, поскольку объектом изучения являются незагрязненные углеводородными веществами и их соединениями рыхлые отложения, в которых максимально возможная доля битумов в органике составляет 4 %.

Таблица 7. Схема постадийного выщелачивания.

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 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 $Na_4P_2O_7*10H_2O$
5	Формы. связанные с карбонатными соединениями	Ацетатно-буферная смесь 1N раствор NaOH + 1N раствор $CH_3COOH + H_2O$ в соотношении1:2:7
6	Формы. связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца	6N раствор HCl
7	Нерастворимый остаток («нерастворимая» форма)	раствор $HF_{конц}$ и 49%H_2SO_4 в соотношении 3:1

Химический фазовый анализ проводился для 12 проб рыхлого покрова на участке Пиилола и для 9 проб почв участка Новые Пески. Полученные вытяжки были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 6100 DRC (аналитическая лаборатория ВСЕГЕИ). Результаты проведенного анализа представлены в

Приложении №2 раздел 2.1, ниже приводятся данные о доле различных форм элементов в зависимости от их валового содержания (здесь и далее под валовым содержанием будет иметься в виду сумма концентраций элемента во всех вытяжках образца).

Таблица 8. Процентные доли форм нахождения элементов в горизонтах рыхлых отложений на участке Пиилола: 1 – водорастворимая; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – формы, связанные с карбонатными соединениями; 6 – формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца; 7 – содержания в нерастворимом остатке («нерастворимая» форма)

Доля формы, %	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Горизонт E							
>50		Zn		Sb, Mo, Te		Ag, Bi	Ni
30 – 50	Au			Au		As, Cu, Pb	Se, Pb
15 – 30	Se		As, Mo				Ag, Te, Bi
5 – 15	Cu, Bi	Cu	Cu, Ni, Se, Sb, Zn	As, Cu, Ag, Se, Bi, Pb		Ni, Se, Sb, Mo, Zn	Au, Sb, Mo, Zn, As
<5 или содержания не установлены	As, Ni, Ag, Sb, Mo, Te, Zn, Pb	Au, As, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Pb	Au, Ag, Te, Bi, Pb	Ni, Zn	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Zn, Pb	Au, Te	
Горизонт B_h							
>50						As, Cu, Ag, Bi	
30 – 50	Au	Zn		Au, Sb, Mo		Ni, Pb	Ni, Se, Pb
15 – 30		Te	As, Mo	Ag, Te		Se, Sb, Mo, Te, Zn	Au, Sb, Bi
5 – 15	Se, Te		Se, Sb, Te	As, Cu, Se, Bi, Zn, Pb			Ag, Mo, Te, Zn, Cu
<5 или содержания не установлены	As, Cu, Ni, Ag, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Bi, Pb	Au, Cu, Ni, Ag, Bi, Zn, Pb	Ni	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Zn, Pb	Au	As
Горизонт C							
>50						Cu, Ag, Bi	Se, Pb
30 – 50	Au	Zn	As	Au, Sb, Mo		As, Ni, Te, Pb	Ni, Bi
15 – 30			Mo, Te			Se, Sb, Mo, Zn	
5 – 15	Se, Te		Se, Sb,	As, Cu, Ag, Se, Bi, Zn, Pb	Te		Au, Ag, Mo, Sb, Zn, Cu
<5 или содержания не установлены	As, Cu, Ni, Ag, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Pb	Au, Cu, Ni, Ag, Bi, Zn, Pb	Ni, Te	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au	Te

Продолжение Таблицы 8

Доля формы, %	1	2	3	4	5	6	7
Донная морена							
>50						As, Cu, Ag, Bi	
30 – 50	Au	Zn	As	Sb, Mo		Ni, Te, Zn, Pb	Au, Ni, Se, Pb
15 – 30	Te		Mo, Te	Au, Se		Se, Sb, Mo	Sb, Bi
5 – 15			Cu, Ni, Se, Sb, Zn	As, Cu, Ag, Te, Pb			Ag, Mo, Te, Zn, Cu
<5 или содержания не установлены	As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Pb	Au, Ag, Bi, Pb	Ni, Bi, Zn	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Zn, Pb	Au	As

Основными формами нахождения в рыхлом покрове для большинства элементов являются формы, связанные с гумусовой органической составляющей, оксидами и гидроксидами железа и марганца, а также «нерастворимая» (Таблица 8). В зависимости от горизонта доля той или иной формы может изменяться. Для всех проанализированных элементов не характерно нахождение в форме, связанной с карбонатными минералами, также практически не характерно нахождение в специфически сорбированной форме, за исключением As и в меньшей степени Te, Mo. Для золота отличительной особенностью является высокая доля водорастворимой формы, для цинка – сорбированной. Также для золота не характерно нахождение в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Доля подвижных форм относительно валовых концентраций достаточно высока для многих элементов в каждом горизонте рыхлого покрова (Korshunova, et al., 2019) и составляет более 50%, за исключением никеля и свинца (Таблица 9). Для Ni отмечается наименьшие доли подвижных форм в горизонтах E и C, причем в E она составляет 10,7 – 40,0 %. Доля подвижных форм Pb также не в каждом образце превышает 50%, наименьшие значения, как и для никеля, наблюдаются в горизонтах E и C профилей №№ 1, 4, но в профиле №10 эта тенденция нарушается. Схожую с Ni и Pb картину распределения долей подвижных форм по горизонтам в профилях №№ 1, 4 имеют Cu, Pb, Bi, Ag, Se, но в профиле №10 эти элементы имеют различные тенденции распределения. Для золота также характерно изменение тенденции распределения доли подвижной формы в профиле № 10, относительно № 1 и № 4 в которых наименьшие значения установлены в горизонтах B_h и M, а в профилях № 10 – E и M (Рисунок 16). Для остальных элементов четкой тенденции изменения долей подвижных форм по горизонтам не наблюдается.

Таблица 9. Доли подвижной формы элементов от их валового содержания в горизонтах рыхлого покрова на участке Пиилола. ПФ – подвижная форма (сумма концентраций элемента 1-6 стадиях выщелачивания, значения в г/т); ВАЛ – валовые содержания (сумма концентраций элемента на всех стадиях выщелачивания, значения в г/т); % - доля ПФ от ВАЛ.

№ профиля	Горизонт	Au			Bi			Ag			Te		
		ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%
1	E	0,0387	0,0403	95,9	0,062	0,094	65,8	0,551	0,699	78,7	0,078	0,091	85,7
	B_h	0,0265	0,0449	58,9	0,100	0,141	71,0	0,609	0,722	84,4	0,091	0,104	87,5
	C	0,0150	0,0167	89,7	0,050	0,086	58,8	0,374	0,467	80,1	0,046	0,065	70,0
	M	0,0068	0,0105	64,5	0,090	0,141	63,8	0,430	0,514	83,6	0,052	0,059	88,9
4	E	0,0135	0,0155	87,0	0,084	0,104	81,1	0,553	0,631	87,7	0,013	0,013	100,0
	B_h	0,0137	0,0165	83,2	0,150	0,216	69,3	0,757	0,839	90,3	0,182	0,182	100,0
	C	0,0192	0,0226	85,1	0,135	0,175	77,3	0,665	0,753	88,2	0,046	0,046	100,0
	M	0,0227	0,0321	70,8	13,217	13,867	95,3	0,769	0,876	87,8	0,365	0,423	86,2
10	E	0,0090	0,0114	79,1	0,095	0,135	70,5	0,516	0,613	84,2	0,026	0,046	57,2
	B_h	0,0097	0,0114	85,1	0,112	0,151	73,9	0,637	0,733	87,0	0,091	0,111	82,4
	C	0,0113	0,0135	83,6	0,121	0,172	70,1	0,698	0,771	90,6	0,052	0,052	100,0
	M	0,0079	0,0116	67,8	0,377	0,423	89,0	0,819	0,945	86,7	0,117	0,117	100,0

№ профиля	Горизонт	Ni			Zn			Se			Mo		
		ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%
1	E	2,7	10,5	25,5	149,6	161,5	92,7	0,5	0,8	57,4	1,6	1,8	94,1
	B_h	21,5	40,0	53,8	168,6	204,0	82,6	0,7	1,0	63,8	1,9	2,3	82,2
	C	13,7	27,7	49,2	235,2	261,6	89,9	0,5	0,9	59,4	1,6	1,7	91,7
	M	30,5	57,8	52,8	135,7	166,5	81,5	0,8	1,8	44,2	1,8	2,0	90,2
4	E	2,3	5,8	40,0	116,8	126,6	92,2	0,5	0,8	63,0	1,5	1,7	91,7
	B_h	12,9	23,0	56,1	178,7	197,0	90,7	0,8	1,3	65,6	2,3	2,5	93,9
	C	17,9	36,1	49,4	138,3	166,9	82,9	0,6	2,2	29,0	1,5	1,7	88,3
	M	7,3	13,0	56,3	119,4	134,3	88,9	0,8	1,1	72,6	2,8	3,1	92,0
10	E	4,8	45,3	10,7	94,9	118,0	80,4	0,4	0,7	60,1	1,6	1,7	92,1
	B_h	80,6	98,6	81,7	144,7	168,2	86,1	0,7	1,1	64,9	1,6	1,8	91,6
	C	83,7	135,4	61,8	138,2	164,2	84,2	0,6	2,1	30,7	1,6	1,8	91,5
	M	92,4	153,1	60,3	185,3	217,7	85,2	0,6	1,0	65,1	2,5	2,8	89,6

№ профиля	Горизонт	As			Cu			Sb			Pb		
		ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%
1	E	2,8	3,1	90,4	5,4	7,1	77,0	2,5	2,8	88,6	4,5	12,4	36,4
	B_h	71,7	76,3	94,0	16,2	17,9	90,8	2,3	5,2	43,8	5,6	12,4	45,2
	C	5,4	5,7	95,5	18,3	23,0	79,7	1,4	1,6	85,8	3,6	11,5	31,5
	M	15,5	16,0	96,9	29,5	33,8	87,4	1,3	1,5	84,6	6,0	12,0	50,2
4	E	2,8	3,2	88,4	29,9	30,7	97,4	1,6	1,7	88,9	4,6	9,4	49,5
	B_h	41,9	42,5	98,5	110,4	111,6	98,9	2,3	2,9	80,5	9,3	15,4	60,5

Продолжение Таблицы 9

№ профиля	Горизонт	As			Cu			Sb			Pb		
		ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%
	C	36,0	36,7	98,0	16,9	18,7	90,5	1,7	2,0	84,2	3,4	8,7	38,4
	M	44,3	45,6	97,1	13,1	15,1	86,5	1,2	1,4	88,3	9,3	17,6	52,5
10	E	19,3	23,1	83,8	4,6	5,9	79,3	1,4	1,7	78,7	17,5	24,2	72,4
	B_h	70,0	71,6	97,8	15,7	19,8	79,2	1,6	1,7	91,8	6,1	11,8	51,8
	C	131,2	132,7	98,9	20,4	23,7	86,1	1,6	1,8	91,5	3,4	7,4	45,5
	M	118,6	120,7	98,2	33,0	38,2	86,3	1,5	2,7	54,9	8,1	13,4	60,7

Таблица 10. Процентные доли форм нахождения элементов в горизонтах рыхлых отложений на участке Новые Пески: 1 – водорастворимая; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – формы, связанные с карбонатными соединениями; 6 – формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца; 7 – содержания в нерастворимом остатке(«нерастворимая» форма).

Доля формы, %	1	2	3	4	5	6	7
Горизонт E							
>50				As, Te		Mo, Bi	Cu, Ni, Se, Pb
30 – 50	Au					Zn, Ag, Sb	Au, Sb, Ag, Bi
15 – 30		Zn	Ag	Au		As, Cu, Ni, Pb	As, Mo
5 – 15	Se, Mo	Cu, Te	Te	Se, Sb		Se	Zn
<5 или содержания не установлены	As, Cu, Ni, Zn, Mo, Ag, Sb, Te Pb, Bi	Au, As, Ni, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Sb, Pb, Bi	Cu, Ni, Mo, Ag, Pb, Bi	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	Au, Te	Te
Горизонт B_f							
>50				As, Te		Cu, Ni, Zn, Mo, Sb	Se, Ag
30 – 50				Ag		Bi	Au, Cu, Ni, Pb, Bi
15 – 30			As	Au, Zn, Se, Sb		As, Se, Pb, Au	Sb
5 – 15	Au	Au	As, Te	Cu, Zn, Mo, Pb Bi		Ag	As, Zn, Mo, Te
<5 или содержания не установлены	As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Au, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Sb, Pb, Bi	Ni, Pb	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	Te	
Горизонт C							
>50			Te			As, Cu, Zn, Mo, Sb, Bi	Ni, Pb, Ag
30 – 50				Au		Ni, Se, Pb	Au, Se, Te
15 – 30					Te	Ag	As, Cu, Zn, Mo, Sb, Bi
5 – 15	Au	Zn		As, Cu, Se, Sb, Bi		Au	

Продолжение Таблицы 10

Доля формы, %	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
<5 или содержания не установлены	As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	Au, As, Cu, Ni, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Au, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Sb, Pb, Bi	Ni, Zn, Mo, Ag, Te	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Te	

На территории месторождения Новые Пески основными формами нахождения элементов-спутников в рыхлом покрове являются форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца и «нерастворимая» (Таблица 10). На данном участке для элементов менее значительной становятся формы нахождения, связанные с гумусовой органической составляющей и специфически сорбированная, по сравнению с участком Пиилола. Основными формами для золота так же, как и на Пиилоле, являются водорастворимая, связанная с гумусовой органической составляющей и «нерастворимая», при этом доли первой и второй становятся несколько меньше, поскольку на Новых Песках золото присутствует ещё и форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, что не было характерно для этого элемента на участке Пиилола. Общим для обоих участков остается несвойственность нахождения элементов в форме, связанной с карбонатными минералами, за исключением теллура на участке Новые Пески.

Доля подвижных форм на участке Новые Пески также весьма существенна и составляет, преимущественно, более 50%, но так же, как и на участке Пиилола, наименее подвижными элементами остаются свинец и никель (Таблица 11). Уменьшается доля подвижной формы золота, селена и серебра, но если для золота эта доля варьирует в пределах 48 – 72 % против 65 – 96 % на Пиилоле, то для селена и серебра она снижается до 8 – 57 % и 2 – 97 % соответственно против 29 – 73 % и 79 – 91 % на Пиилоле.

Таблица 11. Доли подвижной формы элементов от их валового содержания в горизонтах рыхлого покрова на участке Новые Пески. ПФ – подвижная форма (сумма концентраций элемента 1-6 стадиях выщелачивания, значения в г/т); ВАЛ – валовые содержания (сумма концентраций элемента на всех стадиях выщелачивания, значения в г/т); % - доля ПФ от ВАЛ.

№ профиля	**Горизонт**	**Au**			**Bi**			**Ag**			**Te**		
		ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%
1	E	0,0051	0,0077	65,8	0,062	0,109	56,8	0,200	0,467	42,9	0,10	0,15	67,6
	B_f	0,0021	0,0043	48,1	0,081	0,109	74,7	0,061	0,296	20,8	0,10	0,10	100,0
	C	0,0041	0,0058	71,0	0,244	0,312	78,3	0,029	0,153	19,3	0,25	0,25	100,0
2	E	0,0036	0,0053	68,1	0,056	0,099	56,3	0,726	0,924	78,6	0,14	0,14	100,0
	B_f	0,0028	0,0069	40,3	0,065	0,086	75,1	2,505	2,575	97,3	0,19	0,19	100,0
	C	0,0058	0,0099	58,8	0,072	0,099	72,7	0,002	0,080	2,0	0,09	0,15	63,1
3	E	0,0028	0,0056	50,2	0,027	0,051	52,9	0,062	0,126	49,2	0,18	0,18	100,0
	B_f	0,0071	0,0099	71,8	0,079	0,143	55,0	0,067	0,244	27,5	<0,0003	0,06	0,0
	C	0,0049	0,0077	64,0	0,036	0,048	74,5	0,014	0,041	34,2	0,05	0,17	31,6

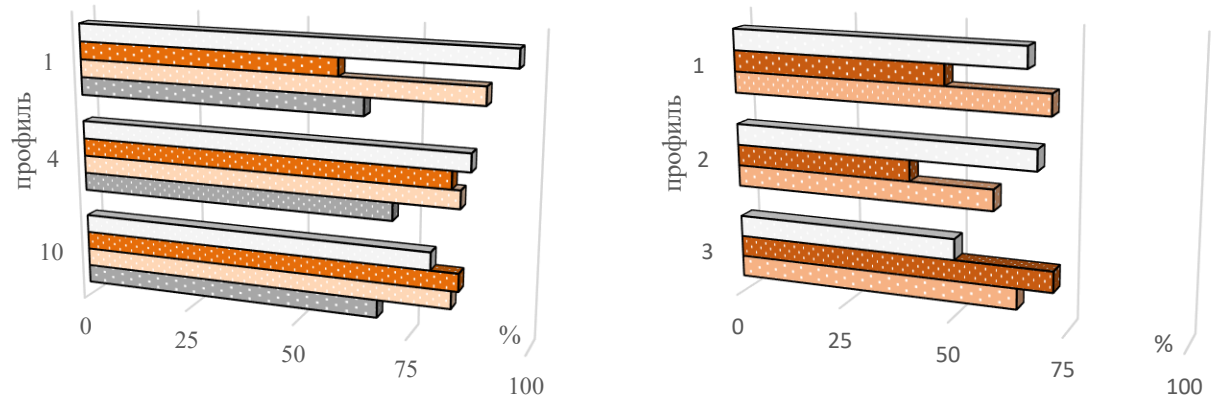
Продолжение Таблицы 11

№ профиля	Горизонт	Ni			Zn			Se			Mo		
		ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%
1	E	1,8	16,6	10,8	111,9	129,9	86,2	0,3	3,6	8,0	1,7	2,7	63,1
	B_f	15,2	23,8	63,8	80,0	97,9	81,7	0,6	1,1	53,2	3,0	3,4	88,3
	C	10,1	21,1	47,8	148,1	186,7	79,3	0,5	0,9	55,5	2,8	3,1	91,9
2	E	6,1	18,7	32,9	141,7	160,9	88,1	0,2	0,4	38,5	6,6	6,9	95,7
	B_f	17,7	28,0	63,3	100,4	114,8	87,5	0,2	0,5	48,9	3,5	4,1	86,9
	C	15,2	23,0	66,2	85,7	106,5	80,5	0,3	0,5	57,3	1,7	2,7	63,0
3	E	3,5	12,9	27,0	65,0	77,0	84,4	0,2	0,5	28,9	2,2	2,5	87,3
	B_f	21,6	32,2	67,0	228,8	250,4	91,4	0,4	1,0	38,8	2,2	2,4	90,9
	C	6,2	20,0	31,2	55,5	73,9	75,1	0,1	0,3	50,7	2,1	2,2	94,2

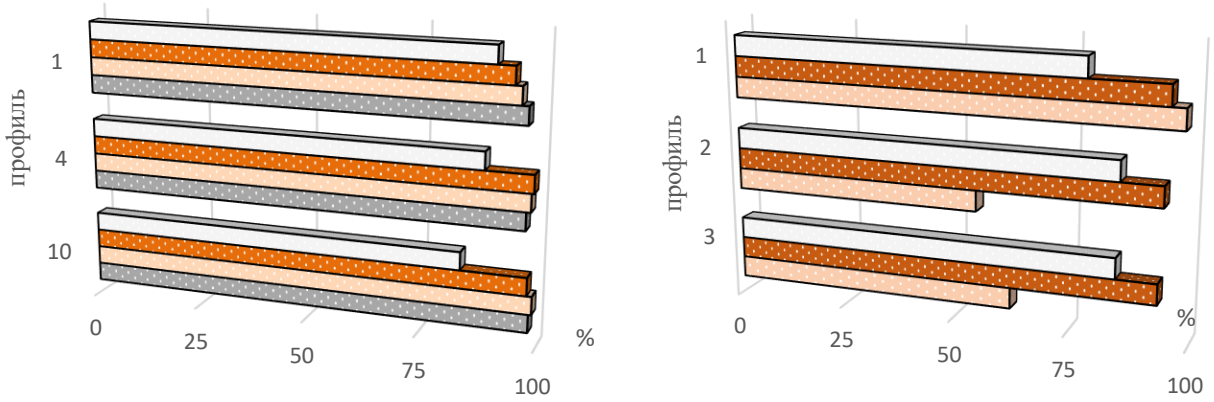
№ профиля	Горизонт	As			Cu			Sb			Pb		
		ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%	ПФ	ВАЛ	%
1	E	3,0	3,8	78,2	0,8	17,7	4,2	0,7	1,7	43,0	4,2	12,5	33,6
	B_f	20,5	21,6	95,0	10,5	18,1	58,1	9,8	10,9	89,9	5,1	12,3	41,9
	C	100,5	102,6	98,0	37,6	43,5	86,5	1,8	2,2	81,4	7,7	15,3	50,3
2	E	2,3	2,7	85,3	4,8	9,6	49,4	1,1	1,5	73,4	6,8	16,8	40,6
	B_f	5,3	5,6	94,2	12,1	16,7	72,3	5,3	6,1	87,0	5,1	12,5	41,0
	C	1,3	2,3	54,9	20,7	25,3	81,9	1,4	2,0	66,1	6,5	12,7	51,1
3	E	1,9	2,3	84,8	0,8	2,6	32,2	1,7	2,3	71,9	4,5	15,0	29,9
	B_f	5,5	5,8	93,5	15,5	22,1	70,0	2,3	3,2	70,5	28,2	38,0	74,3
	C	0,6	1,0	62,4	6,6	9,9	66,4	2,1	2,5	83,6	3,7	11,3	32,7

В полученных данных о распределении долей подвижных форм элементов на участке Новые Пески обнаруживаются некоторые сходства с аналогичными данными для участка Пиилола: можно выделить группу элементов, для которых характерно распределение в профилях №1 и №2 отличное от профиля №3 (за пределами зоны сульфидной минерализации) – Au, Zn, Pb, Sb. Причем в горизонте B_f в профилях №1 и №2 установлены уменьшения значений доли подвижной формы золота, а в профиле №3 – увеличение (Рисунок 16). Распределение цинка и свинца в подвижной форме в профилях №1 и №2 противоположно друг другу: для цинка увеличение доли вверх по разрезу, для свинца – вниз по разрезу, но в профиле №3 оба элемента накапливаются в подвижной форме в горизонте B_f. Для сурьмы доля подвижной формы увеличивается в горизонте B_f в профилях №1 и №2 и в горизонте С – в профиле №3. Для Cu, Bi и Se характерно увеличение доли подвижной формы вниз по разрезу (Рисунок 16). Для остальных элементов четкой тенденции изменения долей подвижных форм по горизонтам не наблюдается.

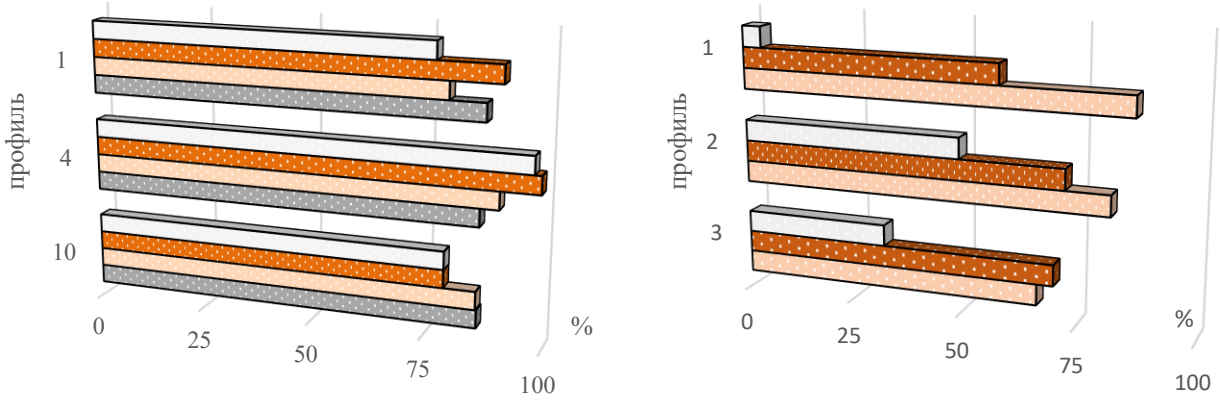
Au

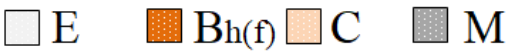

профиль
1
4
10
0
25
50
75
100
%
профиль
1
2
3
0
25
50
75
100
%

As


профиль
1
4
10
0
25
50
75
100
%
профиль
1
2
3
0
25
50
75
100
%

Cu


профиль
1
4
10
0
25
50
75
100
%
профиль
1
2
3
0
25
50
75
100
%


E
Bh(f)
C
M

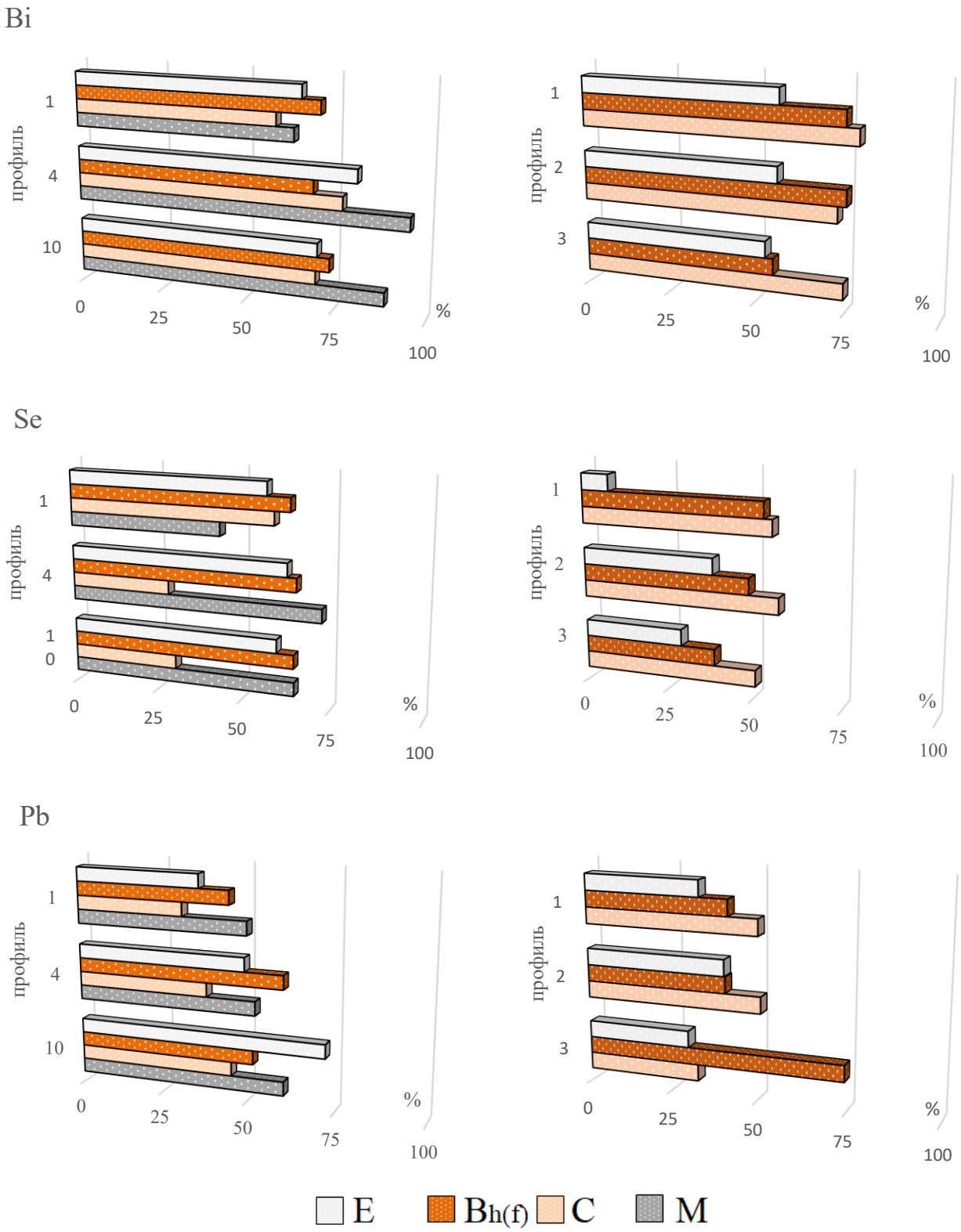


Рисунок 16. Доли подвижных форм золота, мышьяка, меди, висмута, селена, свинца в горизонтах рыхлого покрова на участках Пишлола (профили №№ 1, 4, 10) и Новые Пески (профили №№ 1, 2, 3).

Представленные в данном разделе результаты позволяют обосновать 1-е защищаемое положение: **подвижные формы золота и его элементов-спутников на исследуемых объектах составляют существенную долю от общего содержания в рыхлом покрове и поэтому могут**

быть использованы для характеристики закономерностей миграции химических элементов во вторичных ореолах рассеяния. Для золота основными подвижными формами нахождения являются водорастворимая и форма, связанная с гумусовой органической составляющей, а для его элементов-спутников – формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца, а также с гумусовой органической составляющей.

5.2 Распределение различных форм золота и сопутствующих элементов в рыхлом покрове

Поскольку доля подвижной формы для рассматриваемых элементов весьма существенна, но, как было показано выше, золото и сопутствующие элементы имеют различные тенденции распределения по горизонтам, то рассмотрим более подробно их концентрирование в различных формах в горизонтах рыхлого покрова.

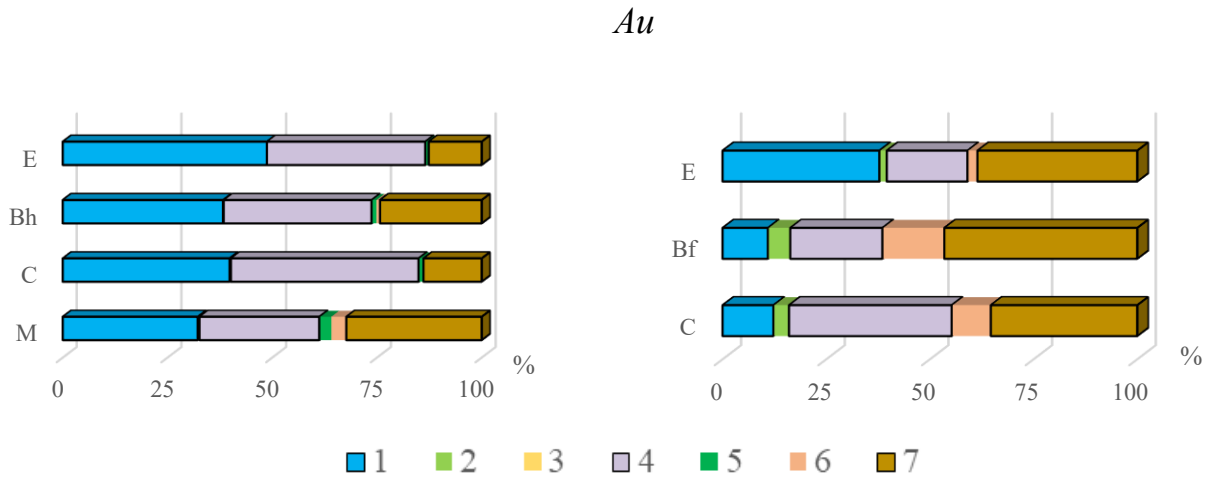


Рисунок 17. Формы нахождения золота в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – золото в нерастворимом остатке.

Основными формами нахождения золота на обоих участках являются водорастворимая, форма, связанная с гумусовой органической составляющей и «нерастворимая», причем преобладание первых двух на участке Новые Пески выражено в меньшей степени (Рисунок17). Золото в большей степени «нерастворимо» в иллювиальном горизонте, а также в донной морене на участке Пиилола. На Рисунке 18 более детально рассмотрено распределение элемента в водорастворимой форме. Содержания золота в водорастворимой форме установлены в каждом профиле во всех горизонтах рыхлого покрова на участке Пиилола, на участке Новые Пески – в горизонте Е каждого из профилей и в единичном случае в иллювиальном и почвообразующем

горизонтах. Наибольшие содержания золота характерны для горизонта E в профиле №1(профиль в пределах зоны минерализации на участке Новые Пески) на обоих участках.

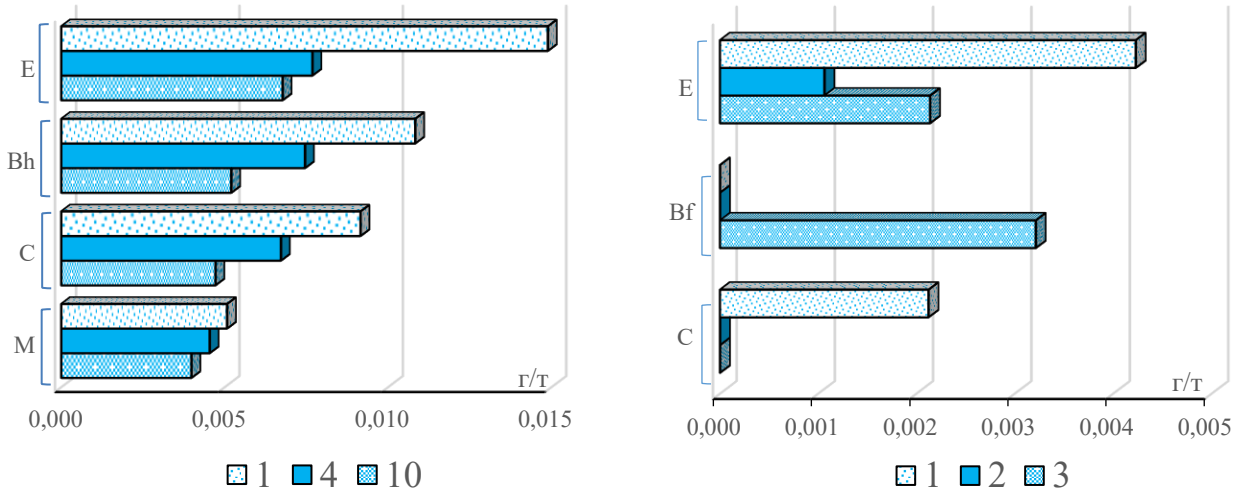
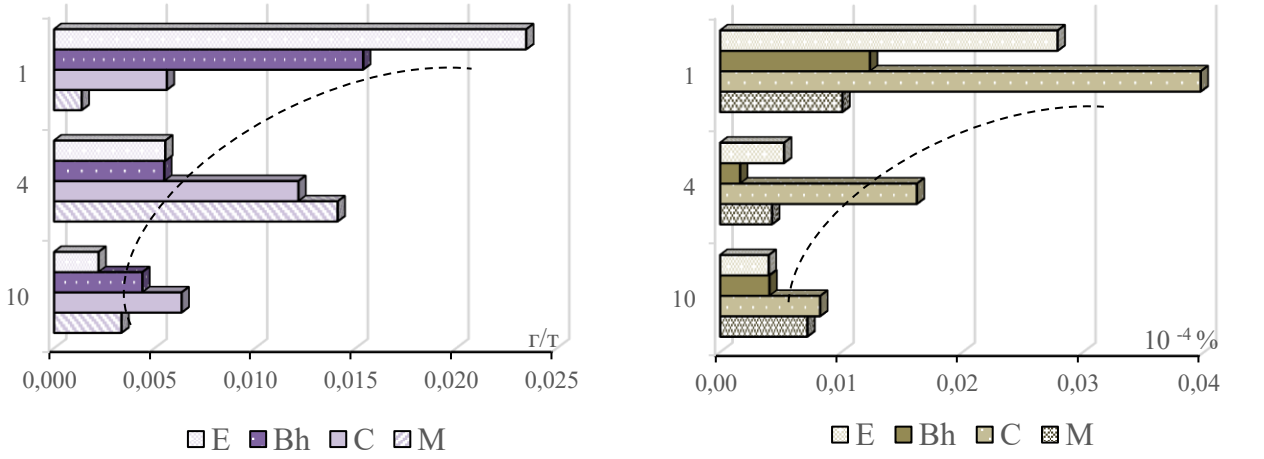


Рисунок 18. Распределение золота в водорастворимой форме. 1, 4, 10 – профиля на участке Пиилола; 1, 2, 3 – профиля на участке Новые Пески.

Распределение золота в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, различно на каждом участке (Рисунок 19, слева). На участке Пиилола в каждом профиле наибольшие содержания установлены в разных горизонтах, однако наблюдается тенденция уменьшения содержания золота в горизонтах E и Bh от профиля №1 к №10. На участке Новые Пески наибольшие содержания золота в каждом профиле характерны для горизонта C, причем увеличение происходит от профиля №1 к №3, то есть эта форма на данном участке не указывает на зону минерализации. Поэтому рассмотрим изменение значений, характеризующих отношение концентрации золота к содержанию углерода органического вещества ($Au/C_{орг}$), чтобы стандартизировать образцы с разным содержанием $C_{орг}$ (Рисунок 19, справа). На участке Пиилола также остается тенденция уменьшения значений $Au/C_{орг}$ от профиля №1 к №10 в горизонте E, при этом наибольшее значение характерно уже для горизонта C в каждом профиле и в этом горизонте также идет уменьшение значений $Au/C_{орг}$ от профиля №1 к №10.

Участок Пиилола



Участок Новые Пески

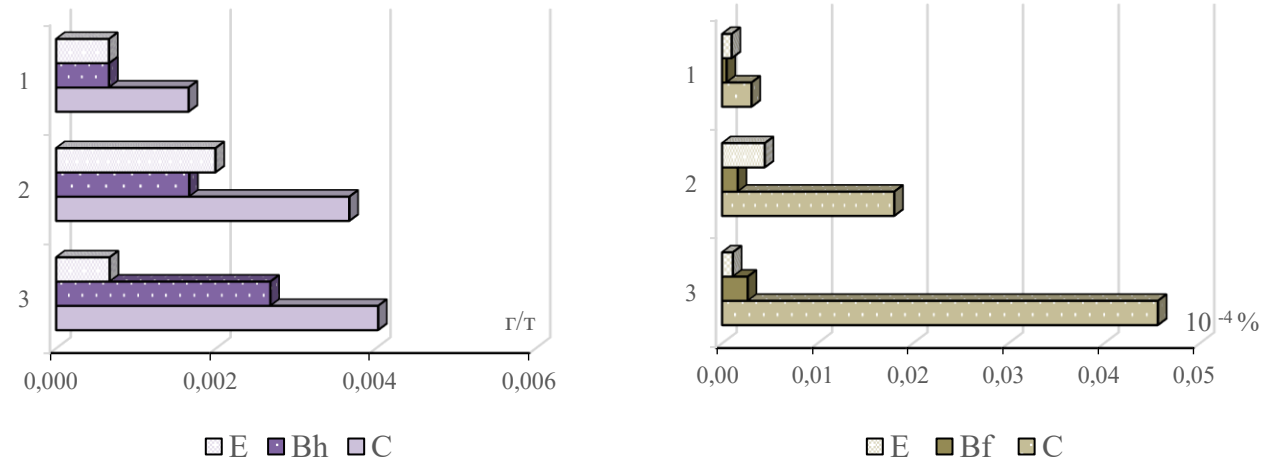


Рисунок 19. Распределение золота в форме, связанной с гумусовой органической составляющей (слева) и значений отношения Au/Cорг (справа) в горизонтах рыхлого покрова на участках Новые Пески и Пиилола.

На участке Новые Пески при использовании отношений $Au/C_{орг}$ изменения тенденции распределения не происходит, что, возможно, связанно с меньшим содержанием гумуса в горизонтах и, как, следствие, уменьшением доли золота в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, в отличие от таковых для участка Пиилола.

As

Основными формами нахождения мышьяка в горизонтах рыхлого покрова на участке Пиилола являются специфически сорбированная и форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Рисунок 20).

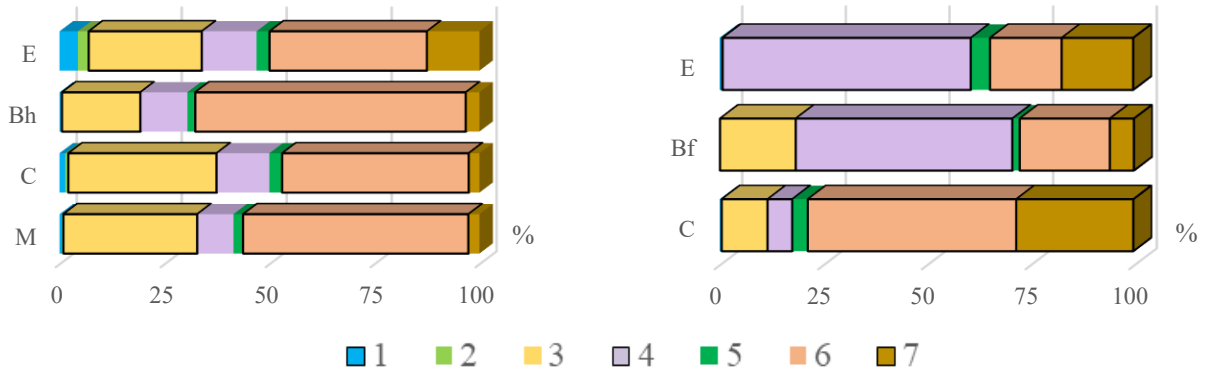
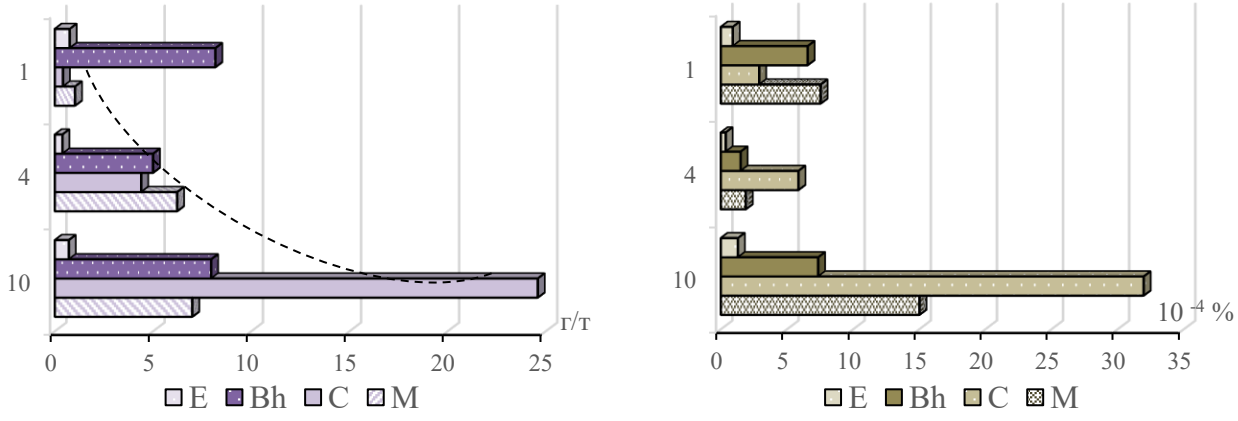


Рисунок 20. Формы нахождения мышьяка в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – мышьяк в нерастворимом остатке.

Незначительную долю составляет форма, связанная с гумусовой органической составляющей, однако, на участке Новые Пески эта форма становится преобладающей в верхних горизонтах, в которых также наблюдается и уменьшение доли формы, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Также на участке Новые Пески незначительной становится специфически сорбированная форма мышьяка. Таким образом для мышьяка наблюдается смена фазы концентрирования: на участке Пиилола это преимущественно оксиды и гидроксиды железа и марганца (сюда же с большей вероятностью можно отнести и специфически сорбированную форму), а на участке Новые Пески – органическое вещество и оксиды и гидроксиды железа и марганца.

Рассмотрим более подробно распределение мышьяка в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, поскольку элемент представлен в этой форме на обоих участках и эта форма одна из основных для золота (Рисунок 21).

Участок Пиилола



Участок Новые Пески

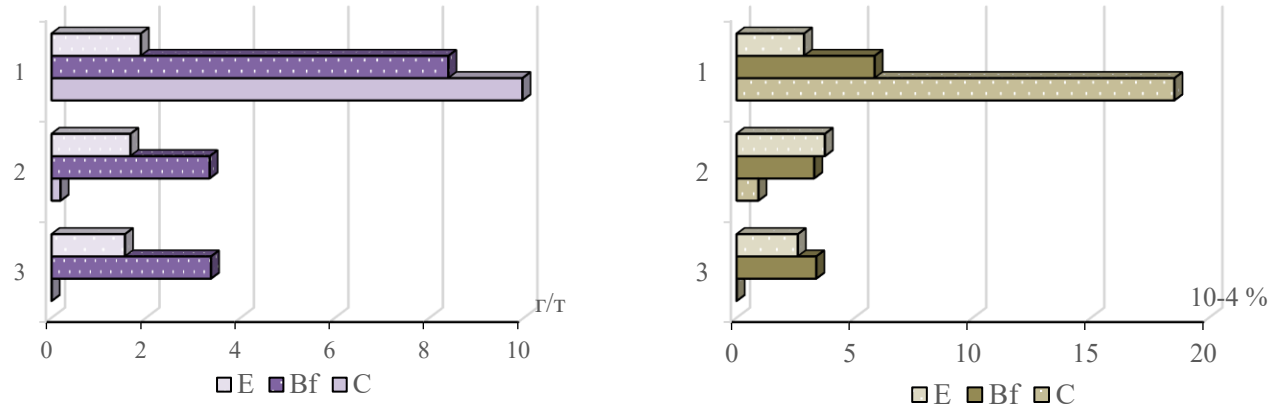


Рисунок 21. Распределение мышьяка в форме, связанной с гумусовой органической составляющей (слева) и значений отношения As/Cорг (справа) в горизонтах рыхлого покрова на участках Новые Пески и Пиилола.

Распределение мышьяка в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, на участке Пиилола противоположно золоту в обоих рассматриваемых случаях: наибольшее значение в профиле №10. На участке Новые Пески мышьяк в данной форме также имеет отличия от распределения золота: мышьяк накапливается преимущественно в горизонте B_f за исключением профиля №1 над рудной зоной, в котором наибольшее содержание установлено в горизонте С, в отличие от золота, для которого аналогичное установлено в профиле №3 за пределами зоны минерализации. При сравнении распределения мышьяка в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, в горизонтах рыхлого покрова и значений $As/C_{орг}$ существенных изменений, как для золота на участке Пиилола, не установлено.

Участок Пиилола

Участок Новые Пески

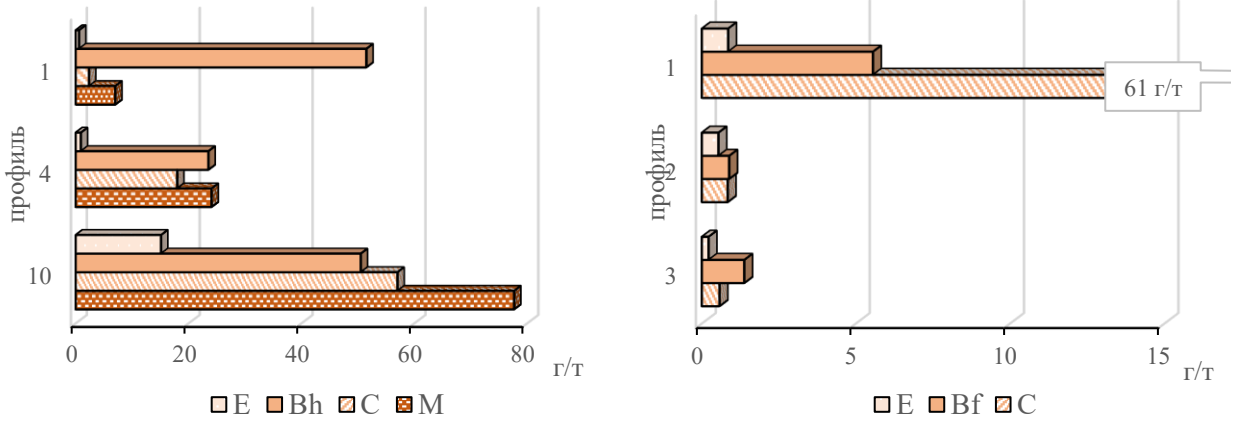


Рисунок 22. Распределение мышьяка в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца

Распределение мышьяка в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Рисунок 22) весьма схоже с распределением этого элемента в форме, связанной с гумусовой органической составляющей как на участке Пиилола, так и на Новых Песках.

Cu

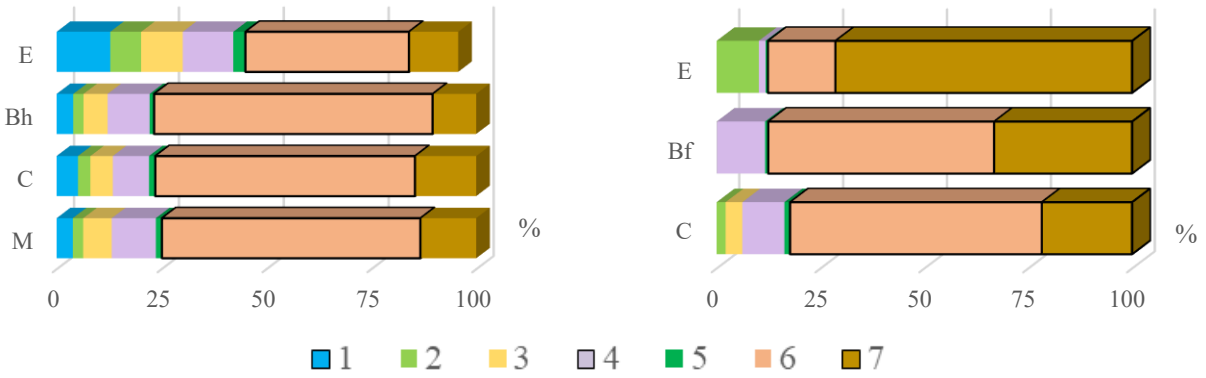


Рисунок 23. Формы нахождения меди в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – медь в нерастворимом остатке.

Основными формами нахождения меди на обоих участках является форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца, но на Новых Песках возрастает ещё и доля «нерастворимой» формы (Рисунок 23).

Ниже представлено распределение меди в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Рисунок 24). Накопление данного элемента в горизонтах рыхлого покрова происходит сверху вниз по профилю, за исключением профилей №4 и №3, в которых наблюдается увеличение концентрации в иллювиальном горизонте.

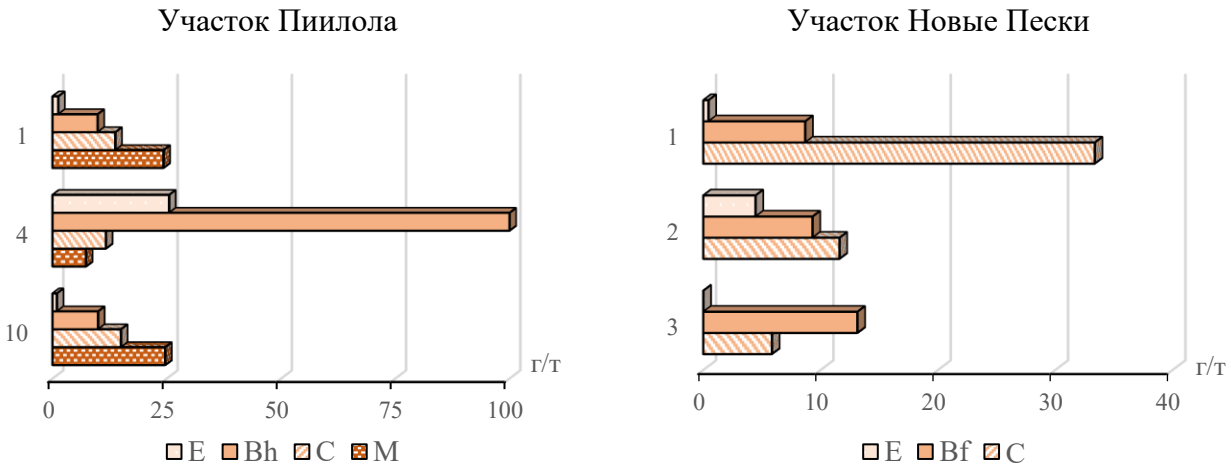


Рисунок 24. Распределение меди в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Ag

Основной формой нахождения серебра на участке Пиилола является форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца, также в незначительном количестве, но во всех горизонтах элемент находится в формах «нерастворимой» и связанной с гумусовой органической составляющей (Рисунок 25). На участке Новые Пески серебро также находится в форме,

связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, но преимущественно в горизонте E, в горизонте Bf – преимущественно в «нерастворимой» и связанной с гумусовой органической составляющей, а в горизонте C – «нерастворимой».

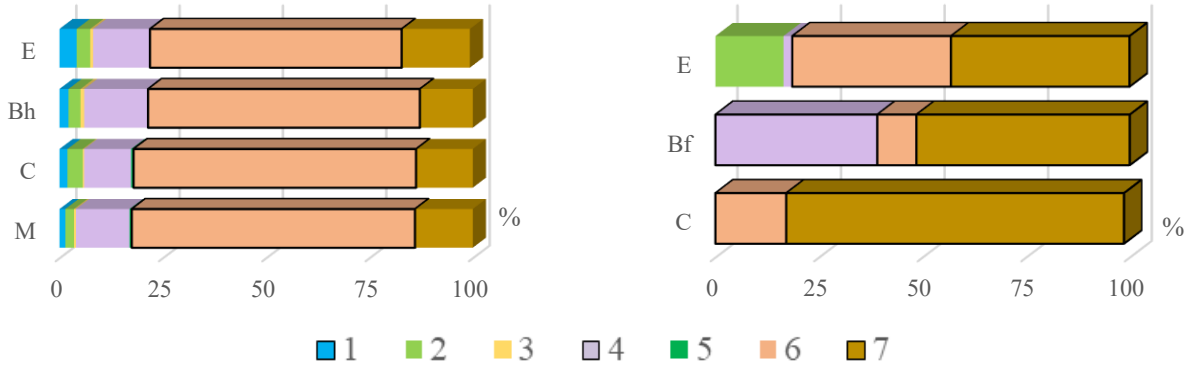


Рисунок 25. Формы нахождения серебра в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – серебро в нерастворимом остатке.

Серебро имеет неоднородное распределение в горизонтах рыхлого покрова. Если на участке Пиилола в элювиальном горизонте серебро в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, накапливается в меньшей степени, то на участке Новые Пески наибольшие его концентрации в этой форме установлены именно в этом горизонте, несмотря на то, что для горизонта E характерен вынос минеральных фаз железа (Рисунок 26).

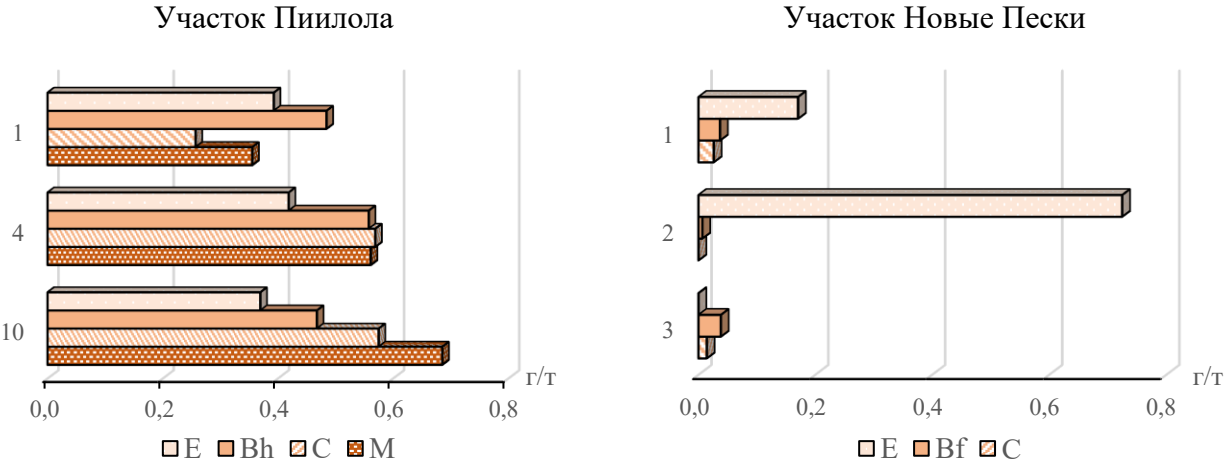


Рисунок 26. Распределение серебра в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Ni

Основными формами нахождения никеля в горизонтах рыхлого покрова на обоих участках являются «нерастворимая» и форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и

марганца (Рисунок 27), причем доля первой минимальна в иллювиальном и максимальна в элювиальном горизонтах, хотя, например, для золота – наоборот.

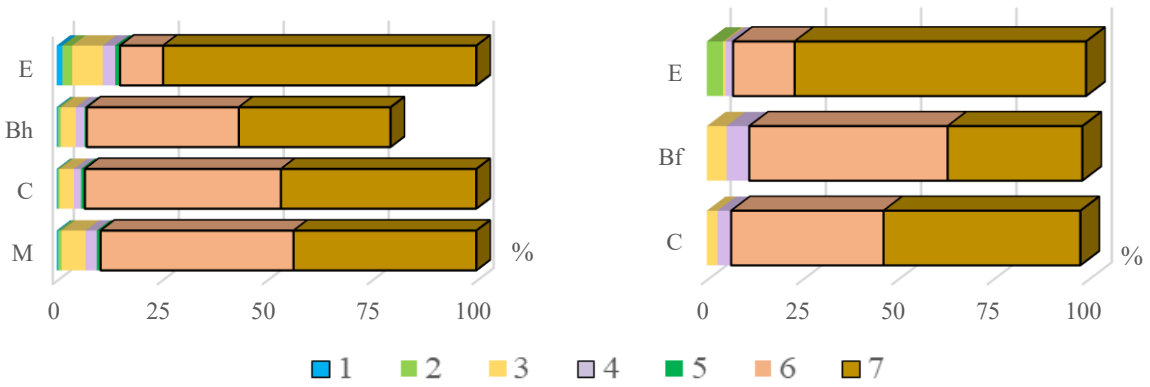


Рисунок 27. Формы нахождения никеля в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – никель в нерастворимом остатке.

Накопление никеля в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, на участке Новые Пески в большей степени происходит в горизонте B_f, причем увеличение концентрации в этом горизонте прослеживается от профиля №1 к №3 (Рисунок 28). На участке Пиилола в этой же форме наибольшие содержания никеля характерны для горизонта С и морены. Здесь увеличение концентрации, например, в горизонте С происходит от профиля №1 к №10.

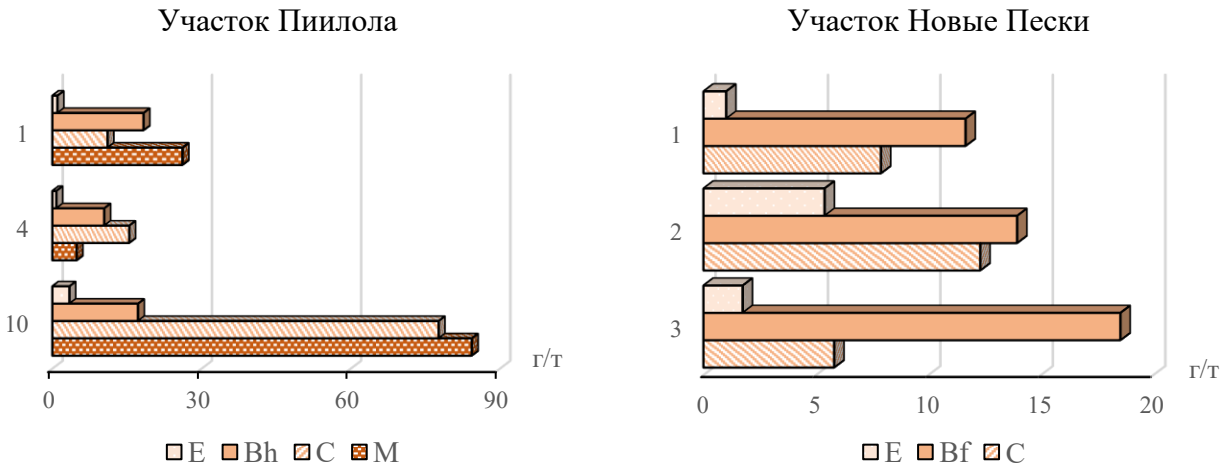


Рисунок 28. Распределение никеля в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Mo

Для молибдена основной формой нахождения на участке Пиилола является форма, связанная с гумусовой органической составляющей, в меньшей степени специфически сорбированная и форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца. На участке

Новые Пески основной для молибдена становится форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Рисунок 29).

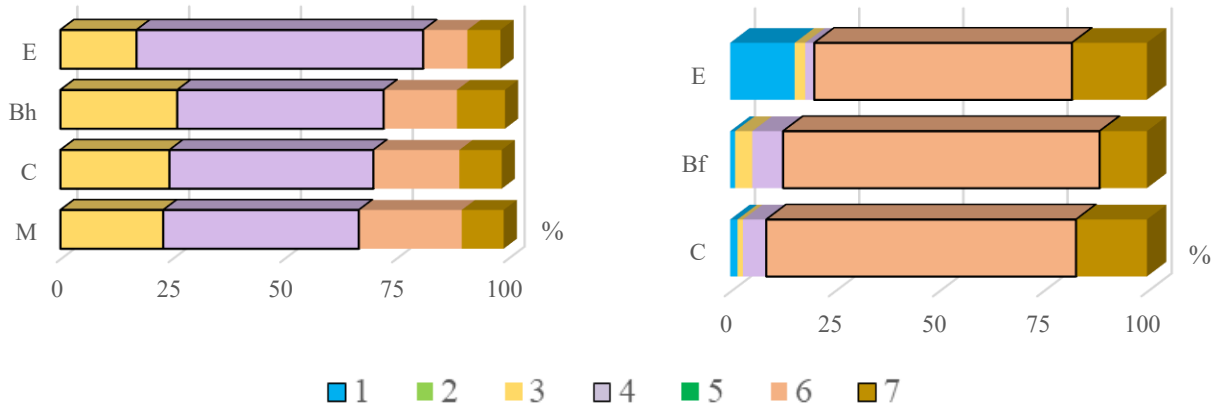
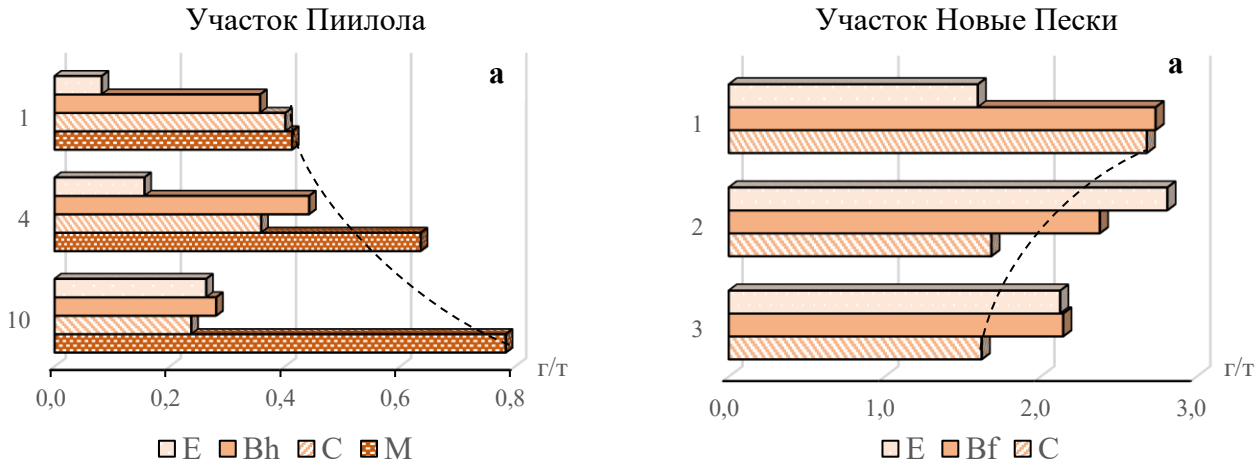


Рисунок 29. Формы нахождения молибдена в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – молибден в нерастворимом остатке.

На Рисунке 30 представлены гистограммы распределения молибдена в наиболее значимых для него формах. На участке Новые Пески концентрирование молибдена в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, различно в каждом профиле, однако в горизонте С и B_f наблюдается, хотя и не ярко выраженная, тенденция уменьшения содержаний этого элемента от профиля №1 к №3. На участке Пиилола, где форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца, не является основной, слабовыраженная тенденция уменьшения концентрации в горизонте С наблюдается от профиля №1 к №10 и в морене наоборот – от профиля №10 к №1 (Рисунок 30 а).



Участок Пиилола

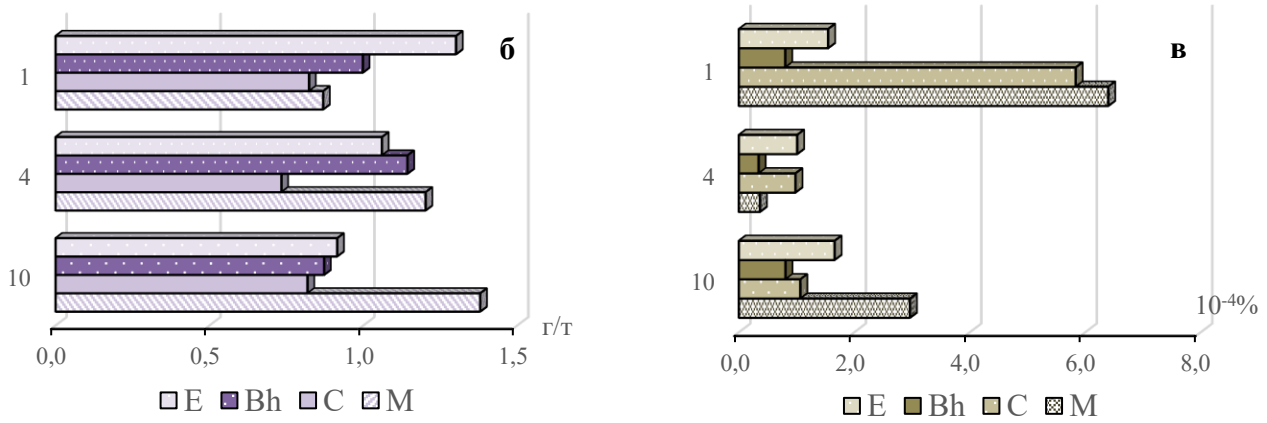


Рисунок 30. Распределение молибдена в формах, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца(а) и гумусовой органической составляющей (б) и изменение значений отношения Mo/Cорг (в) в горизонтах рыхлого покрова на участках Новые Пески и Пиилола

Поскольку для молибдена на участке Пиилола основной формой является связанная с гумусовой органической составляющей, рассмотрим распределение элемента в этой форме в горизонтах рыхлого покрова подробнее (Рисунок 30 б). Уменьшение концентрации элемента от профиля №1 к профилю №10 наблюдается в горизонте E, как и для золота, однако максимальные концентрирование молибдена происходит в морене, в которой уменьшение концентрации происходит уже от профиля №10 к профилю №1. Если рассматривать отношение $Mo/C_{орг}$ (Рисунок 30 в), то здесь, как и для золота, наибольшее значение наблюдаются в профиле №1.

Sb

Для сурьмы основными формами, как и для молибдена, являются формы, связанные с гумусовой органической составляющей и в меньшей степени с оксидами и гидроксидами железа и марганца на участке Пиилола и форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца, на участке Новые Пески (Рисунок 31).

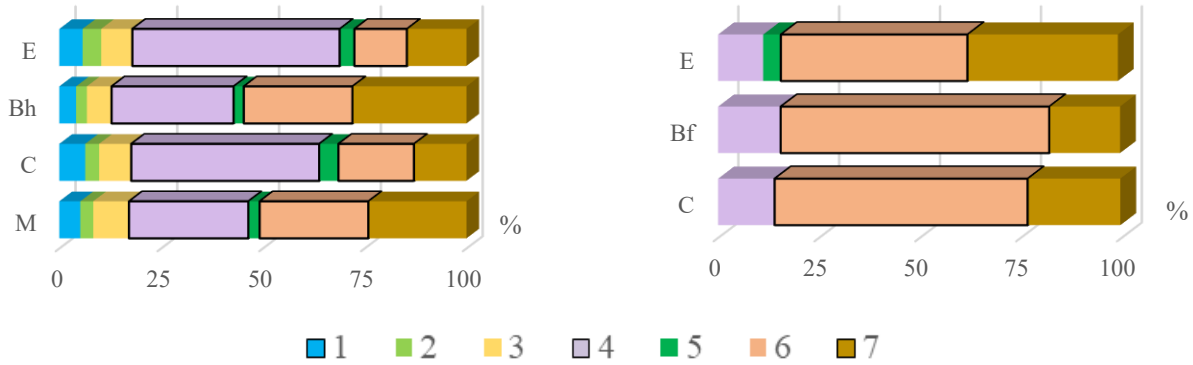


Рисунок 31. Формы нахождения сурьмы в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – сурьма в нерастворимом остатке.

Сравнивая изменение доли форм сурьмы, связанной с гумусовым органическим веществом и оксидами и гидроксидами железа и марганца, на участке Пиилола можно отметить, что доля первой увеличивается в горизонтах с малым содержанием оксидов и гидроксидов железа и марганца, и уменьшается в горизонтах, для которых характерно увеличение содержания этих фаз.

Наибольшие содержания сурьмы в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, происходит преимущественно в иллювиальном горизонте на обоих участках, а также в морене на участке Пиилола (Рисунок 32). Наибольшие концентрации установлены в профиле №1 на участке Новые Пески и №4 на участке Пиилола.

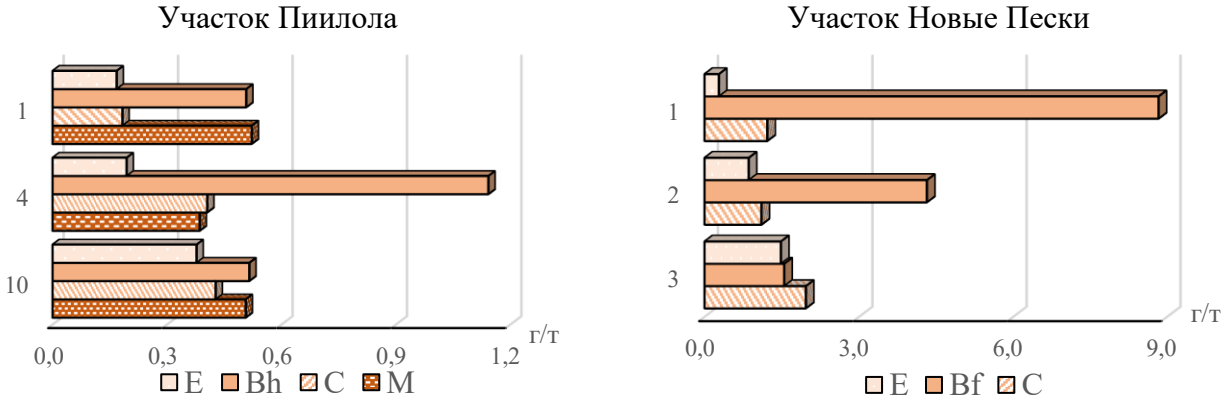
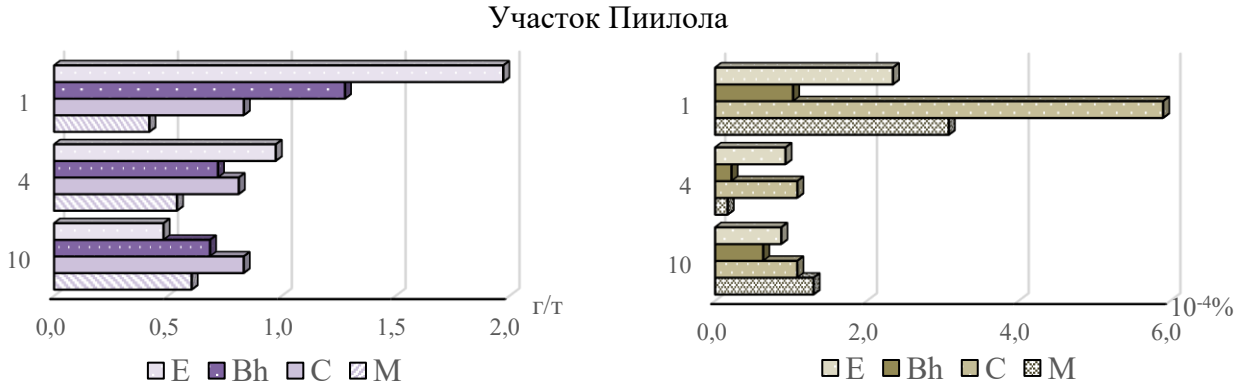


Рисунок 32. Распределение сурьмы в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Сурьма в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, имеет схожую с золотом тенденцию распределения в горизонтах рыхлого покрова на участке Пиилола. Для обоих этих элементов характерно уменьшение концентрации от профиля №1 к №10 в горизонтах E и B_h, а при рассмотрении распределения значений $Sb/C_{орг}$, эта тенденция также сохраняется для элювиального горизонта и C, причем для C выражена более резко (Рисунок 33).



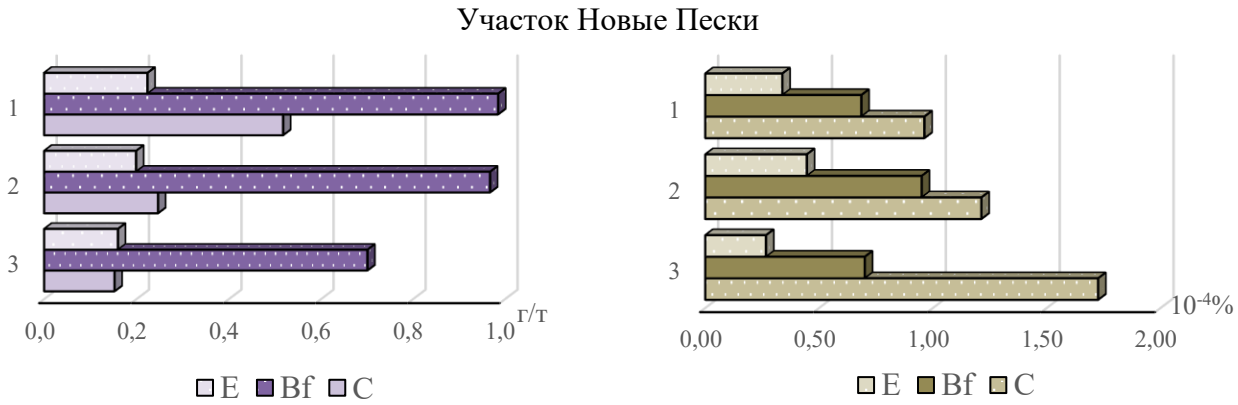


Рисунок 33. Распределение сурьмы в форме, связанной с гумусовой органической составляющей (слева) и значений отношенияSb/Сорг (справа) в горизонтах рыхлого покрова на участках Новые Пески и Пиилола.

На участке Новые Пески сурьма имеет схожую с золотом тенденцию распределения только в случае распределения $Sb/C_{орг}$, так же как и для $Au/C_{орг}$, наибольшие значения $Sb/C_{орг}$ в каждом профиле установлены в горизонте С и их увеличение идет от рудной зоны к безрудной, тогда как увеличение концентрации сурьмы в форме, связанной с гумусовой органической составляющей идет от безрудной зоны к рудной в горизонтах B_f и С.

Se

На обоих участках селен находится преимущественно в «нерастворимой» форме. Среди подвижных для него основными являются формы, связанные с гумусовой органической составляющей и оксидами и гидроксидами железа и марганца (Рисунок 34).

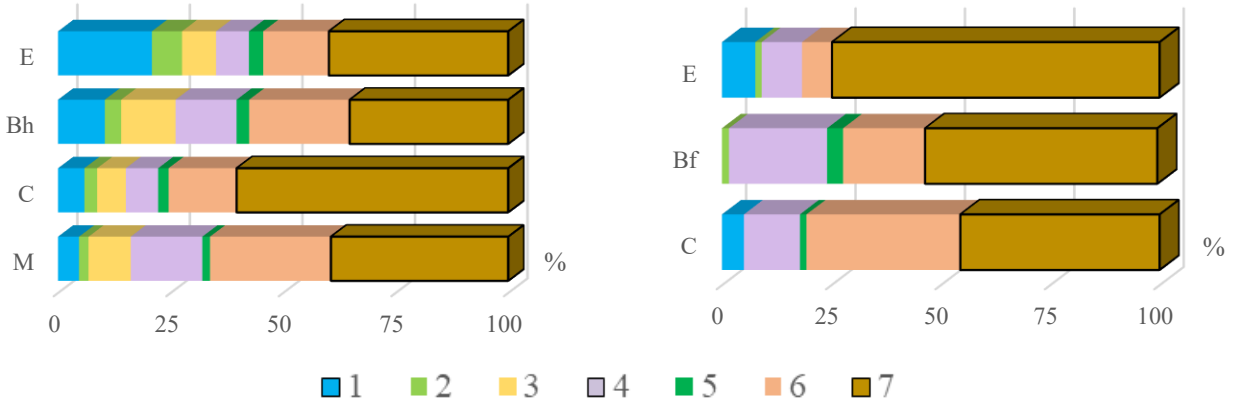


Рисунок 34. Формы нахождения селена в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – селен в нерастворимом остатке.

Накопление селена в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, происходит, преимущественно в нижних горизонтах: морена на Пиилоле и горизонт С на Новых Песках, в которых наибольшие концентрации установлены в профиле №1 обоих участков

(Рисунок 35). Постепенное увеличение концентрации от безрудной зоны к рудной происходит в горизонтах E и C и в аналогичных горизонтах на участке Пиилола от профиля № 10 к №1.

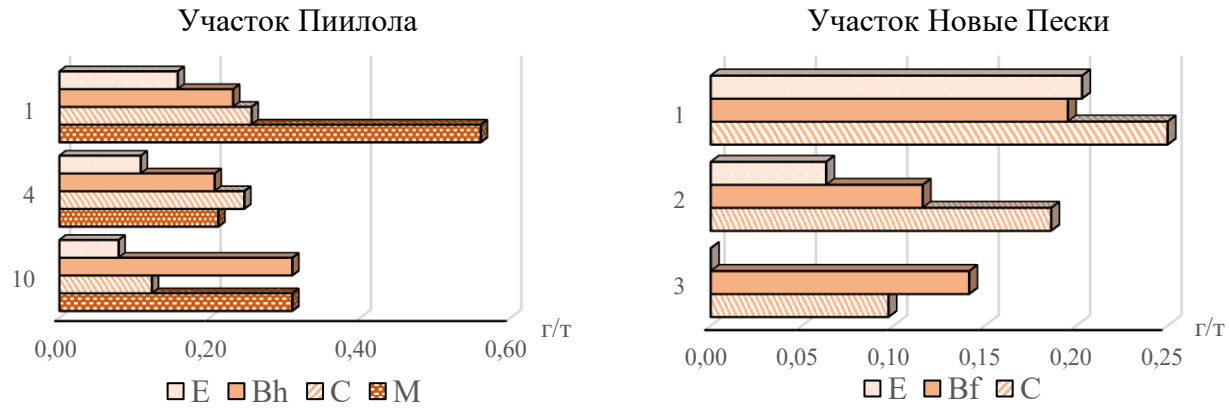
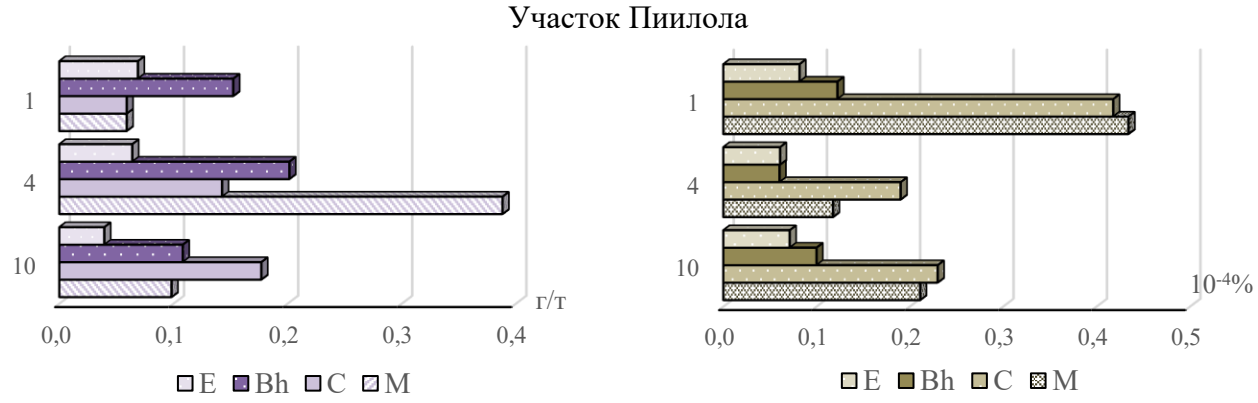


Рисунок 35. Распределение селена в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Распределение селена в форме, связанной с гумусовой органической составляющей представлено на Рисуноке 36. На участке Новые Пески, селен накапливается в горизонте B_f, в котором наибольшие концентрации установлены в профилях над рудной и безрудной зон, однако в горизонте C по-прежнему сохраняется тенденция увеличения концентрации от профиля №3 к №1, хотя она выражена слабо. При рассмотрении значений характеристик $Se/C_{орг}$, какой-либо тенденции распределения, указывающей на рудную зону, не наблюдается. На участке Пиилола селен имеет различные тенденции распределения в каждом профиле. Увеличение концентрации в горизонте C происходит от профиля №1 к №10, в горизонте E – наоборот, но эта тенденция выражена незначительно. $Se/C_{орг}$ имеет наибольшее значение в профиле №1.



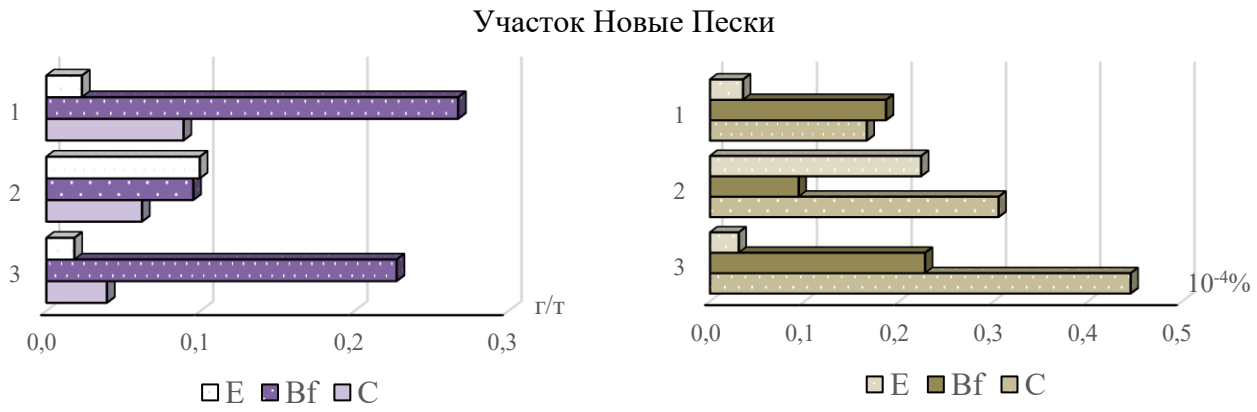


Рисунок 36. Распределение селена в форме, связанной с гумусовой органической составляющей (слева) и значений отношения Se/Cорг (справа) в горизонтах рыхлого покрова на участках Новые Пески и Пиилола.

Bi

Основными формами нахождения висмута на обоих участках является форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца, и в меньшей степени – «нерастворимая», при этом доля первой максимальна в горизонтах, непосредственно перекрывающих коренные породы (Рисунок 37).

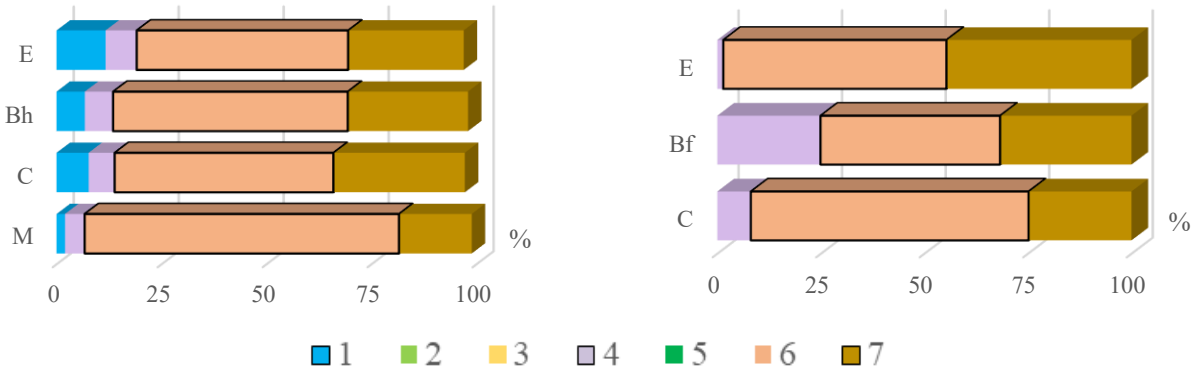


Рисунок 37. Формы нахождения висмута в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – висмут в нерастворимом остатке.

Наибольшее концентрирование висмута в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, происходит в морене на участке Пиилола и в горизонте С на участке Новые Пески (Рисунок 38), однако, в последнем случае в профиле за пределами зоны рудной минерализации наибольшее концентрирование висмута происходит уже в горизонте B_f. Увеличение содержания висмута от безрудной зоны к рудной наблюдается в горизонте С и в меньщей степени в Е, что схоже с распределением селена в этой форме. На участке Пиилола наибольшее содержание висмута установлено в профиле №4.

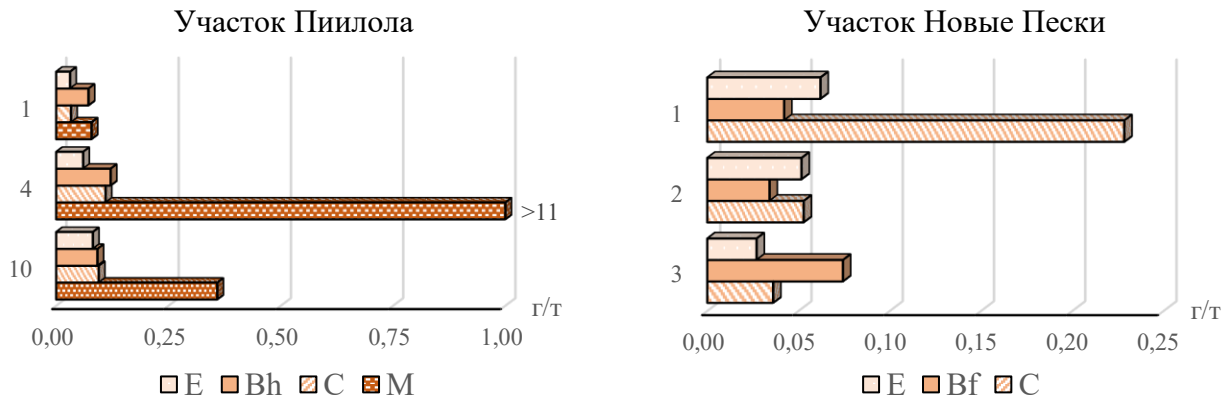


Рисунок 38. Распределение висмута в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Te

Распределение теллура в различных формах имеет весьма сложный характер (Рисунок 39). На участке Пиилола этот элемент в большей или меньшей степени установлен во всех исследуемых в данной работе формах. На участке Новые Пески для этого элемента является не характерным нахождение в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Но среди наиболее характерных форм для этого элемента на обоих участках можно выделить специфически сорбированную и, связанную с гумусовым органическим веществом.

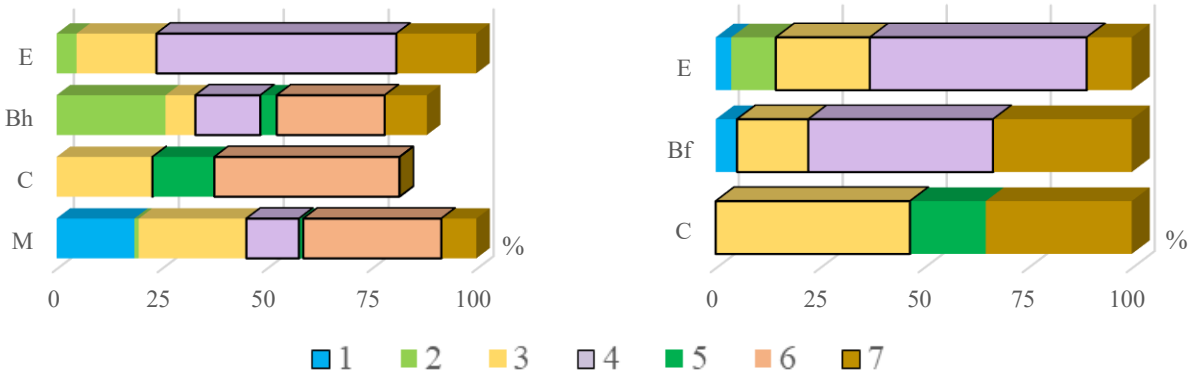


Рисунок 39. Формы нахождения теллура в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – теллур в нерастворимом остатке.

Zn

На обоих исследуемых участках основной формой нахождения цинка является форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца. На участке Пиилола помимо упомянутой формы, также весьма существенную долю составляет сорбированная форма, доля которой становится незначительной в рыхлом покрове участка Новые Пески (Рисунок 40).

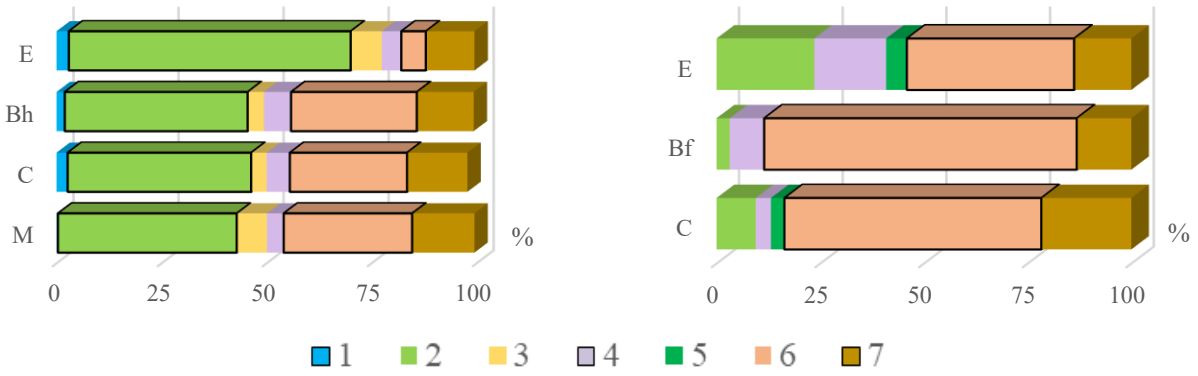


Рисунок 40. Формы нахождения цинка в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – цинк в нерастворимом остатке.

Наибольшее накопление цинка в сорбированной форме на обоих участках наблюдается в горизонте E, причем на участке Новые Пески увеличение концентрации происходит от профиля №3 к №1 (Рисунок 41). На участке Пиилола увеличение концентрации происходит от профиля №10 к №1 в каждом горизонте, но наиболее ярко оно проявлено в элювиальном.

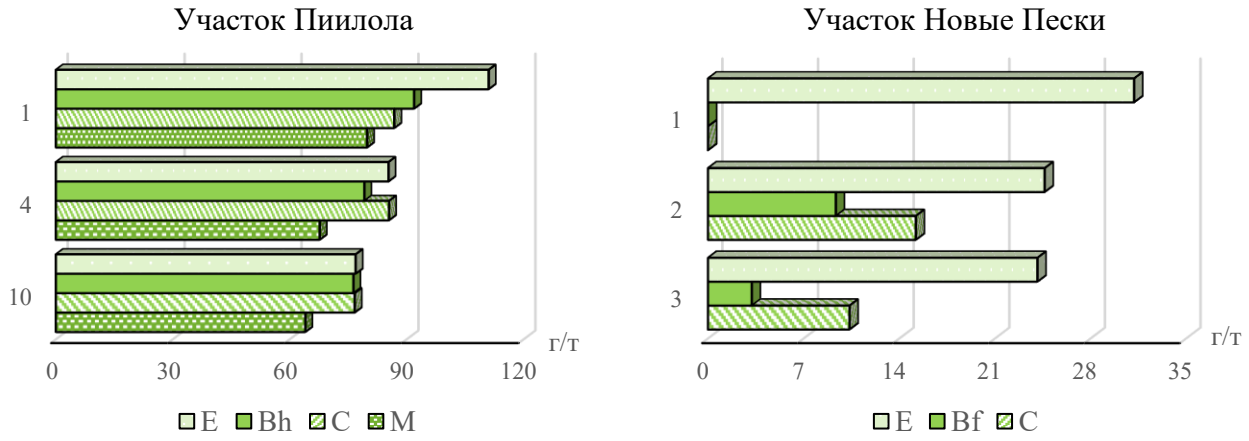


Рисунок 41. Распределение цинка в сорбированной форме.

Распределение цинка в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, имеет различные тенденции на обоих территориях (Рисунок 42). На участке Новые Пески максимальная концентрация этого элемента установлена в горизонте B_f в профиле, заложенном над безрудной зоной, однако, увеличение концентрации от профиля №3 к №1 (над зоной рудной минерализации) можно проследить в горизонте C. На участке Пиилола наибольшая концентрация цинка установлена в профиле №1 в горизонте C. Выделить один горизонт, в котором происходит преимущественное накопление элемента на данной территории, нельзя, поскольку в каждом из профилей наибольшие содержания цинка устанавливаются в разном горизонте.

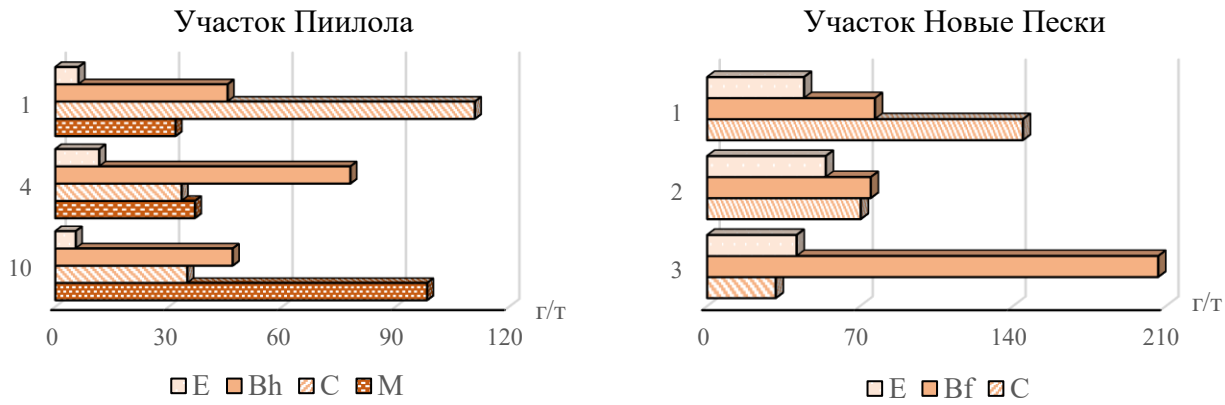


Рисунок 42.Распределение цинка в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Pb

Основными формами нахождения свинца на обоих участках являются «нерастворимая» и, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Рисунок 43). На участке Новые Пески можно отметить увеличение взаимодействия элемента с гумусовыми органическими кислотами в горизонте B_f, в котором возрастает доля формы, связанной с гумусовой органической составляющей, и уменьшается доля «нерастворимой».

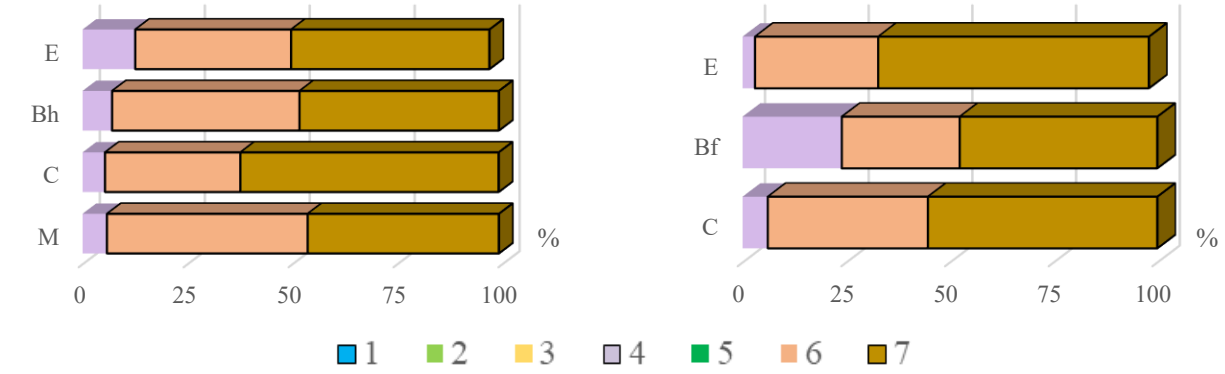


Рисунок 43. Формы нахождения свинца в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола (слева) и Новые Пески (справа). 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – свинец в нерастворимом остатке.

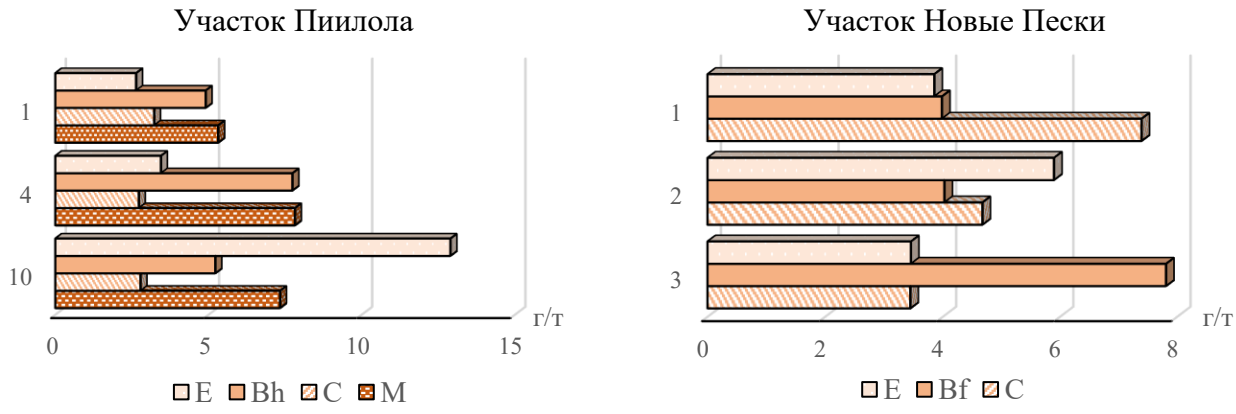


Рисунок 44. Распределение свинца в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Распределение свинца в рыхлом покрове на участке Новые Пески в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Рисунок 44), имеет общие с цинком черты. Для этого элемента также прослеживается возрастание концентрации от профиля №3 к №1 в горизонте С, накопление в горизонте B_f в профиле, заложенном над безрудной зоной. На участке Пиилола свинец накапливается в горизонтах B_h и С, однако, максимальная его концентрация установлена в горизонте Е. На участке Новые Пески также отмечается накопление свинца в горизонте Е, хотя одной из характерных черт этого горизонта является обедненность оксидами и гидроксидами железа и марганца, в связи с чем накопление элементов в этой форме должно происходить в незначительной степени.

Рассмотрев основные закономерности распределения золота и сопутствующих элементов в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола и Новые Пески, можно отметить следующее:

- из изученных элементов существенная доля нахождения в водорастворимой форме характерно только для золота, причем, на обоих участках. В данной форме информативным горизонтом[1] является – элювиальный.

- существенная доля нахождения в сорбированной форме характерна только для цинка на участке Пиилола и в меньшей степени в рыхлом покрове на участке Новые Пески, где, как и для золота, на обоих участках наиболее информативным является элювиальный горизонт.

- специфически сорбированная форма наиболее характерна для элементов в рыхлом покрове участка Пиилола – для мышьяка и молибдена, теллур в данной форме установлен на обоих исследуемых участках, где для этого элемента наиболее информативным является горизонт С, а также морена на участке Пиилола. Максимальные концентрации As в данной форме установлены в горизонте С на обоих участках (профиль №10 и на участке Новые Пески, профиль №1), однако в профилях №1 и №4 на участке Пиилола этот элемент в большей степени накапливается в иллювиальном горизонте и морене. Молибден накапливается в данной форме в горизонте B_h и морене на участке Пиилола. Несмотря на то, что доля молибдена в специфически сорбированной форме весьма мала на участке Новые Пески, этот элемент также имеет наибольшие концентрации в горизонте B_f.

[1] то есть в котором происходит концентрирование химического элемента и повышенное содержание этого элемента является признаком наличия рудной минерализации

- в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, в большей или меньшей степени находится основная часть исследуемых элементов, в особенности золото. Однако, преобладание данной формы не всегда дает возможность выявить с её помощью зону рудной минерализации, как, например, для золота на участке Новые Пески. Если рассматривать изменение концентраций элементов от профиля №3 к №1, в форме, связанной с гумусовой органической составляющей (имеется в виду даже те, для которых доля этой формы несущественна), то на участке Новые Пески можно выделить группы элементов, для которых, рассматриваемая форма будет информативна в каком-либо из горизонтов (Таблица 12). На участке Пиилола элементы также можно разделить на группы в зависимости от изменения их содержания от профиля №10 к №1, поскольку в такой последовательности идет увеличение концентрации золота в основных его подвижных формах. (Таблица 12).

Таблица 12. Информативность элементов в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, в различных горизонтах рыхлого покрова. Для химического элемента, помещенного в скобки, информативность слабо выражена.

Горизонт	**Участок Пиилола**	**Участок Новые Пески**
E	Au, Sb, Te, (Zn), (Mo)	Ag, (Sb), (Cu)
$B_{h(f)}$	(Bi), Sb, (Au)	Bi, (Sb), (As)
C		Sb, Se, As
M		-
Не информативны	Pb, As, Cu, Ag, Se, Ni	Pb, Te, Mo, Zn, Ni, Au

На участке Новые Пески форма, связанная с гумусовой органической составляющей, *не является информативной для золота*, однако, в этой форме тенденцию повышения концентраций от профиля над безрудной зоной – к рудной имеют некоторые из сопутствующих элементов, для которых эта форма нахождения *не является основной* (кроме As, Se), поэтому *концентрации в данной форме имеют низкие значения* : Sb, Ag, Cu в элювиальном горизонте, Bi – в иллювиальном и Sb, Se, As – в почвообразующем. На участке Пиилола аналогичное золоту распределение в форме, связанной с гумусовой органической составляющей, в элювиальном горизонте имеют Sb, Te и в горизонте B_h – Bi, Sb, Te.

- нахождение элементов в форме, связанной с карбонатными минералами, весьма не характерно для исследуемых элементов и в основном составляет первые доли % от общего баланса форм.

- из рассматриваемых подвижных форм в данной работе форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца, является основной практически для всех элементов-спутников. Их накопление в данной форме на участке Пиилола происходит в горизонте B_h и(или) морене.

На этом участке информативность горизонтов для элементов-спутников так же оценивалась по возрастанию концентраций от профиля №10 к №1 (Таблица 13). На участке Новые Пески информативность химического элемента в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, оценивалась на основании наибольшего концентрирования в профиле, заложенном над рудной зоной относительно концентраций этого же элемента в других профилях на данном участке (Таблица 13).

Таблица 13. Информативность элементов в форме, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца, в различных горизонтах рыхлого покрова. Для химического элемента, помещенного в скобки, информативность слабо выражена.

Горизонт	**Участок Новые Пески**	**Участок Пиилола**	
		Элементы, увеличение концентраций которых происходит аналогично золоту от профиля №10 к №1,	Элементы, увеличение концентраций которых смещено относительно золота и происходит в профилях №4 и №10
E	Se, (Bi)		Pb
$B_{h(f)}$	Sb, (As), (Au)		Cu, Sb, Te
C	As, Cu, Zn, Bi, (Pb)	Mo	Ni
M	-	Zn (Se)	As, Ni, Ag, Mo, Te, Bi
Не информативны	Ni, Mo, Ag	Au, As, Ni, Sb, Cu, Te, Ag, Bi, Pb	

Для формы, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца на Новых Песках информативными горизонтами являются иллювиальный и почвообразующий. На участке Пиилола концентрирование элементов-спутников происходит в большей степени в иллювиальном горизонте и в морене, однако это концентрирование смещено относительно золота и происходит, преимущественно, в профиле №4, №10, а не в профиле №1 относительно которого оценивалась информативность и в котором были установлены наибольшие содержания золота в подвижных формах. Поэтому схожую с золотом тенденцию распределения имеют лишь несколько элементов в этой форме в горизонте С и морене.

Обобщенные результаты проведенного эксперимента по определению подвижных форм нахождения демонстрируют различия и сходства в концентрировании элементов в рыхлом покрове в зависимости от формы нахождения. На участке Новые Пески наиболее информативными горизонтами являются иллювиальный и почвообразующий. На участке Пиилола наибольшее концентрирование элементов-спутников происходит в иллювиальном горизонте и морене, однако, в зависимости от формы нахождения, точки максимального

концентрирования этих элементов могут смещаться относительно повышенных содержаний золота. При анализе подвижных форм золота наиболее информативным на **обоих** участках является горизонт Е.

Представленные в данном разделе результаты позволяют обосновать 2-е защищаемое положение: **подвижные формы золота и его элементов-спутников имеют различные тенденции распределения в горизонтах рыхлого покрова. Наиболее информативным при рассмотрении преобладающих подвижных форм золота является элювиальный горизонт, а для его элементов-спутников – иллювиальный и горизонт, развивающийся непосредственно на коренных породах. При анализе подвижных форм элементов-спутников в рыхлом покрове следует учитывать возможность смещения их аномальных концентраций относительно золота.**

Глава 6. Фульваты и гуматы золота и сопутствующих элементов

6.1 Характеристика гумусовых веществ

Гуминовые вещества – особый класс природных высокомолекулярных гетерогенных азотсодержащих органических соединений темно-коричневого или темно-бурого цвета, характеризующихся аморфным состоянием и отсутствием строгого постоянства химического состава (Мартынова, 2011). Гумусовые вещества выделяются из почвы растворами щелочей, нейтральных солей или органическими растворителями (Кононова, 1963)

Гуминовые вещества в биосфере выполняют ряд разнообразных функций, среди которых основными являются: аккумулятивная, транспортная, регуляторная, протекторная и физиологическая (Орлов, 1993).

Несмотря на многочисленные попытки классификации гуминовых веществ, вопросы по номенклатуре и соответствующей терминологии этих соединений пока ещё полностью не решены (Попов, 2004). Общепринято к гуминовым веществам относить гумусовые (перегнойные) кислоты, гумин (негидролизуемый остаток) и прогуминовые вещества (иначе меланины или прагуминовые) вещества (Рисунок 45).

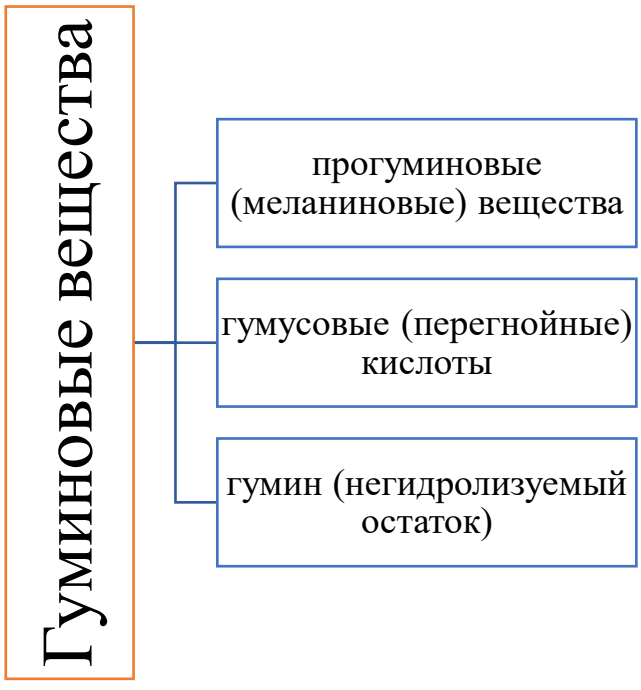


Рисунок 45. Классификация гуминовых веществ (Попов, 2004).

Гумусовые кислоты обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных соединений с железом и алюминием, а также с медью и другими поливалентными катионами. Гуминовые вещества активно реагируют как с катионами, так и с

оксидами и гидроксидами металлов и сложными почвенными минералами, образуя химически разнообразные и биологически устойчивые соединения (Попов, 2004). Координационная связь гуминовых веществ с металлами образуется посредством азота, кислорода, серы. Кислородсодержащие функциональные группы (–COOH, фенольные и спиртовые – OH, а также >C=O), входящие в состав гуминовых веществ, могут образовывать стабильные комплексы с ионами металлов. Существуют данные о том, что в образовании металлоорганических комплексов участвуют аминные ($–NH_2$), амидные ($–CO–NH_2$) и иминные (>C=NH) группы (Попов, 2004). Вследствие того что гумусовые кислоты содержат по-разному заряженные функциональные группы: кислотные (например, –COOH и $–OH_ф$) и основные (например, $–NH_2$, >NH и >N–), эти вещества можно отнести к амфолитным соединениям. В зависимости от pH среды амфолитные соединения проявляют анионные или катионные свойства. При сорбции гумусовым веществом ионов металлов они могут входить как в катионную, так и анионную часть гумусовых кислот (Попов, 2004)

Наиболее распространенные способы изучения гумусовых кислот основаны на разной их растворимости в растворах минеральных щелочей и кислот, а иногда и некоторых солей или в органических растворителях. Гумусовые кислоты природных объектов в зависимости от способа выделения подразделяют на гуминовые кислоты, фульвокислоты, гиматомелановые кислоты (Рисунок 46) (Попов, 2004), при этом доля последних в составе гумусовых веществ весьма невелика (Орлов, и др., 1996).

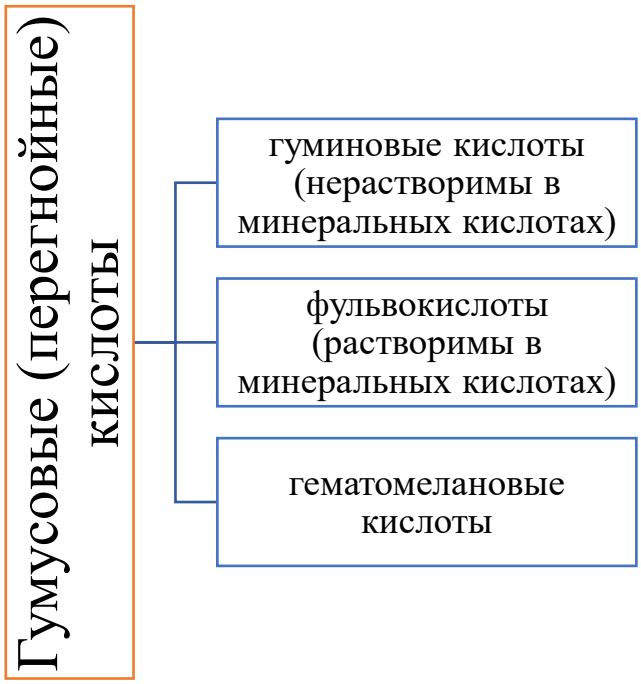


Рисунок 46. Гумусовые кислоты природных объектов (Попов, 2004).

Гуминовые кислоты (ГК) – наиболее обширная группа гумусовых кислот, которые, как считается, растворимы в щелочах и нерастворимы в кислотах. Соли гуминовых кислот – гуматы.

Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные аморфные темноокрашенные органические вещества, строение которых окончательно не установлено (Мартынова, 2011). ГК способны к реакциям ионного обмена, образуют растворимые и нерастворимые гуматы и являются мощным геохимическим агентом, способствующим разложению горных пород и минералов, концентрации, рассеянию и переотложению элементов в земной коре (Мартынова, 2011).

Гуминовые кислоты образуют внутрикомплексные соединения со многими металлами, которые в зависимости от pH среды приобретают большую подвижность или образуют прочные нерастворимые в воде соединения. При этом гуминовые кислоты образуют комплексные соединения с металлами преимущественно в области низких значений pH, тогда как фульвокислоты – в нейтральных и щелочных средах. Так, например, оптимальная зона pH для связывания сернокислой меди гуминовыми кислотами, выделенными из торфа, находится в пределах 2.5 – 3.5, а фульвокислотами – около 6,0 (Попов, 2004).

Фульвокислоты (ФК) – группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах. Благодаря сильнокислой реакции и хорошей растворимости в воде ФК энергично разрушают минеральную часть почвы. При этом степень разрушительного действия ФК на минералы зависит также от содержания ГК в данной почве; чем меньше в ней ГК, тем сильнее действие ФК (Мартынова, 2011). При просачивании через почву фульвокислоты образуют водорастворимые фульваты щелочных и щелочноземельных металлов, комплексные соли с полуторaокисями, вымываемые из верхней части профиля нисходящими потоками влаги. По мере насыщения фульвокислот полуторaокисями эти комплексные органо-минеральные соединения выпадают в осадок (Кауричев и др., 1969).

В 1879 Джулиен (Julien, 1879) выдвинул предположение о влиянии гумусовых веществ на осаждение золота в россыпных месторождениях, затем Лунгвицем (Lungwitz, 1900) было показано, что миграционная способность золота в поверхностных водах возрастает, если в водах присутствуют растворенное органическое вещество. Фрейзе (Freise, 1931) представил экспериментальное доказательство возможности гумусовых кислот растворять золото. С тех пор были опубликованы различные результаты исследований взаимодействия золота и органического вещества (Ong, et al., 1974; Machesky, et al., 1992; Bowel, et al., 1993; Varshal, et al., 2000; Федосеева, 2000; Kubrakova, et al., 2011). Г.М. Варшал и соавторы (Варшал, и др., 1990) отмечают, что взаимодействие золота с гумусовыми кислотами и продуктами их диагенеза на различных его стадиях является важнейшим фактором, определяющим поведение элемента в зоне гипергенеза. Это взаимодействие осуществляется на стадиях растворения и переноса золота) (Звягинцев, 1941; (Ong, et al., 1969), а также его концентрирования и образования месторождений золота в корах выветривания, осадочных, низкотемпературных гидротермальных (Росляков,

1981; Варшал, и др., 1990). В исследованиях фульватных систем при температурах 25 – 250 ºС авторами (Варшал, и др., 1983) было показано, что фульватные комплексы золота устойчивы в растворах длительное время при температурах ниже 150 ºС, при более высоких температурах происходило осадкообразование вследствие конденсации высокомолекулярных органических лигандов и концентрирования золота на этом осадке (Варшал, и др., 1983; Варшал, и др., 1984).

Взаимодействие золота с гумусовым органическим веществом может приводить как к его миграции, так и к концентрированию: взаимодействие с ФК приводит главным образом к образованию растворимых комплексных соединений и увеличению миграционной способности золота в зоне гипергенеза; взаимодействие с гуминовыми кислотами способствует осаждению золота и, следовательно, его концентрированию. Варшал и соавторами (Варшал, и др., 1990) было продемонстрировано, что фульватные комплексы золота являются основной миграционной формой этого элемента во многих типах приповерхностных вод.

6.2 Определение форм нахождения золота и сопутствующих элементов, связанных с гуминовыми и фульвокислотами

В настоящей работе установлено нахождение золота в водорастворимой форме, а также его накопление в форме, связанной с гумусовой органической составляющей. Наибольшее концентрирование золота в форме, связанной с гумусовой органической составляющей установлено в элювиальном горизонте – горизонте вымывания – на участке Пиилола, в то время как на участке Новые Пески наибольшее накопление элемента в этой форме происходит в горизонте С. В обоих случаях не наблюдается корреляции с тенденцией распределения $C_{орг}$ по профилю, и эти факты требуют более подробного рассмотрения для объяснения причин их возникновения. Согласно представленному выше обзору, такое распределение элемента может быть связанно с образованием комплексных соединений металла с гуминовыми и фульвокислотами (Korshunova, et al., 2018).

Выявление особенностей миграции золота и элементов-спутников, связанных с гумусовой органической составляющей, проводилось путем определения их концентраций в вытяжках ГК и ФК, полученных из исследуемых образцов рыхлого покрова. Выделение ГК и ФК проводилось пирофосфатным экспресс-методом Кононовой и Бельчиковой (Кононова, и др., 1961) в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой (Новицкий , и др., 2009). Количество углерода ГК и ФК определялось по методу И.В. Тюрина в модификации В.Н. Симакова (Новицкий , и др., 2009). Концентрации исследуемых химических элементов в вытяжках ФК и ГК были установлены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе

ELAN 6100 DRC (аналитическая лаборатория ВСЕГЕИ), результаты анализа представлены в Приложении №2 раздел 2.2. Результаты определения количества углерода ГК и ФК представлены в Таблице 14.

Таблица 14. Содержание $C_{ГК}$ и $C_{ФК}$ в горизонтах рыхлого покрова на участках Пиилола и Новые Пески.

Пиилола				**Новые Пески**			
Профиль	Горизонт	$C_{ГК}$, мас. %	$C_{ФК}$, мас. %	**Профиль**	Горизонт	$C_{ГК}$, мас. %	$C_{ФК}$, мас. %
1	E	0,24	0,66	**1**	E	0,41	1,07
	B_h	0,15	1,05		B_f	0,25	1,13
	C	0,17	0,01		C	0,15	0,39
	M	0,10	0,10				
4	E	0,36	0,33	**2**	E	0,15	0,29
	B_h	0,50	5,50		B_f	0,16	1,09
	C	0,18	0,78		C	0,10	0,00
	M	0,66	2,54				
10	E	0,29	0,01	**3**	E	0,25	0,25
	B_h	1,25	1,20		B_f	0,16	0,67
	C	0,25	0,74		C	0,10	0,05
	M	0,25	1,43				

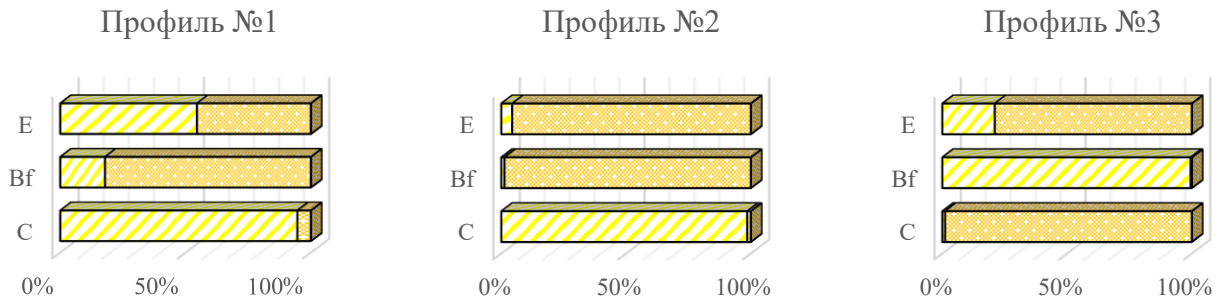
Из представленных в Таблице 14 результатов видно, что почвы обоих участков имеют преимущественно фульватный состав гумуса, что не противоречит характеристике подзолов (Шишов, и др., 2004). На обоих участках наибольшее содержание фульвокислот характерно для иллювиального горизонта. Распределение гуминовых кислот имеет иной характер и различно на каждом участке: так, на участке Новые Пески содержание гуминовых кислот уменьшается сверху вниз по разрезу, а на участке Пиилола эти кислоты накапливаются преимущественно в горизонте B_h и морене, за исключением профиля №1, где уменьшение содержания происходит сверху вниз по разрезу, как на Новых Песках.

Au

Как видно из Рисунка 47, золото связано с гуминовыми кислотами преимущественно в верхних горизонтах почв на обоих участках. В горизонте, перекрывающем коренные породы, золото связано с фульвокислотами, за исключением профиля №3. Также можно заметить, что изменение долей золота, связанного с той или иной группой кислот, не коррелирует с изменением содержаний этих кислот в горизонтах рыхлого покрова. Наибольшие содержания золота установлены в профилях №1 в иллювиальном горизонте на участке Новые Пески и в элювиальном на Пиилоле в вытяжках гуминовых кислот. Как было отмечено выше, ФК способствуют повышению миграционной способности золота и образованию растворимых

комплексов с этим элементом, а ГК – его осаждению , поэтому сравним распределение этого элемента в «подвижных» формах (Рисунок 48) с распределением в форме, связанной с ФК и ГК (Рисунок 47) при этом формы золота, связанные с ФК будут рассматриваться как водорастворимые, поскольку эти формы наиболее миграционноспособны.

Участок Новые Пески



Участок Пиилола

Рисунок 47. Доли золота в вытяжках фульво- (ФК) и гуминовых кислот (ГК).

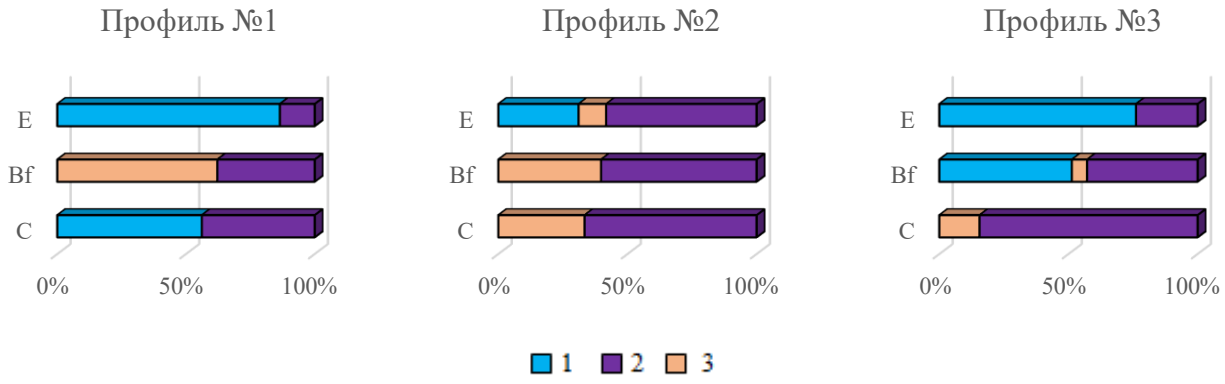


Рисунок 48. Распределение золота в «подвижных» формах на участке Новые Пески. 1 - водорастворимая форма, 2 - форма, связанная с гумусовой органической составляющей, 3 - форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца.

Водорастворимые формы наиболее характерны для горизонта Е во всех рассматриваемых профилях, в горизонте С – только над рудной зоной и в горизонте B_f – над безрудной зоной. Такое распределение водорастворимых форм золота не совпадает с распределением самих ФК в почвенных профилях, но в некоторых случаях схоже с распределением золота, связанного с ФК. Возможно, это несоответствие связанно с особенностями взаимодействий ФК с полуторными оксидами (Fe_2O_3, Al_2O_3) и золота с оксидами и гидроксидами железа и марганца, содержащимися в почвах. В зависимости от условий среды ФК образуют с полуторными оксидами соединения, которые находятся в растворе или выпадают в осадок. Чем больше на единицу полуторных оксидов приходится ФК и чем больше разбавлен раствор, тем больше подвижность соединений. Такие условия наблюдаются в элювиальном горизонте Е подзолистых почв. При значительном преобладании в растворах соединений железа и алюминия наблюдается осаждение компонентов. Это характерно для иллювиальных горизонтов (Вальков, et al., 2004). Помимо этого, причиной рассматриваемого явления может быть восстановление и осаждение золота оксидами железа, также сорбция золота на оксидах железа может происходить и без его восстановления (Greffie, et al., 1996). Если сравнить распределение форм золота, связанных с оксидами и гидроксидами железа и марганца, с ФК, ГК и водорастворимой, то в большинстве случаев при уменьшении доли элемента в первой форме увеличивается содержание водорастворимой формы и связанной с ФК. Также в тех случаях, когда уменьшается доля золота, связанного с ФК и водорастворимое – возрастает форма, связанная с ГК и оксидами и гидроксидами железа и марганца.

На участке Пиилола золото в форме, связанной с ФК и ГК, установлено, к сожалению, только в нескольких пробах, по результатам которых сделать какие-либо выводы не представляется возможным.

Рассмотрим распределение остальных химических элементов в вытяжках гуминовых и фульвокислот.

As

На участке Новые Пески мышьяк был установлен только в форме, связанной с ФК, накопление которой происходит в горизонтах B_f и С в профилях над рудной и околорудной зон, в профиле над безрудной зоной уже только в горизонте B_f (Рисунок 49). Наибольшие содержания мышьяка установлены в профиле над рудной зоной, где значения концентраций в разы превышают таковые в других профилях.

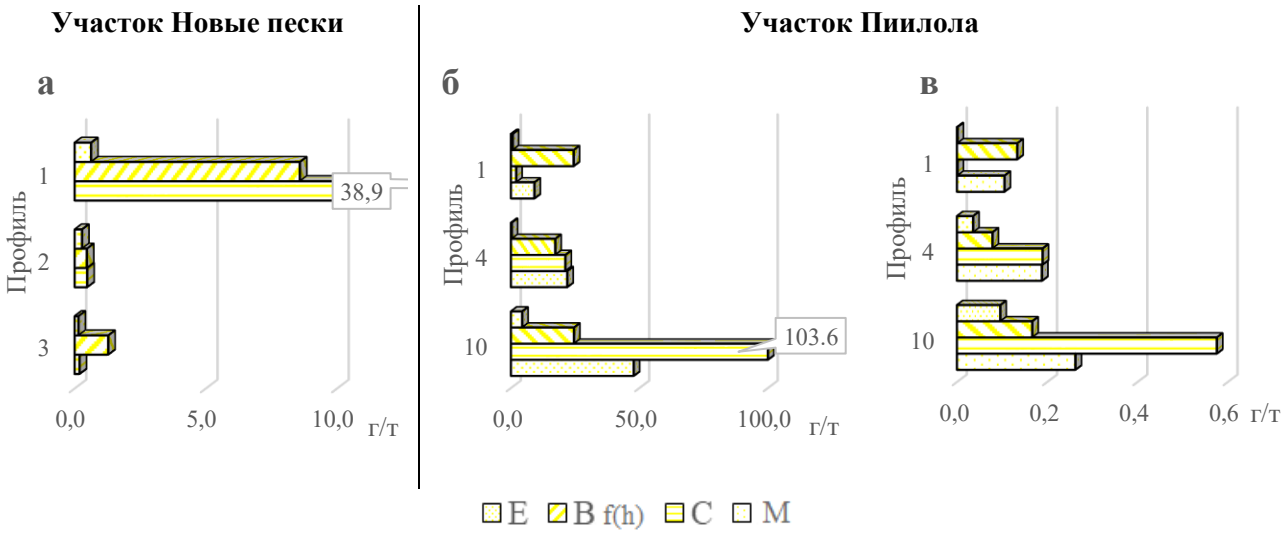
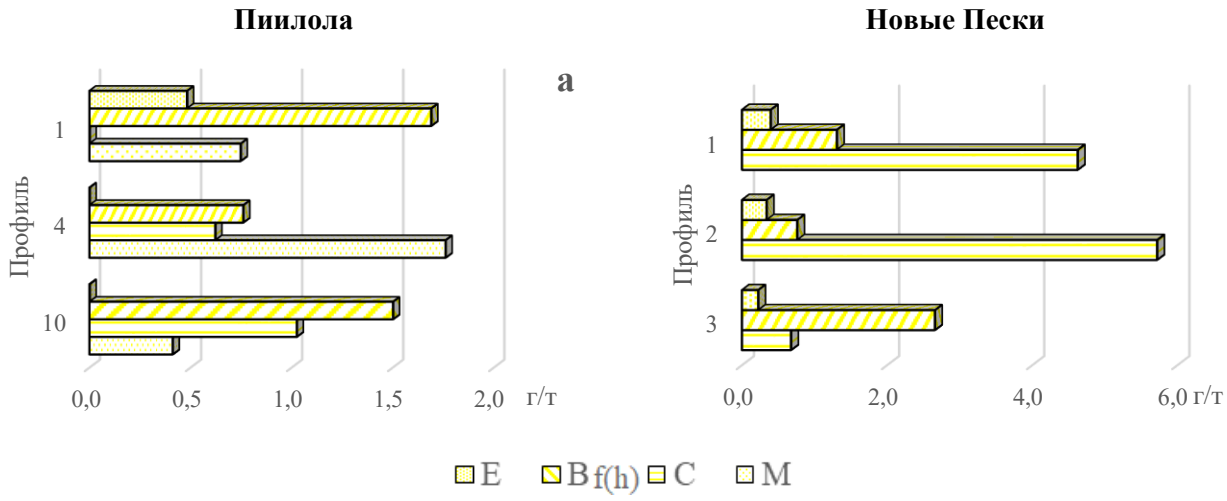


Рисунок 49. Мышьяк в вытяжках гуминовых (в) и фульвокислот (а, б) на участках Пиилола и Новые Пески.

На участке Пиилола мышьяк также находится в форме, связанной с фульвокислотами, в вытяжках ГК установлены лишь незначительные количества этого элемента. Накопление мышьяка в форме, связанной с фульвокислотами происходит в горизонте С в профилях №4 и №10 и в иллювиальном горизонте в профиле №1. Высокие содержания мышьяка в вытяжках фульвокислот на обоих участках, превышающие полученные ранее значения для форм, связанных с гумусовой органической составляющей, вероятнее всего обусловлены переходом в раствор специфически сорбированных форм.

Cu

Медь в горизонтах рыхлого покрова обоих участков накапливается в основном в форме, связанной с ФК (Рисунок 50). На участке Новые Пески медь имеет распределение схожее с мышьяком (Рисунок 49 а): наибольшее концентрирование происходит в почвообразующем горизонте в профилях над рудной и околорудной зонами и в иллювиальном горизонте – за их пределами.



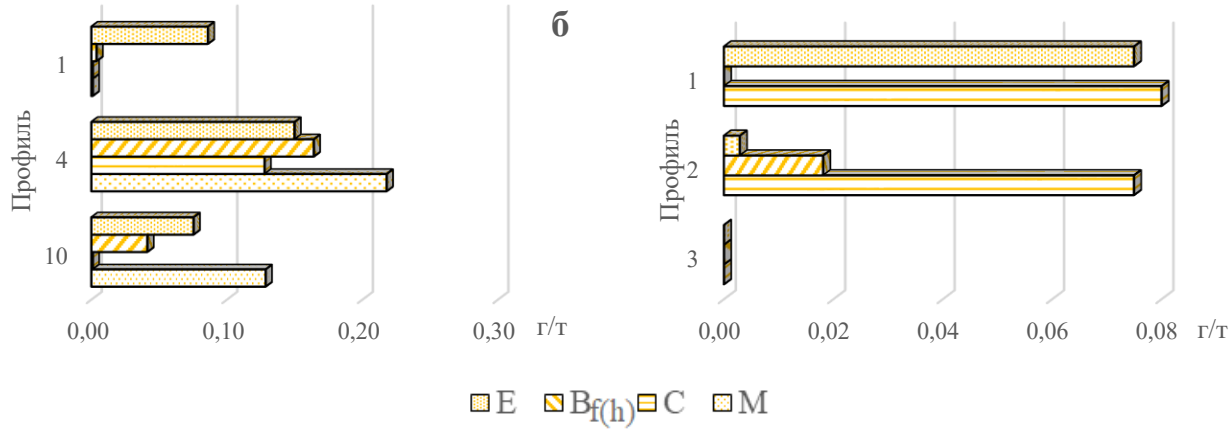


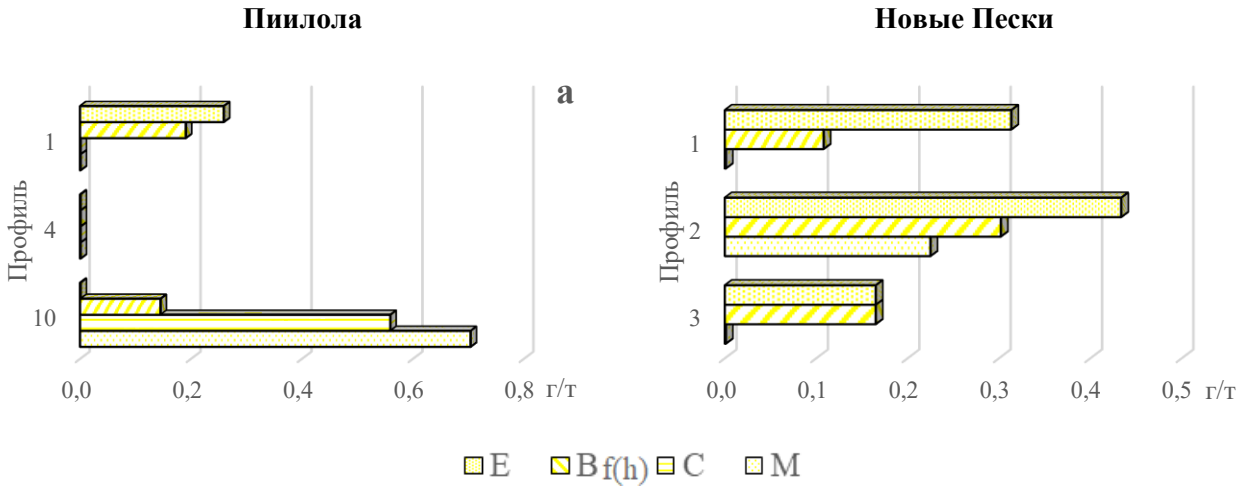
Рисунок 50. Распределение меди в формах, связанных с ФК (а) и ГК (б), в горизонтах рыхлого покрова.

Распределение меди, связанной с ФК, в горизонтах рыхлого покрова участка Новые Пески соответствует распределению $C_{фк}$ только в профиле над безрудной зоной, на участке Пиилола – в профилях №1 и №4. Наибольшие содержания меди в вытяжках ФК установлены в нижних горизонтах профилей №2 и №4. Наибольшие содержания меди в вытяжках ГК установлены в профилях №1 участка Новые Пески и №4 участка Пиилола.

Ni

Никель в рыхлом покрове исследуемых территорий связан с обеими группами гумусовых кислот – на участке Новые Пески примерно в равной степени с ФК и ГК, на участке Пиилола – преимущественно с ГК (Рисунок 51). На участке Новые Пески накопление элемента в обеих формах в большей степени происходит преимущественно в элювиальном горизонте, что может быть связанно с наименьшим здесь содержанием оксидов и гидроксидов железа и марганца.

На участке Пиилола никель связан в большей степени с ГК, чем с ФК и накапливается в разных профилях в разных горизонтах, но этот элемент практически не накапливается в рассматриваемых формах в горизонте С на обоих участках.



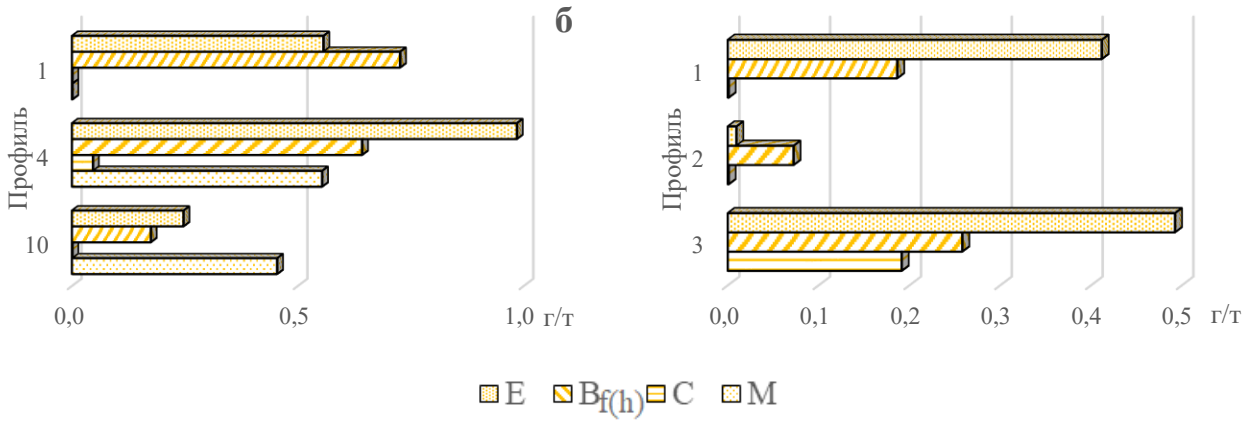
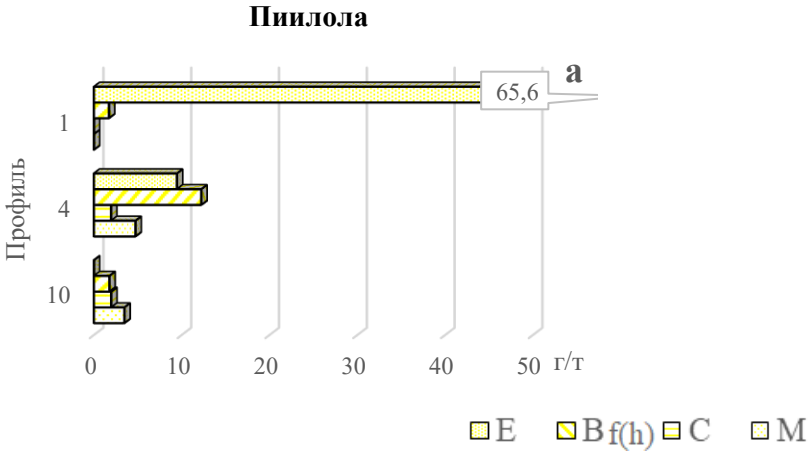


Рисунок 51. Распределение никеля в формах, связанных с ФК (а) и ГК (б), в горизонтах рыхлого покрова.

Zn

На участке Пиилола цинк в большей степени связан с ФК, но на Новых Песках этот элемент был установлен только в одном образце вытяжки ФК (Рисунок 52). На обоих участках цинк был установлен в вытяжках ГК, в которых уровень его концентрации, примерно, одинаков и не превышает 1,5 г/т. Нахождение цинка в форме связанной с ФК на участке Пиила и отсутствие этой формы на Новых Песках может быть связано с тем, что эта форма может содержать в себе некоторую часть сорбированной формы, доля которой на Новых Песках ниже, чем на Пиилоле. Наибольшее содержание цинка, связанного с ФК на участке Пиилола установлено в профиле №1 в горизонте Е, для которого характерно наибольшее содержание ФК относительно аналогичного горизонта других профилей.



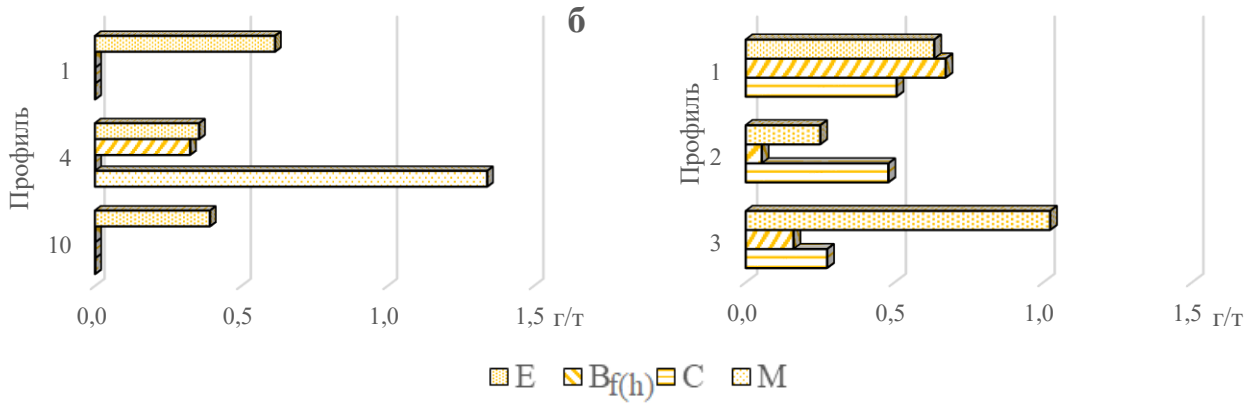


Рисунок 52. Распределение цинка в формах, связанных с ФК (а) и ГК (б), в горизонтах рыхлого покрова.

Se

Селен связан преимущественно с ФК на обоих участках (Рисунок 53). В форме, связанной с ФК, элемент накапливается в большей степени в профиле над околорудной зоной на участке Новые Пески и над рудной в форме, связанной с ГК.

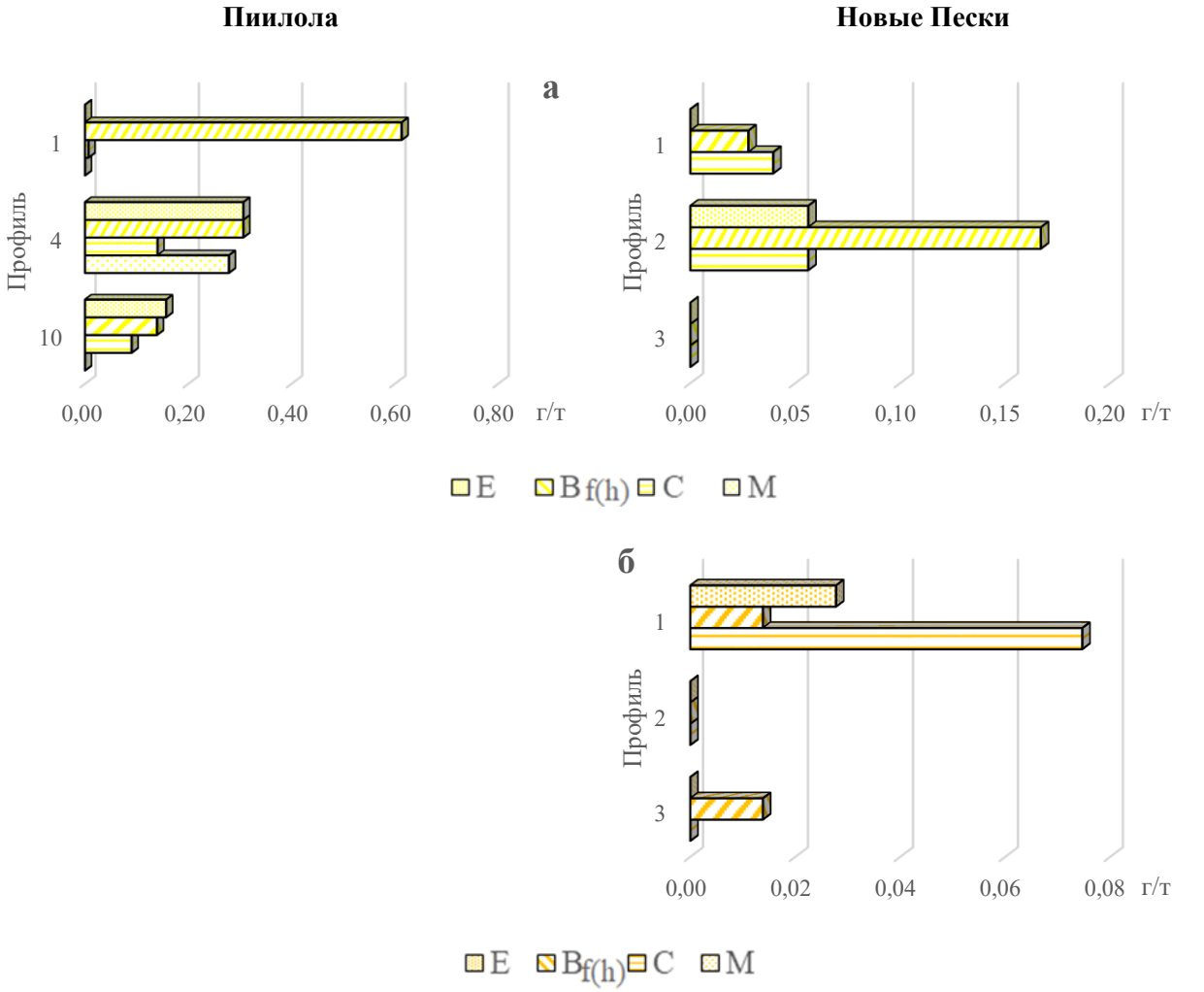


Рисунок 53. Распределение селена в формах, связанных с ФК (а) и ГК (б), в горизонтах рыхлого покрова.

Mo

Молибден связан с ФК на обоих участках. Содержание этого элемента в вытяжках ГК были установлены только в одном образце участка Новые Пески (Рисунок 54). Накопление молибдена, связанного с ФК, в горизонтах рыхлого покрова участка Новые Пески происходит в горизонте С профиля, заложенного над рудной зоной, и в иллювиальном горизонте в профилях над околорудной зоной и за её пределами. На участке Пиилола молибден накапливается в большей степени в морене профилей №1 и №4, в профиле №10 содержание этого элемента в незначительной степени больше уже в иллювиальном горизонте, чем в морене.

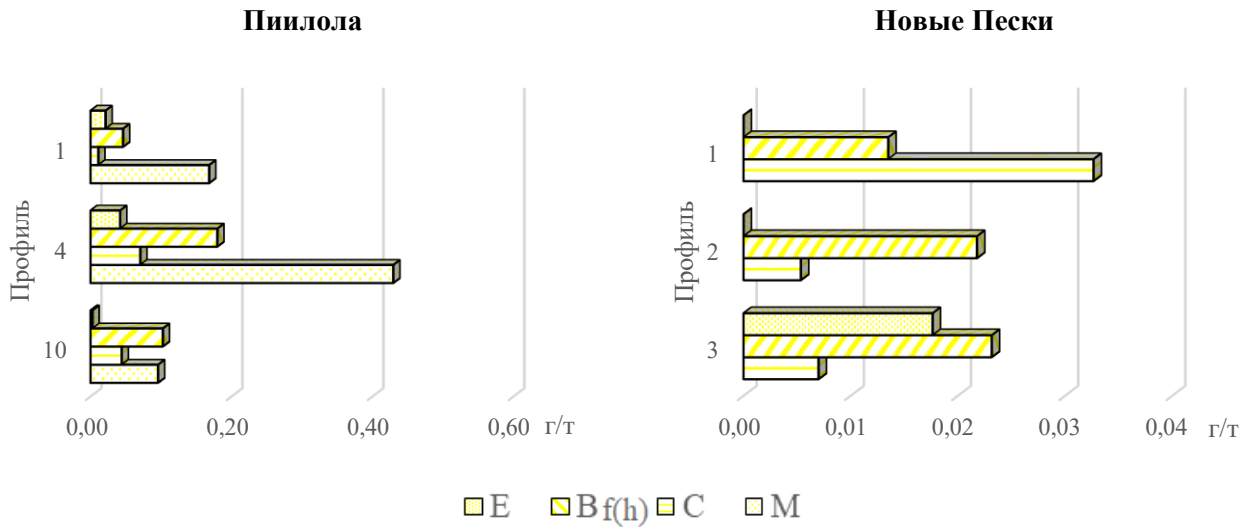


Рисунок 54. Распределение молибдена в форме, связанной с ФК, в горизонтах рыхлого покрова.

Ag

Главной группой гумусовых кислот, связывающей серебро в рыхлом покрове на обоих исследуемых участках, являются гуминовые кислоты. В вытяжках фульвокислот серебро не было обнаружено. Накопление серебра, связанного с ГК, на участке Новые Пески в большей степени происходит в горизонте Е, на участке Пиилола – в морене (Рисунок 55).

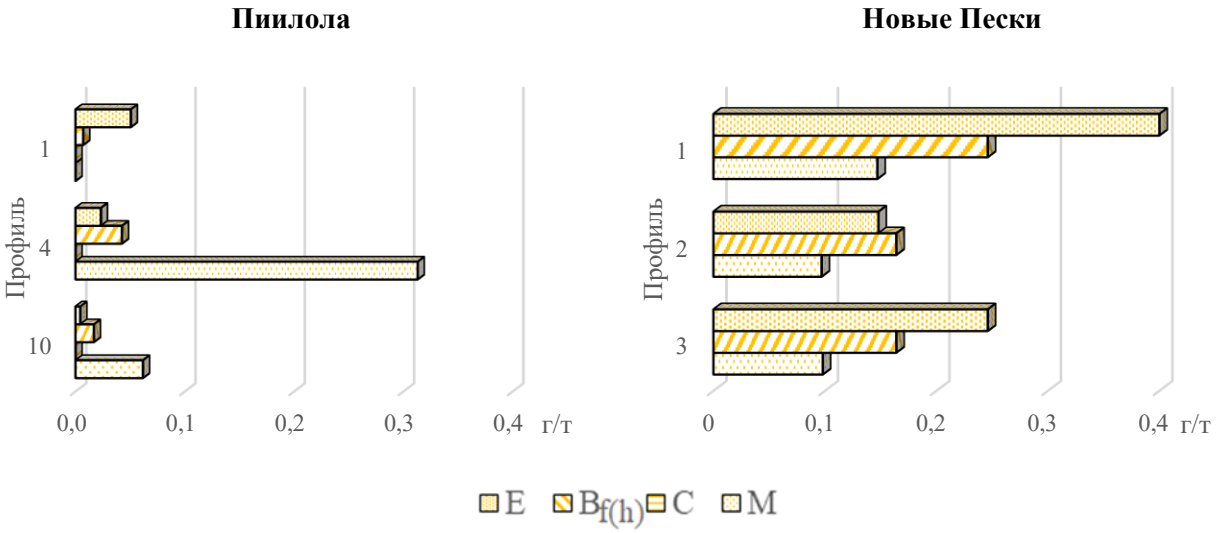
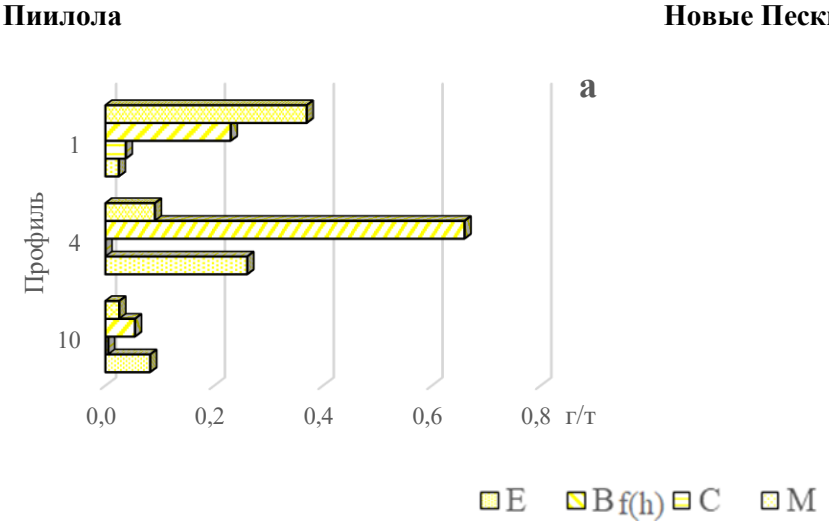


Рисунок 55. Распределение серебра в форме, связанной с ГК, в горизонтах рыхлого покрова.

Sb

На участке Новые Пески сурьма связана в большей степени с гуминовыми кислотам, содержания этого элемента в вытяжках фульвокислот были установлены только в двух образцах. Максимальное содержание сурьмы в форме, связанной с ГК, установлено в иллювиальном горизонте в профиле, заложенном над рудной зоной (Рисунок 56).

На участке Пиилола рассматриваемый элемент был установлен в образцах вытяжек и ФК и ГК, но наибольшее накопление сурьмы происходит в форме, связанной с ФК. Максимальные концентрации элемента в обоих формах установлены в иллювиальном горизонте профиля №4, в котором также были установлены наибольшие содержания $C_{ФК}$ и $C_{ГК}$.



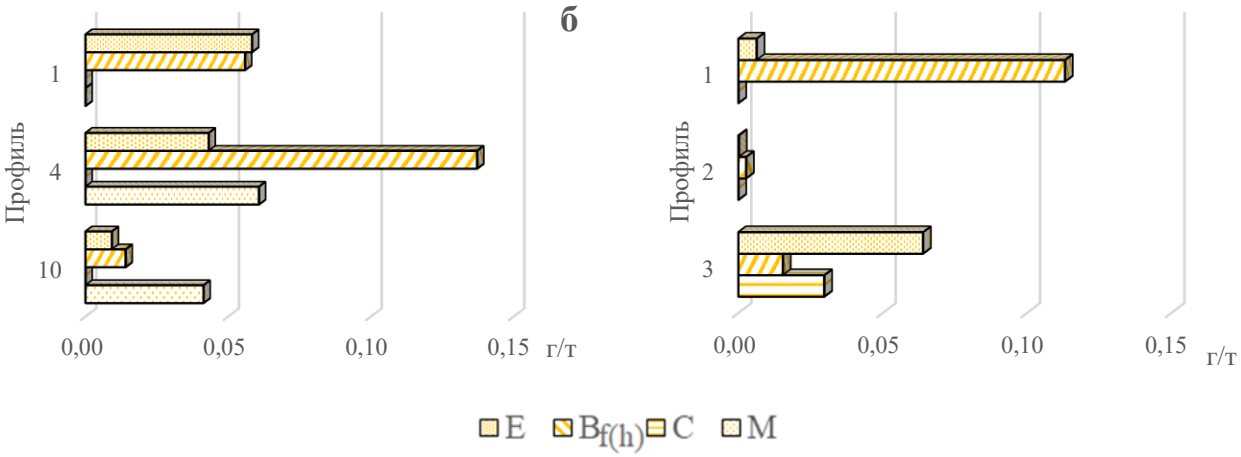


Рисунок 56. Распределение сурьмы в формах, связанных с ФК (а) и ГК (б), в горизонтах рыхлого покрова.

Pb

На участке Пиилола свинец связан с ФК, накопление элемента в этой форме происходит в верхних горизонтах (Рисунок 57). Содержания свинца в вытяжках ГК было установлено только в одном образце.

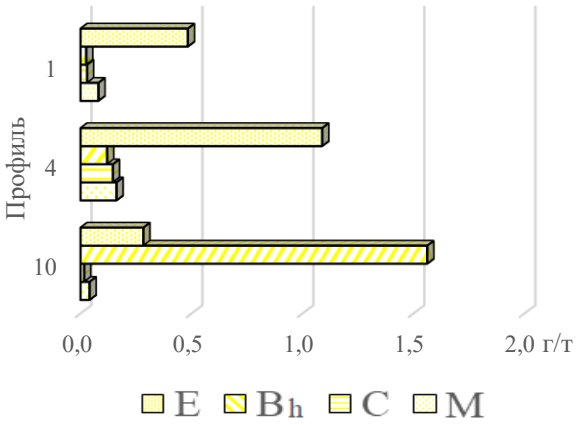


Рисунок 57. Распределение свинца, связанного с ФК на участке Пиилола.

На участке Новые Пески концентрации свинца были установлены только в нескольких образцах ГК и ФК, причем элемент находится в обеих формах одновременно только в одном образце, в остальных – либо ФК, либо ГК. Концентрации свинца в форме, связанной с ФК выше, чем с ГК.

Содержания *Bi* на участке Пиилола установлены в нескольких образцах ФК и ГК, но наибольшие концентрации характерны для формы, связанной с ГК. На Новых Песках висмут также установлен только в нескольких образцах ФК и ГК и здесь элемент также накапливается в большей степени с ГК.

Te также как и висмут был установлен только в нескольких образцах ФК и ГК на обоих участках, но элемент в большей степени связан с ФК, причем теллур не находится в одном образце одновременно в обеих формах.

По результатам проведенного исследования взаимодействия химических элементов с ФК и ГК можно выделить группы элементов, для которых основным концентратором среди гумусовых кислот выступают ГК:

На участке Пиилола – Au, Ag, Ni, Bi

На участке Новые Пески – Au, Ag, Ni, Bi, Zn, Sb

Для всех остальных химических элементов основной формой является, связанная с ФК.

6.3. Моделирование процессов сорбции золота и мышьяка препаратом гуминовых кислот

Рассмотрим более подробно взаимодействие золота с гуминовыми кислотами и, для сравнения,– мышьяка, как одного из основных спутников на исследуемых участках. Для золота форма, связанная с гуминовыми кислотами, является значимой при рассмотрении его взаимодействия с гумусовыми кислотами, для мышьяка – второстепенной, лишь незначительные количества этого элемента были выявлены в вытяжках гуминовых кислот.

Основными используемыми в эксперименте компонентами являлись препарат ГК и стандартные образцы состава растворов ионов золота (ГСО 8429-2003) и мышьяка (ГСО 7976-2001). Стандартный образец ионов золота приготовлен на основе сильнокислого раствора HCl, поэтому ионы золота, очевидно, присутствуют преимущественно в виде хлоридных комплексов, однако относительно состава комплексных ионов – $[AuCl_4]^-$, $[AuCl_2]^-$, $[AuCl_xOH_y]^-$ – в литературе существуют различные мнения (Baker, 1978; Vlassopoulus, et al., 1990; Ran, et al., 2002).

Препарат гуминовых кислот был приготовлен сотрудниками кафедры почвоведения СПбГУ и передан автору настоящей работы для проведения данного эксперимента. Приготовление препарата проходило следующим образом: экстракцию ГК проводили из воздушно-сухого образца почв путем двукратной экстракции раствором 0,1 моль/дм^3 NaOH (соотношение почва раствор 1:10). Далее к щелочному экстракту добавляли насыщенный раствор

Na_2SO_4 (20% от объема экстракта) для коагуляции коллоидных частиц и центрифугировали в течение 1 ч при 12000 об./мин. ГК осаждали в очищенном экстракте постепенным добавлением 10%-ного раствора H_2SO_4, доводя pH раствора до 2. Очистку препаратов ГК проводили диализом, затем переносили в фарфоровые чашки, сушили в сушильном шкафу при температуре 40 °C, растирали в агатовой ступке и просеивали через сито с диаметром 0,25 мм.

Для изучения сорбции ионов металлов на ГК были отдельно приготовлены растворы, содержащие ионы золота и мышьяка с концентрациями: 5, 10, 25, 35, 50, 75 и 100 мкг/см^3 путем разбавления стандартного образца 1 ммоль/дм^3 раствором HCl. Величина pH приготовленных растворов была в пределах 3.0–3.1. Навески 50 мг воздушно-сухого препарата ГК вносили в колбы, добавляя затем по 25 см^3 растворов ионов золота с концентрацией от 5 до 100 мкг/см^3 , таким образом была получена серия, состоявшая из 7 колб с растворами, где в каждой было одинаковое количество ГК, но различное содержание ионов золота. Растворы перемешивали в течение 1 часа с помощью шейкера. После установления адсорбционного равновесия взвешенные частицы были отделены от раствора путем фильтрации через мембранный фильтр с диаметром пор 0,22 μm. Аналогичные операции были проведены и для растворов ионов мышьяка. Определение равновесных концентраций ионов золота и мышьяка в фильтрате было проведено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 6100 DRC (Центральная лаборатория ВСЕГЕИ). Результаты анализа полученных растворов представлены в Приложении №2 раздел 2.3.

На основе полученных результатов химического анализа была рассчитана удельная избыточная адсорбция Гиббса по следующему уравнению:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$$

где $\frac{x}{m}$ – количество сорбированных ионов исследуемых элементов на единицу массы ГК, моль/г;

C_p – равновесная молярная концентрация ионов в растворе после сорбции, моль/дм^3;

V – объем раствора, дм^3.

Результаты расчетов равновесных концентраций и количеств адсорбированных ионов золота и мышьяка на 1 г ГК приведены в Таблице 15 (а, б,).

Таблица 15. Данные по сорбции ионов золота (а) и мышьяка (б; приводятся значения суммарной концентрации ионов As, формы нахождения которого в зависимости от условий эксперимента могут быть различными :$H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3, H_3AsO_4 и др.).

а)

Изначальная концентрация золота в растворе, мкг/см^3	Равновесная концентрация ионов, ммоль/дм^3	Количество адсорбированных ионов на единицу массы ГК, ммоль/г	Степень извлечения Au из раствора, %
5	0,00003	0,0127	99,9
10	0,00085	0,0250	98,3
25	0,07816	0,0244	38,4
40	0,15989	0,0216	21,3
50	0,22080	0,0165	13,0
76	0,38730	0,0003	0,1
104	0,52588	0,0003	0,1

б)

Изначальная концентрация мышьяка в растворе, мкг/см^3	Равновесная концентрация ионов, ммоль/дм^3	Количество адсорбированных ионов на единицу массы ГК, ммоль/г	Степень извлечения As из раствора, %
5	0,055	0,005	15,3
10	0,124	0,006	8,8
25	0,300	0,017	10,0
40	0,431	0,018	7,7
50	0,565	0,051	15,2
75	0,879	0,061	12,1
100	1,148	0,093	13,9

Изотерма сорбции ионов As не выходит на плато, что указывает на недостаточную концентрацию ионов (до 100 мкг/см^3) для предельной сорбции (Рисунок 58).

В отличие от мышьяка золото более активно взаимодействует с ГК, на что указывают высокие значения степени извлечения этого элемента из раствора. Наибольшее извлечение золота из раствора в течение 1 часа взаимодействия происходит при концентрациях 5 и 10 мкг/см^3 (Рисунок 59). Однако, с ростом концентрации золота степень его извлечения из раствора падает, в то время как для мышьяка она остается в пределах 8 – 15 % при любом уровне концентрации.

Рисунок 58. Изотермы сорбции ионов мышьяка на ГК. В сносках указаны концентрации элемента в исходных растворах.

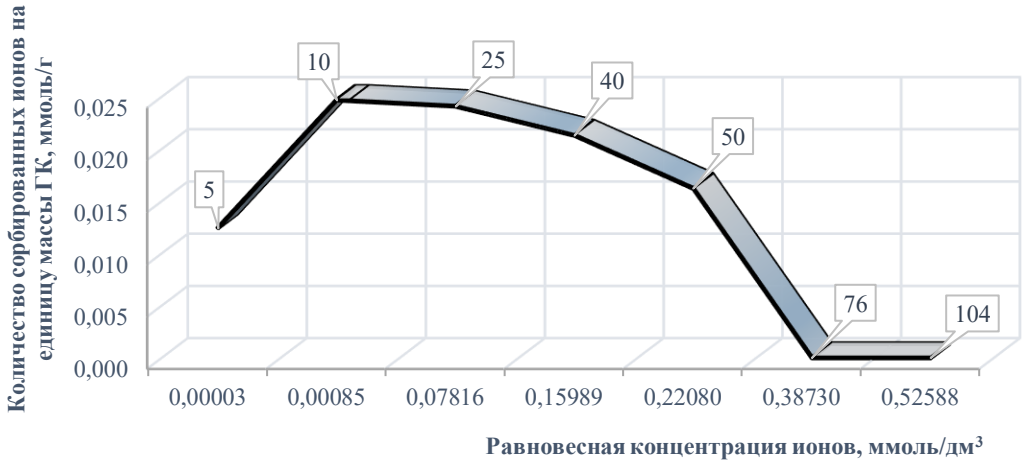


Рисунок 59. Изотермы сорбции ионов золота на ГК. В сносках указаны концентрации элемента в исходных растворах.

В работе (Радомская, и др., 2014) авторы приводят результаты исследования сорбции Au (III) из раствора 0.05 М HCl объёмом 20 мл, содержащего 65 мг/л золота (pH раствора 1.3; навеска ГК 40 мг), отмечая что минимальная (практически нулевая) сорбция наблюдалась в течение 1 часа. Равновесие в распределении золота между раствором и ГК устанавливалось в течение 24 часов. Также авторами была установлена степень извлечения золота близкая к 100 % при pH раствора от 1 до 10 (концентрация золота 46.1 мг/л, объём раствора – 20 мл, масса сорбента 20 – 30 мг). При pH 1 – 3 золото (III) находится в виде $[AuCl_4]^-$, $[AuCl_3OH]^-$, $[AuCl_4(H_2O)_2]^-$ (Радомская, и др., 2014). Учитывая этот факт, можно предположить, что для сорбции гуминовыми кислотами высоких концентраций золота, необходимо увеличение времени

их взаимодействия. , что может быть вызвано либо изменением формы нахождения элемента в целом, либо изменением баланса его форм, где начинает преобладать та, которая сорбируется хуже.

В природных условиях существенное влияние на миграционные характеристики химических элементов и на их сорбционные свойства оказывают конкурирующие ионы. Этот аспект важен для изучения совместной миграции элементов в рыхлых отложениях при разрушении коренных пород с образованием вторичных ореолов рассеяния. Для большего понимания этого процесса был проведен модельный эксперимент по влиянию ионов железа (III) на сорбцию ионов золота (III) на гуминовых кислотах, что актуально при определении форм нахождения золота в рыхлых отложениях в присутствии оксидов и гидроксидов железа. Для приготовления раствора ионов железа использовался стандартный образец ионов Fe (III) (ГСО 7835-2000). В качестве преобладающих форм нахождения Fe(III) в равновесных растворах возможны различные варианты: в кислой среде это могут быть свободные ионы Fe^{3+} или гидроксокомплексы $[FeOH]^{2+}$ (Лурье, 1971), а в присутствии соляной кислоты – могут образоваться хлоридные комплексы различного состава от $[FeCl]^{2+}$ до $[FeCl_4]^-$ (Korshunova, et al., 2020).

Для изучения сорбции ионов золота на ГК в присутствии ионов железа были приготовлены растворы, имеющие различные соотношения количества ионов железа относительно ионов золота, которые разбавляли смесью 1 ммоль/дм^3 раствором HCl и 1 ммоль/дм^3 HNO_3 (соотношение HCl и HNO_3 1:1). Величина pH приготовленных растворов была в пределах 3.0–3.1. Навеску 50 мг воздушно-сухого препарата ГК вносили в колбу, добавляя затем по 25 см^3 растворов ионов золота и железа различных концентраций. Растворы перемешивали в течение 1 час с помощью шейкера. После установления адсорбционного равновесия взвешенные частицы были отделены от раствора путем фильтрации через мембранный фильтр с диаметром пор 0,22 μm. Определение равновесных концентраций ионов золота и железа в фильтрате был проведен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Центральная лаборатория ВСЕГЕИ). Расчеты равновесных концентраций и количеств адсорбированных ионов проводились аналогично предыдущему эксперименту, полученные результаты представлены в Таблице 16.

Таблица 16. Данные по сорбции ионов золота и железа.

Молярное отношение	Исходная концентрация, мкг/см^3		Равновесная концентрация ионов, ммоль/дм^3		Количество адсорбированных ионов на единицу массы ГК, ммоль/г		Степень извлечения из раствора, %	
Au:Fe	Au	Fe	Au	Fe	Au	Fe	Au	Fe
1:1	4,5	1,2	0,08	15,18	0,0114	0,0030	99,7	28,6
1:3	4,2	3,9	0,08	20,00	0,0107	0,0249	99,6	71,4
1:12	4,4	14,9	0,05	117,68	0,0112	0,0738	99,8	55,7
1:27	4,7	37,0	0,06	447,32	0,0118	0,1064	99,8	32,2
1:42	12,4	149,3	4,81	2495,71	0,0290	0,0201	92,3	6,4
1:1	25,6	6,2	17,29	70,36	0,0563	0,0384	86,7	36,3
1:2	29,9	19,5	21,16	271,79	0,0654	0,0430	86,1	22,0
1:8	29,9	64,6	11,51	1067,32	0,0703	0,0854	92,4	7,5

Результаты проведенного исследования показывают, что на сорбцию золота гуминовыми кислотами из раствора, содержащего около 5 мкг/см^3 элемента, ионы железа не оказывают никакого влияния: при постоянной концентрации золота и увеличивающейся концентрации железа, количество адсорбированных ионов золота остается на одном уровне и сопоставимо со значением полученного для раствора содержащего 5 мкг/см^3 золота в предыдущем эксперименте. Количество сорбированного золота из раствора с концентрацией 12 мкг/см^3 сопоставимо со значением, полученным для раствора, содержащего 10 мкг/см^3 этого элемента в предыдущем эксперименте, поэтому можно предположить, что и на сорбцию золота данного уровня концентрации железо также не оказывает влияния, либо оно незначительно.

Рассматривая сорбцию золота из растворов, содержащих 25 – 30 мкг/см^3 этого элемента, в присутствии ионов железа, можно отметить значительное изменение в характере сорбции золота в сравнении с результатами, полученными в предыдущем эксперименте без участия ионов железа, а именно: при данном уровне концентрации золота уменьшения количества сорбированных ионов на единицу ГК не происходит, а наоборот – увеличивается более чем в два раза и продолжает расти при повышении концентрации ионов железа в растворе. На данном этапе исследований с полной уверенностью говорить о причинах наблюдаемого явления не представляется возможным, поскольку для этого необходимо проведение более детальных исследований с применением других методов анализа. Однако, в качестве одного из вариантов объяснения такого поведения золота можно предположить, что при более высоких концентрациях этого элемента в растворе, содержащем ионы железа (III), золото сорбируется на гидроксиде железа, осаждение которого начинается при pH>3 (Рисунок 60)

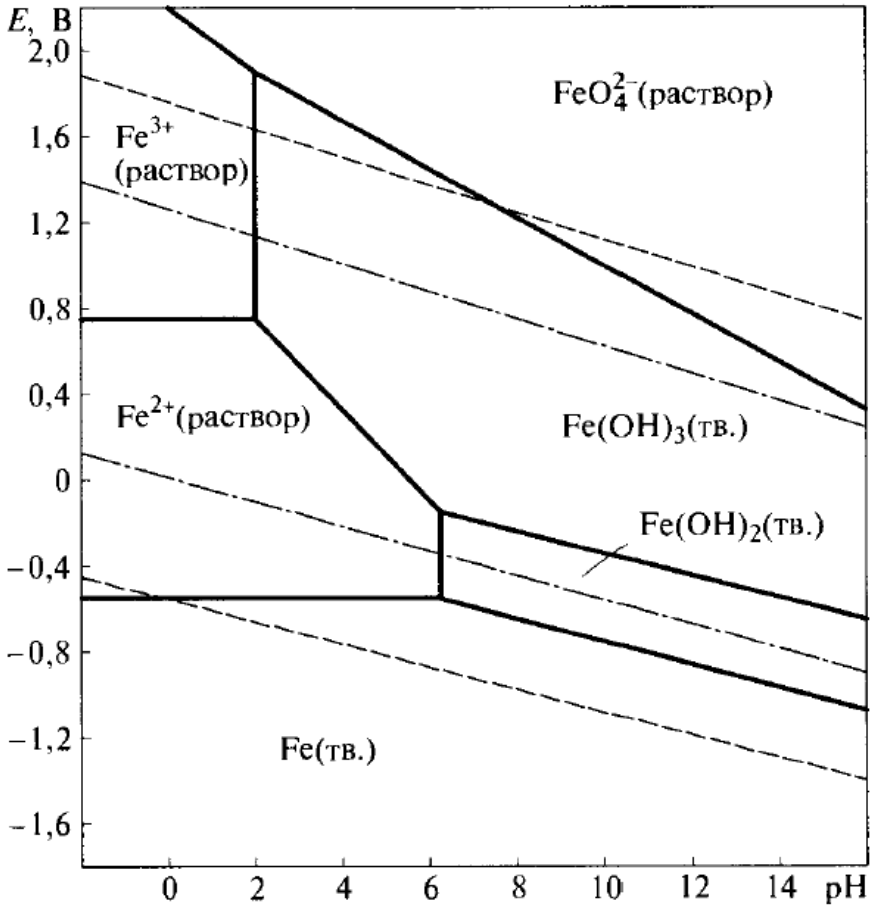


Рисунок 60. Диаграмма E-pH (диаграмма Пурбе) для железа. Штрихпунктирной линией показана область термодинамической устойчивости воды к окислению и восстановлению, штриховой линией — область кинетической устойчивости (Дроздов, и др., 2007).

Полученные изотермы адсорбции золота свидетельствуют об изменении механизма сорбции золота в зависимости от его концентрации в растворе, а также от присутствия ионов железа (III), что указывает на сложность этого процесса. Проведенный эксперимент показал, что в исследуемой системе железо (III) не влияет на сорбцию низких концентраций золота и влияет существенно уже при концентрации золота более 25 мкг/см^3.

Представленные в данном разделе результаты позволяют обосновать 3-е защищаемое положение: **в горизонтах рыхлого покрова большинство элементов-спутников при их сорбции органическим веществом взаимодействуют преимущественно с фульвокислотами. Золото, серебро, висмут и никель, напротив, в большей степени связаны с гуминовыми кислотами. Золото может весьма активно сорбироваться гуминовыми кислотами в модельном солянокислом растворе, в котором степень извлечения благородного металла может превышать 90 % от его исходного количества.**

Заключение

Проведенные исследования позволили установить следующее:

1. Основными подвижными формами нахождения элементов-спутников в рыхлом покрове участков Пиилола и Новые Пески являются: связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца и связанная с гумусовой органической составляющей. Для золота – это водорастворимая и связанная с гумусовой органической составляющей. Нахождение золота в водорастворимой форме является его отличительной особенностью, поскольку ни для одного из остальных исследуемых элементов эта форма не является преобладающей.
2. На обоих рассматриваемых участках доля подвижной формы относительно валовых содержаний элементов весьма существенна, поэтому анализ первых может быть использован при проведении геохимических работ. Информативным горизонтом при определении подвижных форм элементов-спутников является иллювиальный, а для золота – элювиальный.
3. При рассмотрении взаимодействия химических элементов с гумусовыми кислотами было установлено, что большинство элементов спутников в горизонтах рыхлого покрова связано в основном с фульвокислотами, в то время как золото – с гуминовыми кислотами.
4. Исследование сорбции золота препаратом гуминовых кислот из солянокислых растворов показало эффективность этого сорбента даже в присутствии ионов железа (III) при уровне концентрации ионов золота в растворе до 10 мкг/см^3.

Представленные в данной работе результаты исследования форм нахождения химических элементов указывают на схожесть поведения элементов-спутников в рыхлом покрове на обоих участках: Пиилола и Новые Пески, − то же наблюдается и для золота, хотя сами золоторудные объекты имеют отличительные черты.

Проведенные в настоящей работе исследования форм нахождения химических элементов показали, что золото имеет достаточное количество различий с элементами-спутниками: в преобладающих формах нахождения в рыхлом покрове и информативности горизонтов. Механизм сорбции этого элемента гуминовыми кислотами также является весьма сложным. Все это в целом определяет поведение золота в природных системах и является причиной такого отличного от сопутствующих элементов поведения, вследствие чего для золота и элементов спутников информативными являются разные горизонты при рассмотрении основных подвижных форм этих элементов на обоих участках.

Представленные в настоящей работе результаты исследования способствуют большему пониманию геохимии золота в зоне гипергенеза и могут быть использованы при совершенствовании современных методов поиска месторождений золота по вторичным ореолам рассеяния. Полученные данные по взаимодействию золота с препаратом гуминовых кислот могут быть использованы для развития сорбционных методов концентрирования.

Список литературы

1. 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.

2. Алексеев, С. Г., Вешев, С. А., Ворошилов, Н. А., Касьянкова, Н. А., Путиков, О. Ф., Штокаленко, М. Б. Геоэлектрохимические технологии прогноза и поисков рудных нефтяных объектов // Прикладная геохимия. - 2002. - Т. 3. - С. 365.

3. Антропова, Л. В. Формы нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. - Ленинград : Недра, 1975. - 144 с.

4. Аптикаев, Р. С. Соединения мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов : диссертация на соискание ученеой степени кандидата биологических наук: 03.00.27. - Москва : МГУ, 2005. - 195 с.

5. Барановская, А. В., Перевозчикова, Е. М. Краткая характеристика условий почвообразования и природных районов южной Карелии / Почвы южной Карелии и мероприятия по повышению их плодородия / ред. Барановская А В. - Петрозаводск : Карельской АССР, 1958. - 186 с.

6. Бискэ, Г. С. Четвертичные отложения и геоморфология Карелии. - Петрозаводск : КАССР, 1959. - 305 с.

7. Богуш, А. А., Аношин, Г. Н. Формы нахождения элементов в окружающей среде и методы их исследования/ Химический анализ в геологии и геохимии / ред. Аношин, Г. Н. - Новосибирск : Гео, 2016. - С. 125-146

8. Ботнару, В. Б., Морару, О. К. О геохимии донных отложений карстовой системы “Емил Раковицэ” // Buletinul Institutului de Geologie şi Seismologie al AŞM. - 2008. - №1. - С.52-65.

9. Буряк, В. А., Бакулин, Ю.. И Металлогения золота. - Владивосток : Дальнаука, 1998. - 403 с.

10. Вальков, В. Ф., Казеев, К. Ш., Колесников, С. И. Почвоведение: учебник для вузов. - Ростов : МарТ, 2004. - 496 с.

11. Варшал, Г. М., Велюханова, Т. К., Баранова, Н. Н. К омплексообразование золота (III) с фульвокислотами и геохимическая роль этого процесса // Геохимия. - 1984. -№ 3. - С. 413-420.

12. 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. - С. 316-327.

13. Варшал, Г. М., Велюханова, Т. К., Баранова, Н. Н. Совещание по химии, технологии и анализу золота и серебра. - Новосибирск : ИНФ СО АН СССР, 1983. - С. 38-.

14. Водяницкий, Ю. Н. Соединения железа и их роль в охране почв. - Москва : ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2010. -155 С.

15. Гаркуша, И. Ф. Почвоведение с основами гологии. - Москва - Ленинград : Сельхозиздат, 1963. - 260 с.

16. Горковец, В. Я., Раевская, М. Б. Геологические особенности кристаллического фундамента в приграничной полосе Финляндии и республики Карелия // Труды КарНЦ РАН. - Петрозаводск. - 2009. - Т. №2. - С. 24 - 38.

17. Гриппа, С. П. Полевая практика по геоморфологии и географии почв : учебно-методическое пособие. - Петрозаводск : КГПУ, 2006. - 40 с.

18. Докучаев, А. Я., Носова, А. А., Тытык, В. М. Мезотермальное золоторудное месторождение в породах амфиболитовой фации Новые Пески (Центральная Карелия), его минералогические особенности и возможные аналоги на Балтийском щите // Золото Фенноскандинавского щита. - Петрозаводск : Карельский научный центр РАН. - 2013. - С. 56-60.

19. Дроздов, А. А., Зломанов, В. П., Мазо, Г. Н., Спиридонов, Ф. М. Неорганическая химия / ред. Третьяков Ю Д. - Москва : Академия, 2007. - Т. 3.кн.2 : 3. - 400 с.

20. Звягинцев, О. Е. Геохимия золота. АН СССР, 1941. - 113 с.

21. Иващенко, В. И., Бушмин, С. А., Ручьев, А. М., Корнаков, А. С., Богомолов, Е. С., Савва, Е. В., Иванов, М. В., Тытык, В. М., Фролов, П. В. Первое свидетельство архейского возраста орогенного золота в российской части Карельского кратона(Фенноскандинавский щит): минералы Sm-Nd изохрона для золоторудных метасоматитов месторождения Новые Пески // Доклады Академии Наук. - 2018. -№ 6 : Т. 480. - С. 703-708.

22. Иващенко, В. И., Голубев, А.И. Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы. - Петрозаводск, 2011. - 369 с.

23. Иващенко, В. И., Фролов, П. В. Минералого-геохимические и генетические особенности золоторудного месторождения Новые Пески(Карелия) // XII Всероссийское петрографическое совещание. - Петрозаводск. - 2015. - С. 422-424.

24. Карлос, А. Ш. Геохимические поисковые признаки золоторудной минерализации восточной части Балтийского щмта : диссертация на соискание ученой мтепени кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.09. - Санкт-Петербург : СПГГИ, 2002. - 182 с.

25. Кевлич, В. И., Тытык, В. М., Фролов, П. В., Кервинен, А. В., Мастрюкова, С. Р. Морфоструктурные характеристики распределения золота при прогнозной минералого-технологической оценке руд месторождения Новые Пески // Геология и полезные ископаемые Карелии. - Петрозаводск. - 2016. - №18. - С. 65-71.

26. Кожевников, В. Н. Архейские зеленокаменные пояса Карелии как аккреционные орогены : диссертация на соискание степени доктора г.-мн.наук: 04.00.01. - Петрозаводск, 1999. - 417 с.

27. Коллектив Авторов. Национальный атлас почв Российской Федерации. - Москва : Астрель, АСТ, 2011. - 632 с.

28. Кононова, М. М., Бельчикова, Н.П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв // Почвоведение. - 1961. - №10. - С. 75-85.

29. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. - Москва : Изд-во Академии Наук СССР, 1963. - 315 с.

30. Кузнецов, В. А., Шимко, Г. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. - Минск : Наука и техника, 1990. - 65 с.

31. Кузьминых, В. М., Сорокин, А. П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах // Вестник ДВО РАН. - 2004. - №2. - С. 113-119.

32. Куимова, Н. Г., Павлова, Л. М., Сорокин, А. П., Носкова, Л. П., Сергеева, А. Г. Эксперементальное моделирование процессов концентрирования золота в торфах // Литосфера. - 2011. - Т. 4. - С. 131-136.

33. Кулешевич, Л. В. Эволюция эндогенных режимов формирования золотого оруденения Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. - 2006. - №9. - С. 81 - 99.

34. Кулишевич,. Л. В., Дмитриева, А. В., Елисеев, М. А., Лавров, О. Б., Лрькина, Н. Ю., Пудовкин, В. Г., Раевская, М. Б. Минералогия рудных месторождений Карелии: минеральные ассоциации, типоморфизм и условия образования // Основные результаты научных исследований Института геологии КарНЦ 2009 - 2012. по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008–2012 гг. VII. Науки о Земле. . - Петрозаводск : Карельский научный центр РАН. - 2012. - С. 35-40.

35. Кулишевич, Л. В., Тытык, В. М. Метаморфогенно-метасоматические преобразования и Au-S-As минерализация на месторождении Новые Пески // Геология и полезные ископаемые Карелии. - 2014. - Т. 17. - С. 59 - 73.

36. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. - Москва : Химия, 1971. - 456 с.

37. 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): автореферат диссертации на сосикание степени кандидата геол.-мин. наук:25.00.09. - Санкт-Петербург : Горный Институт, 2008. - 20 с.

38. Макшаков, А. С., Кравцова, Р. Г. Бриолитохимические исследования при прогнозе и поисках золото-серебрянной минерализации по потокам рассеяния (Северо-Восток России) // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. - 2010. - №1: Т. 36. - С. 103-111.

39. Мартынова, Н. А. Химия почв: органическое вещество почв : учебнометодическое пособие. - Иркутск : ИГУ, 2011. - 255 с.

40. Матреничев, В. А., Лобач-Жученко, С. Б., Арестов, Н. А. и др.Петрология архейских вулканитов Карелии(к вопросу о геодинамике зеленокаменных поясов Карелии) // Геология и геохронология докембрия Восточно-Европейской платформы. - 1990. - С. 187 - 198.

41. Миллер, Ю. В. Некоторые общие закономерности структурной эволюции регионально-метаморфизованных комплексов // Геотектоника. - 1973. - Т. 5. - С. 83 - 93.

42. Никольский, Б. П. Справочник химика. - М.-Л. : Химия, 1965. - 1005 с.

43. Новицкий, М. В., Донских, И. Н., Чернов, Д. В. и др. Лабораторно-практические занятия по почвоведению: учебное пособие. - СПб : Проспект Науки, 2009. - 320 с.

44. Новоселов, К. А., Белогуб, Е. В., Ермолина-Кутсие, О. С., Михайлов, А. Б., Котляров, В.А. Минералогия золоторудных проявлений зеленокаменного пояса Кухмо(Финляндия) // Литосфера. - 2014. - №2. - С. 115-124.

45. Новоселов, К. А., Белогуб, Е. В., Ермолина, О. С. Предварительный отчет по результатам ревизии скважин лицензионной площади Пиилола. - Миасс : Институт минералогии УрО РАН, 2011. - 26с.

46. Олейникова, Г. А., Панова, Е. Г. Диализ водных экстрактов горных пород как способ изучения подвижных форм элементов // Геохимия. - 2014. - 8. - С. 764-768.

47. Орлов, Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. - Москва : Наука, 1993. - С. 16-27.

48. Орлов, Д. С., Бирюкова, О. Н., Суханова, Н. И. Органическое вещество почв Российской Федерации. - Москва : Наука, 1996. - 256 с.

49. Пат. РФ RU 2 651 353 C1 Геохимический способ поиска месторождений полезных ископаемых / Панова, Е .Г., Михайлов-Киселевский, А. Б., Васильев, И. В., Хворов, П. В., Кулик, Н. В. - 2018. - №11.

50. Пат. РФ RU 2370764 C2 Нанотехнологический способ определения наличия и количественного содержания редких и рассеяных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки / Олейникова, Г. А., Панова, Е. Г., Шишлов, В. А., Русанова, Л. И. - 2009. - №29

51. Пат. РФ RU 2150723 C1 Гидрогеохимический способ поисков / Загоскин, В. А., Нарсеев, В. А., Попов, М. Ю. -2000. - №16.

52. Подзолы иллювиально-гумусовые (подзолы иллювиально-многогумусовые) [Электронный ресурс] / Почвенный институт имени В.В. Докучаева. - 2020 г. - Режим доступа: http://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil057.html.

53. Попов, А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / ред. Ермаков Е И. - СПб : СПбГУ, 2004. - 248 с.

54. Попов, А. Л., Хмель, Е. В. VI Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Молодежь и наука: начало XXI века " // Характер распределения золота и мышьяка в зоне гипергенеза месторождения Золотое. [Электронный ресурс]. - Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011. - Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2010/section4.html , свободный.

55. Радомская, В. И., Павлова, Л. М., Носкова, Л. П., Котельников, В. Ю., Иванов, В. В., Поселюжная, А. В. Сорбционные свойства торфа и гуминовых кислот по отношению к благородным металлам // Химия растительного сырья. - 2014. - №3. - С. 279-288.

56. Разин, Л. В., Рожков, И. С. Геохимия золота в коре выветривания и биосфере золоторудных месторождений Курнахского типа. - Москва : Наука, 1966. - 233 с.

57. Робонен, В. И. К стратиграфии протерозоя района Хаутоваара-Чалка(Южная Карелия) // Тр.Кар. ФАН СССР. - 1960. - Т. 26. - С. 93 - 105.

58. Росляков, Н. А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. - Новосибирск : Наука, 1981. - 238 с.

59. Ручьев, А. М., Нилов, М. Ю. Золото-сульфидное проявление "Новые Пески": рудоконтролирующие сдвиговые дислокации и их геофизические признаки // Труды Карельского научного центра РАН. - 2014. - №1. - С. 90-102.

60. Рыбаков, С. И. Метаморфизм осадочно-вулканогенных формаций раннего докембрия Карелии. - Петрозаводск, 1980. - 135 с.

61. Рыбаков, С. И. Стратиграфия докембрия Карелии. Опорные разрезы верхнеархейских отложений. - Петрозаводск, 1992. - 190 с.

62. Рысс, Ю. С., Гольдберг, И.С., Алексеев, С.Г., Духанин А.С. Струйная миграция вещества в образовании вторичных ореолов рассеяния // ДАН СССР. - 1987. - №4: Т. 297. - С. 956 - 958.

63. Светов, С. А. Древнейшие адакиты Фенноскандинавского щита. - Петрозаводск , 2009. - 115 с.

64. Светов, С. А. Магматические системы зеленокаменных структур центральной Карелии - Маркеры существования архейских зон перехода океан-континент // Вестник СПбГУ Вер.7. - 2004. - С. 22-35.

65. 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: Т. 144. - С. 61-74.

66. Сиваев, В. В., Горошко, А.Ф. Геологическое строение и полезные ископаемые Улялегского массива гранитов рапакиви и его обрамления: Отчет о результатах групповой геологической съемки масштаба 1 : 50 000 и среднемасштабного геологического картирования, проведенных Ведлозерской партией : Фонды ТГФ. Инв. № 228-1. - Петрозаводск, 1988.

67. Соколов, С. В., Макарова, Ю. В., Юрченко, Ю. Ю. Метод анализа сверхтонкой фракции: результаты, эффективность // Охрана и разведка недр. - 2013. - С. 54-58.

68. Соколов, С. В., Марченко, А. Г., Макарова, Ю. В. Геологическая эффективность геохимических поисков методом анализа сверхтонкой фракции // Разведка и охрана недр. - 2008. - Т. 4-5. - С. 87 - 92.

69. Трофимов, С. Я., Горшкова, Е. И., Салпагарова, И. А. Ионный обмен и адсорбция в почвах. Учебное пособие. - Москва : КДУ, 2008. - 98 с.

70. Федорец, Н. Г., Бахмет, О. Н. Особенности формирования почв и почвенного покрова Карело-Кольского региона // Труды Карельского научного центра РАН. - 2016 г.. - Т. 12. - С. 39-51.

71. Федосеева, В. И. Физико-химические закономерности миграции химических элементов в мерзлотных грунтах и снеге : Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.04, 25.00.09. - Томск, 2000. - 44 с.

72. Черемазова, Е. В. Геохимические особенности вторичных ореолов золоторудной минерализации в зеленокаменных поясах Восточной Финляндии(на примере лицензионных площадей Пиилола и Паасиваара) : квалификационная работа магистра / СПбГУ. - Санкт-Петербург, 2012. - 76 с.

73. Шишов, Л. Л., Тонконогов, В. Д., Лебедева, И. И., Герасимова, М. И. Классификация и диагностика почв России. - Смоленск : Ойкумена, 2004. - 342 с.

74. Яшин, И. М. Кашанский, А. Д. Ландшафтно-геохимическая диагностика и генезис почв Европейского Севера России. - Москва : РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2015. - 202 с.

75. Baker, W. E. The role of humic acid in the transport of gold // Geochimica at Cosmochimica Acta. - 1978. - V. 41. - P. 645-649.

76. Baker, W. E. The role of humic acids from Tasmania podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization // Geochimica at Cosmocimica Acta. - 1973. - 2 : V. 37. - С. 269-281.

77. Bethe, C. M. Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling. - Cambridge University Press, 2008. - 543 p.

78. Blute, N. K., Jay, J. A., Swartz, R. H., Brabander, D. J., Hemond, H.F. Aqueous and solid phase arsenic speciation in the sediments of a contaminated wetland and riverbed // Applied Geochemistry. - 2009. - V. 24. - P. 346-358.

79. Bowel, R. J., Gize, A. P., Foster, R. P. The role of fulvic acid in the supergene migration of gold in tropical rain forest soils // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1993. - V. 57. - P. 4179-4190.

80. Bowell, R. J. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana. Implications for the supergene behaviour of gold // Mineralogical Magazine. - 1992. - 385 : V. 56. - P. 545-560.

81. Boyle, R. W., Alexander, W. M., Aslin, G. M. Some observations on the solubility of gold // Geological Survey of Canada Paper. - 1975. - P. 24-75.

82. Campbell, I. H., Griffiths, R. W. Implications of mantle plume structure for the evolution of flood // Earth Planet. Science Letters. - 1990. - V. 99. - P. 79 - 93.

83. Campbell, I. H., Griffiths, R. W., Hill, R. I. Melting in a Archaean mantle plume // Nature. - 1989. - V. 4. - P. 697 - 699.

84. Clevenger, T. E. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes // Water, Air, and Soil Pollution : Kluwer Academic Publishers, 1990. - V. 50. - P. 241-254.

85. Delaney, T. A., Fletcher, W. K. Size distribution of gold in some soils associated with selected gold mineralization in Canada and United States og America // Journal of Geochemical Exploration . - 1993. - V. 48. - P. 309-327.

86. Dudka, S., Chlopecka, A. Effect of soil-phase speciation on metal mobility and phyto avaliability in sludge-amended soil. - 1990. - V.51. - P. 153 - 160.

87. Eilu, P. Brief descriptions of all drilling-indicated gold occurrences in Finland − the 2007 data. - Geological Survey of Finland, Report of Investigation V.166, 2007. - 35 p.

88. Eilu P., Ahtola, T., Äikäs, O., Halkoaho, T., Heikura et. al Metallogenic areas in Finland // Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia / Ed. Eilu P. - Geological Survey of Finland, Special Paper 53, 2012. - 401 p.

89. Eilu, P., Bergman, T., Bjerkgård, T., Feoktistov, V., Hallberg, A., Ihlen, P. M., Korneliussen, A., Korsakova. M., Krasotkin, S., Muradymov, G., Nurmi, P. A., Often, M., Perdahl, J.-A., Philippov, N., Sandstad, J. S., Stromov, V. & Tontti, M. (comps.) Metallogenic Map of the Fennoscandian Shield, 1:2,000,000 / Geological Survey of Finland, Geological Survey of Norway, Geological Survey of Sweden, The Federal Agency of Use of Mineral Resources of the Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation. - 2009. -

90. Etheridge, M. A., Symonds, P. A., Powell, T. G. Application of the detachment model for continental // The Apea Journal. - 1988. - P. 167-187.

91. Fedoseyeva, V. I., Fedoseyev, F. N., Zvonareva, G. N. Interaction of some gold complexes with humic and fulvic acids // Geochemistry International. - 1986. - 3 : V. 23. - P. 106-110.

92. Fetzer, W. G. Humic acids and true organic acids as solvents of minerals // Economic Geology. - 1946. - V. 41. - P. 47-56.

93. Fetzer, W. G. Transportation of gold by organic solutions // Economic Geology. - 1934. - V. 29. - P. 599-604.

94. Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples // The Royal Society of Chemistry, 2002. - V. 4. - P. 823-857.

95. Förstner, U., Stoffers P. Chemical fractionation of transition elements in Pacific pelagic sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1981. - №7: V. 45. - P. 1141-1146.

96. Freise, F. W. The transportation of gold by organic undeground solutions // Economical Geology. - 1931. - V. 26. - P. 421-431.

97. Freyssinet, P., Itard, Y. Geochemical Mass Balance of Gold Under Various Tropical Weathering Conditions: Application to Exploration // Exploration Geochemistry. - 1997. - Paper 42. - P. 347-354.

98. Gray, D. J., Lintern, M. J., Longman, G. D. Chemistry of gold-humic interactions - CSIRO Division of Exploration Geoscience Restricted Report 128R, Second Impression, 1998. - 31p.

99. Gray, D. J., Sergeev, N. B., Britt, A. F. Supergene mobilization of gold and other elements in the Yilgarn craton - final report. - CRC LEME open file report 228. - Perth : CRC LEME.- 2008. - 79 p.

100. Gray, D. J., Wildman, J. E., Longman, G. D Selective and partial extraction analyses of transported overburden for gold exploration in the Yilgarn Craton, Western Australia // Journal of Geochemical Exploration. - 1999. - V. 67. - P. 51 - 66.

101. Greffie, C., Benedetti, M.F., Parron, C., Amouric, M. Gold and iron oxide associations under supergene conditions: An experimental approach // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1996. - №9 : V. 60. - P. 1531-1542.

102. 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 // Organic Geochemistry - 1995. - V. 23. - P. 379-390.

103. Guy, R. D., Chakrabarti, C. L. McBain, D. C. En evaluation of extraction techniques for the fractination of cupper and lead in model sediments system // Water Research. - 1977. - V. 12. - P. 21-24.

104. Halkoaho, T., Koistinen, E., Luukkonen, E., Niskanen, M., Pietikäinen, K., Tenhola, M. The Vaara–Kauniinlampi komatiitic nickel prospects in Suomussalmi, Eastern Finland (register numbers of claims 5376/1, 5376/2, 5789/1, 5789/2, 6171/1, 6271/1, 6273/1, 6676/1, 6770/1, 6938/1) - Geological Survey of Finland, unpublished, 2000. - 37p.

105. Hansk, I. E. The Gabbro-Wehrlite Association in the Eastern Part of the Baltic Shield // Special Publication No. 4 of the Society for Geology Applied to Mineral : Berlin Heidelber. - 1986. - P. 151-170.

106. Haus, K. L., Hooper, R. L., Strumness, L. A., Mahoney, J. B. Analysis of arsenic speciation in mine contaminated lacustrine sediment using selective sequential extraction, HR-ICPMS and TEM // Applied Geochemistry. - 2008. - V. 23. - P. 692-704.

107. Howard, J. L., Shu, J. Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent(NTA) to counteract resorption // Environmental Pollution : Elsevier. - 1996. - №1 : V. 91. - P. 89-96.

108. 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 // Computer & Geosciences. - 2002. - T. 28. - P. 587-596.

109. Hyppönen, V. Kallioperäkarttojen selitykset, 4411 Ontojoki, 4412 Hiisijärvi ja 4413 Kuhmo. Pre-Quaternary rocks of the Ontojoki, Hiisijärvi, and Kuhmo map-sheet areas. Explanation to the maps of Pre-Quaternary rocks, Sheets 4411, 4412 and 4413, 1:100 000 - Geological Survey of Finland. - 1983. - 60p.

110. Jeongyi, An. Natural attenuation of arsenic in the wetland system around abandoned mining area // Environmental Geochemistry and Health. - 2011. - V. 33. - P. 71-80.

111. Julien, A. A. On the geological action of humus acids. - Salem Press, 1879. - 311p.

112. Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants. - New York : CRC Press, 2011. - 505p.

113. Kellaway, B. Updated review of the mineral potential of the Piilola Group of licences, Eastern Finland. - SRK Exploration Services, 2013 - 60 p.

114. Keon, N. E. Swartz, C. H., Brabander, D. L., Harvey, C., Hemond, H. F. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments // Environmental Science and Technology. - 2001 - V. 35. - P. 2778-2784.

115. Korsakova, M., Krasotkin, S., Stromov, V., Iljina, M., Lauri, L., Nilsson, N. P. Metallogenic areas in Russian part of the Fennoscandian shield / Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia. / Ed. Eilu, P. - Geological Survey.Special Paper 53, 2012.- 401 p.

116. Korshunova V. A., Lodygin, E. D., Charykova, M. V., Chukov, S. N. Sorption interaction of gold and its pathfinder elements with humic acids of peat-podzolic soils // Theoretical and applied ecology. - 2020. - №3. - P.66-71 (in Russian).

117. Korshunova, V. A., Charykova, M. V. Mobile Forms of Gold and Pathfinder Elements in Surface Sediments at the Novye Peski Gold Deposit and in the Piilola Prospecting Area (Karelia Region) // Minerals : MDPI.- 2019. - №9(1): V. 34. - P. 1-16.

118. 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 St.- Petersburg University. Earth Sciences. - 2018. - №1: V. 63. - P. 22-35 (in Russian).

119. Korshunova, V. A., Sergeev, A. V., Charykova, M. V. Mobile forms of gold and pathfinder elements in the secondary dispersion halo of novyepes ky gold ore outcroppin GS (South Karelia) // Vestnik of St.- Petersburg University, 2017. - №1: V. 62. - P. 45-62 (in Russian).

120. Krishnamurti, G. S. A., Huang, P. M., Van Rees, K. S. J., Kozak, L. M., Rostad, H. P. V Speciation of particulate-bound Cadmium of soils and its bioavailability // Analyst. - 1995. - №3. - P. 659-665.

121. Kubrakova, I. V., Fortygin, A. V., Lobov, S G., Koshcheeva, I. Ya., Tyutyunnik, O. A., Mironenko, M. V. Migration of platinum, palladium and gold in the water system of Platinum deposits // Geochemistry International. - 2011. - №11 : V. 49. - P. 1072-1084.

122. Lakin, H. W., Gray, C. C., Hubert, A. E. Geochemistry of gold in the weathering cycle. - US Goverment Printing Office, 1974. - 80 p.

123. Landrum, J.T., Bennett. P.C., Engel, A.S., Alsina, M.A., Pastén, P.A., Milliken, K. // Partitioning Appl.Geochem. - 2009. - V. 24. - P. 664 - 676.

124. Lintern, M. J. The association of gold with calcrete // Ore Geology Reviews. - 2015. - V. 66. - P. 132-199.

125. Lombi, E., Sletten, R. S., Wenzel, W. W. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils // Water, air and soil pollution: Kluer Academic Pablisher. - 2000. - V. 124. - P. 319-332.

126. Lukonin, D. Archean and Proterozoic gold deposits of the Fennoscandian Shield : Master's Thesis / Luleå University of Technology. - 2008. - 47 p.

127. Lungwitz, E. E. The lixiviation of gold deposits by vegetation // Engeneering and Mining Journal. - 1900. - №17 : V. 69. - P. 500-502.

128. Lunkka, L. P., Johansson, P., Saarnisto, M., Sallasmaa, O. Glaciation of Finland // Quarternary Glaciations - Extent and Chronology. - 2004. - P. 93-100.

129. Luukkonen,. E J. Late Archaean and early Proterozoic structural evolution in the Kuhmo-Suomussalmi terrain, Eastern Finland // Turun Yliopiston julkaisuja. Annales Universitatis Turkuensis. sarja-Ser. A. II, 1991. - 78 p.

130. Luukkonen, E. Lentiiran kartta-alueen kallioperä. Suumary: Pre-Quaternary rocks of the Lentiira map-sheet area. Geological Map of Finland 1:100 000, Explanation to the Maps of Pre-Quaternary Rocks, Sheets 4414 and 4432. - Geological Survey of Finland, 2001. - 68 p.

131. Luukkonen E., Halkoaho, T., Hartikainen, A., Heino, T., Niskanen, M., Pietikäinen, K., Tenhola, M. Itä-Suomen arkeeiset alueet -hankkeen (12201 ja 210 5000) toiminta vuosina 1992-2001 Suomussalmen, Hyrynsalmen, Kuhmon, Nurmeksen, Rautavaaran, Valtimon, Lieksan, Ilomantsin, Kiihtelysvaaran, Enon, Kontiolahden, Tohmajärven ja Tuupovaaran alueella. - Geological Survey of Finland, unpublished report M19/4513/2002/1(in Finnish), 2002. - 265 p.

132. Machesky, M. L., Andrade, W. O., Rose, A. W. Interactions of gold (III) chloride and elemental gold with peat-derived humic substances // Chemical Geology. - 1992. - V. 102. - P. 53-71.

133. Mann, A. W., Birrell, R. D., Mann, A. T., Humphreys,D. B., Perdrix J. L. Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration // Journal of Geochemical Exploration. - 1998. - V. 61. - P. 87-102.

134. Martin, H., Auvray, B., Blais, S., Capdevila, R., Hameurt, J., Jahn, B. M., Piquet, D., Quérre, G., Vidal, Ph. Origin and geodynamic evolution of the archaean crust of eastern Finland. - Bulletin of The Geological Society of Finland, 1984. - P. 135 - 160.

135. Martin, H. Petrogenesis of Archaean trondhjemites, tonalites and granodiorites from eastern Finland: Major and Trace Element Geochemistry// Journal of Petrolojy. - 1987. - V. 28. - P. 921-958.

136. Matisto, A. Kivilajikartan selitys D5 Suomussalmi.The general geological map of Finland. - 1958. - 115 p.

137. McLaren, R. G., Craswford,. , V. Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils // Journal of Soil Science. - 1973. - V.4.- P. 172-180.

138. Mokma, D., L, Yli-Halla, M., Lindqvist, K. Podzol formation in sandy soils of Finland // Geoderma. - 2004. - V. 120. - P. 259-272.

139. Nissenbaum, A. Trace elements in Dead sea sediments // Israel Journal of Earth Sciences. - 1974. - №4: V.24. - P. 111-116.

140. Nordstrom, D. K., Campbell, K. M. Modeling Low-Temperature Geochemical Processes // In J.I. Drever (ed) Treatise on Geochemistry. Environmental Geochemistry. - Amsterdam : Elsevier. - 2014 г.. - V. 7. - P. 27 - 68.

141. Ong, H. L., Swanson, V. E. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold // Colorado School of Mines Quarterly. - 1969. - P. 395-425.

142. Ong, H.. L Swanson, V. E. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold // Colorado School of Mines Quarterly. - 1974. - V. 69. - P. 395-425.

143. 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. - V. 47. - P. 195-200.

144. Papunen, H., Kopperoinen, T., Tuokko, I. The Taivaljärvi Ag-Zn deposit in the Archean greenstone belt, eastern Finland // Economic Geology. - 1989. - V. 84. - P. 1262–1276.

145. Papunen, H., Halkoaho T., Liimatainen, J., Tulenheimo, T. Komatiite geology of the Siivikkovaara and Kellojärvi areas of the Kuhmo greenstone belt : Technical Report 6.2. - Turku University, 1998. - 51 p.

146. Perude, E. M., Reuter, J. H., Parrish, R. S. A statistical model of proton binding by humus // Geochimica at Cosmochimica Acta. - 1984. - V. 48. - P. 1257-1263.

147. Pietikäinen, K., Hartikainen, A., Niskanen, M., Tenhola, M. The gold prospects: Kuikka, Syrjälä N, Syrjälä S and Tupakkiloma in Kiannaniemi, Suomussalmi, Eastern Finland (register numbers of claims 6318/1, 6318/2,6318/3, 6748/1, 6841/1, 6880/1, 6880/2, 6912/1 and claim reservation 77/2000. - Geological Survey of Finland, unpublished, 2000. - 25 p.

148. Piilola Group [Электронный ресурс] - [Режим доступа]: http://kareliangold.com/kuhmo-group/piilola/

149. Piirainen, T. The geology of the Archaean greenstone - granitoid terrain in Kuhmo, eastern Finland. - Archean geology of the Fennoscandian Shield. Geol. Sur. Finland Spec. Paper.- 1988. - P. 39 - 51.

150. Plant, J. A., Bone, J., Voulvoulis, N., Kinniburgh, D. G., Smedley, P. L., Fordyce, F. M., Klinck, B. Arsenic and Selenium .- Treatice on Geochemistry : Elsevier, 2014. - V. 9.- P. 17-66.

151. Puticov, O. F., Wen, B. Geoelectrochemistry and Stream Dispersion / Handbook of Exploration geochemistry / M. Hale. - Amsterdam : Elsevier, 2000. - V. 7.- 549 p.

152. Ran, Y., Fu, J., Rate, A. W., Gilkes, R. G. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid // Chemical Geology. - 2002. - V. 185. - P. 33-39.

153. Rudnik, R. L., Gao, S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. The Crust: Elsevier. - 2014. - V. 4. - P. 1-51.

154. Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, S. M., Ure, A. M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure //Analytica Chimica Acta. - 1999. - №3: V. 382. - P.317-327.

155. Selim Reza, A. H.M., Jean, Jiin-Shuh Lee., Ming-Kuo., Yang, Huai-Jen., Liu, Chia-Chuan. Arsenic enrichment and mobilization in the Holocene alluvial aquifers of the Chapai-Nawabganj district, Bangladesh: A geochemical and statistical study // Applied Geochemistry. - 2010. - V. 25. - P. 1280-1289.

156. Sverjensky, D. A. Physical surface-complexation models for sorption at the mineral-water interface // Nature. - 1993. - V. 364. - P. 776-780.

157. Taipale, K., Horneman, R., Hyvärinen, T. Puukari.Geological map of Finland 1:100000, Pre-Quaternary rocks, Sheet 4322. - Geological Survey of Finland, 1993.

158. Takeno, Naoto. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. - Research Center for Deep Geological Environments ; National Instituteof Advanced Indastrial Science and Technology : Geological Survey of Japan Open File Report №419, 2005. - 285 p.

159. Tenhola, M., Niskanen, M. Mineral Deposit Report. Jousijärvi. [Электронный ресурс] / Geological Survey of Finland, 2019 - Режим доступа: http://tupa.gtk.fi/karttasovellus/mdae/raportti/296_Jousij%C3%A4rvi.pdf

160. Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal // Analytical chemistry, 1979 . - №.7: V. 51. - P. 844-851.

161. Tipping, E., Hurley, M. A. A unifying model of cation binding by humic substances // Geochimica at Cosmochimica Acta. - 2002. - V. 56. - P. 3627-3641.

162. Ure, A. M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepinck, B. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. - 1993. - V. 51. - P.135-151.

163. Varshal, G. M., Velyukhanova, T. K., Chkhetiya, D. N., Kholin, Yu. V., Shumskaya, T. V., Tyutyunnik, O. A., Koshcheeva, I. Ya.,. Korochantsev, A V. Sorption on Humic Acids as a Basis for the Mechanism of Primary Accumulation of Gold and Platinum Group elements in Black Shales // Lithology and Mineral Resources. - 2000. - № 6 : T. 35. - P. 538-545.

164. Varshal, G. M., Velykhanova, T. K., Baranova, N. N. The geochemical role of gold(III) fulvate complexes // Geochemistry International. - 1984. - №3 : T. 21. - P. 139-146.

165. Vlassopoulus, D., Wood, S. A. Gold speciation in natural waters. I. Solubility and hydrolysis reactions of gold in aqueous solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1990. - V. 54. - P. 3-12.

166. Vlassopoulus, D., Wood, S. A., Mucci, A. Gold speciation in natural waters. II. The importance of organic complexing – Experiments with some simple model ligands // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1990. - V. 54. - P. 1575-1586.

167. Wagman, D. D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units // The Journal of Physical Chemistry. Reference Data. - 1982. - V. 11. Suppl 2. - 390 p.

168. Wang, S., Mulligan, C. N. Arsenic mobilization from mine tailings in the presence of a biosurfactant // Applied geochemistry. - 2009. - V. 24. - P. 928-935.

169. Wang, Xueqiu. Leaching of mobile forms of metals in overburden: development and application // Journal of Gochemical Exploration. - 1998. - V. 61. - P. 39 - 55.

170. Wang-Wang, T., Guang-Ming, Z., Ji-Lai, G., Jie, L., Piao, Xu., Chang, Z., Bin-Bin, H. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review // Science of the Total Environment. - 2014. - V. 468-469. - P. 1014-1027.

171. Webster, J. G. The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O_2-H_2O at 250C and 1 atm // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1986. - V. 50. - P. 1837-1845.

172. Welch, A. H., Lico, M. S. Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada // Applied Geochemistry: Elsevier. - 1998. - №4 : V. 13. - P. 521-539.

173. White, R., McKenzie, D. Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts //Journal of Geophysical Researches. - 1989 г.. - Т. 94. - стр. 7685-7729.

174. Wilkman, W. W. Vuorilajikartan selitys; Lehti D4, Nurmes. - Geological Survey of Finland., 1921. - 126 p.

175. 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 Reviews. - 1996. - V. 11. - P. 1-31.

176. Xiaoling, M., Hang, Z., Mengjing, T., Liyang, Z., Jia, M., Xuening, Z., Na, M., Xinyuan, Ch., Ying, L. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques // Chemosphere. - 2016. - V. 144. - P. 264-272.

177. Xie, Xuejing., Cameron E. M. Precision of the chinese analyses on samples from the Abitibi program // Report. - 1999 г. - 13 p.

178. 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. - V. 5. - P. 313-335.

179. Xueqiu Wang Zhizhong Cheng, Yinxiu Lu, Li Xu, Xuejing Xie Nanoscale metals in Earthgas and mobile forms of metals in overburden in wide-spaced regional exploration for giant deposits in overburden terrains // Journal of Gochemical Exploration. - 1997. - V. 58. - P. 63 - 72.

Приложение №1

1.1 Минералого-геохимическая характеристика рыхлых отложений

Таблица 1.1.1 Результаты CHN анализа и измерения pH проб рыхлых отложений участка Пиилола.

Профиль	Горизонт	pH	N, %	C, %	H, %
1	E	6,4	0,050	0,84	0,166
	B_h	5,1	0,069	1,24	0,477
	C	5,2	0,016	0,14	0,155
	M	5,5	0,024	0,14	0,157
4	E	6,9	0,061	1,05	0,220
	B_h	5,3	0,191	3,34	0,897
	C	5,5	0,059	0,75	0,347
	M	7,0	0,158	3,30	0,765
10	E	5,6	0,041	0,55	0,119
	B_h	5,6	0,064	1,08	0,442
	C	5,7	0,057	0,77	0,405
	M	5,3	-	-	-
	M	-	0,024	0,14	0,157

Таблица 1.1.2 Результаты CHN анализа и измерения pH проб рыхлых отложений участка Новые Пески.

Профиль	Горизонт	pH	N, %	C, %	H, %
1	E	4,9	0,059	0,66	0,136
	B_f	6,0	0,082	1,44	0,465
	C	6,4	0,041	0,54	0,324
2	E	4,9	0,038	0,45	0,135
	B_f	6,0	0,069	1,02	0,391
	C	5,2	0,030	0,20	0,186
3	E	5,4	0,048	0,60	0,139
	B_f	5,7	0,076	1,00	0,524
	C	5,5	0,013	0,09	0,091

1.2 Результаты рентгенофазового анализа

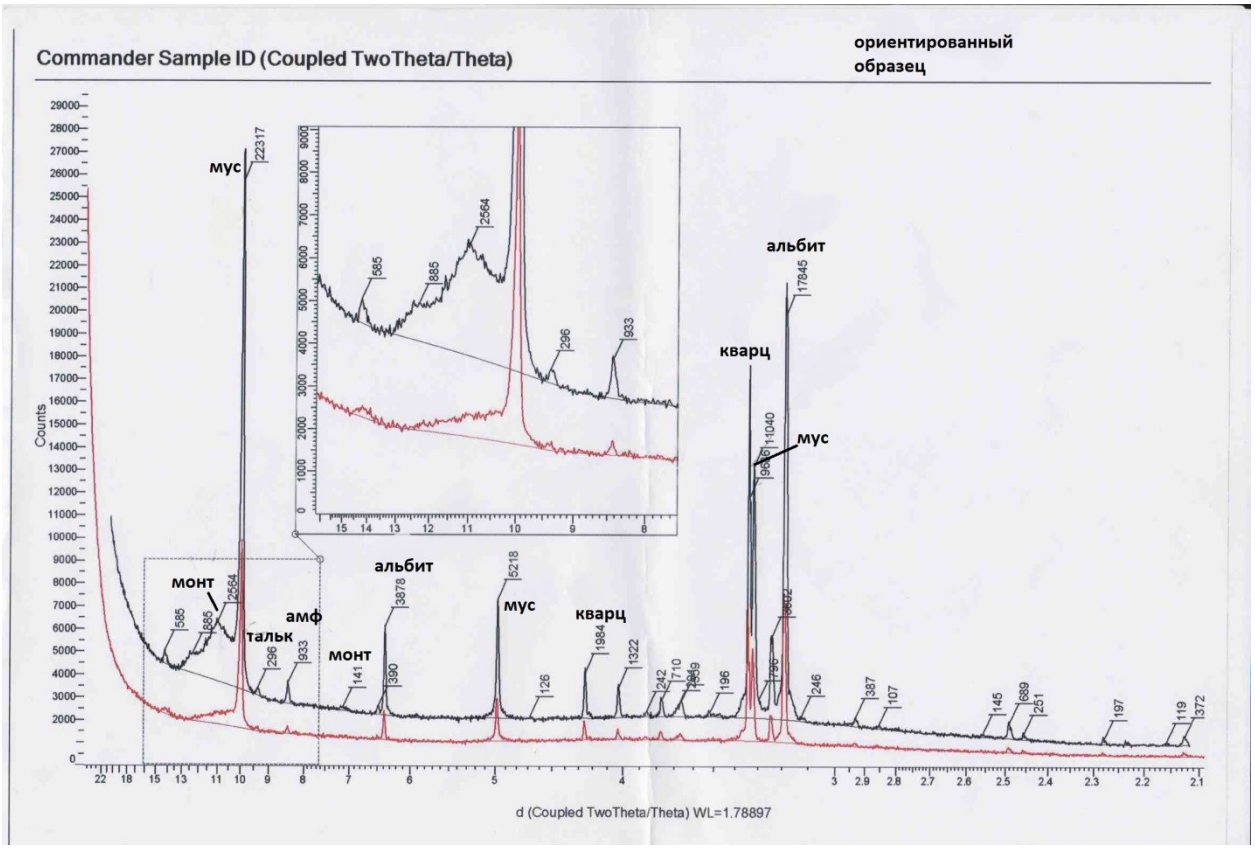


Рисунок 1. Рентгенограмма образца горизонта Е (участок Пиилола).

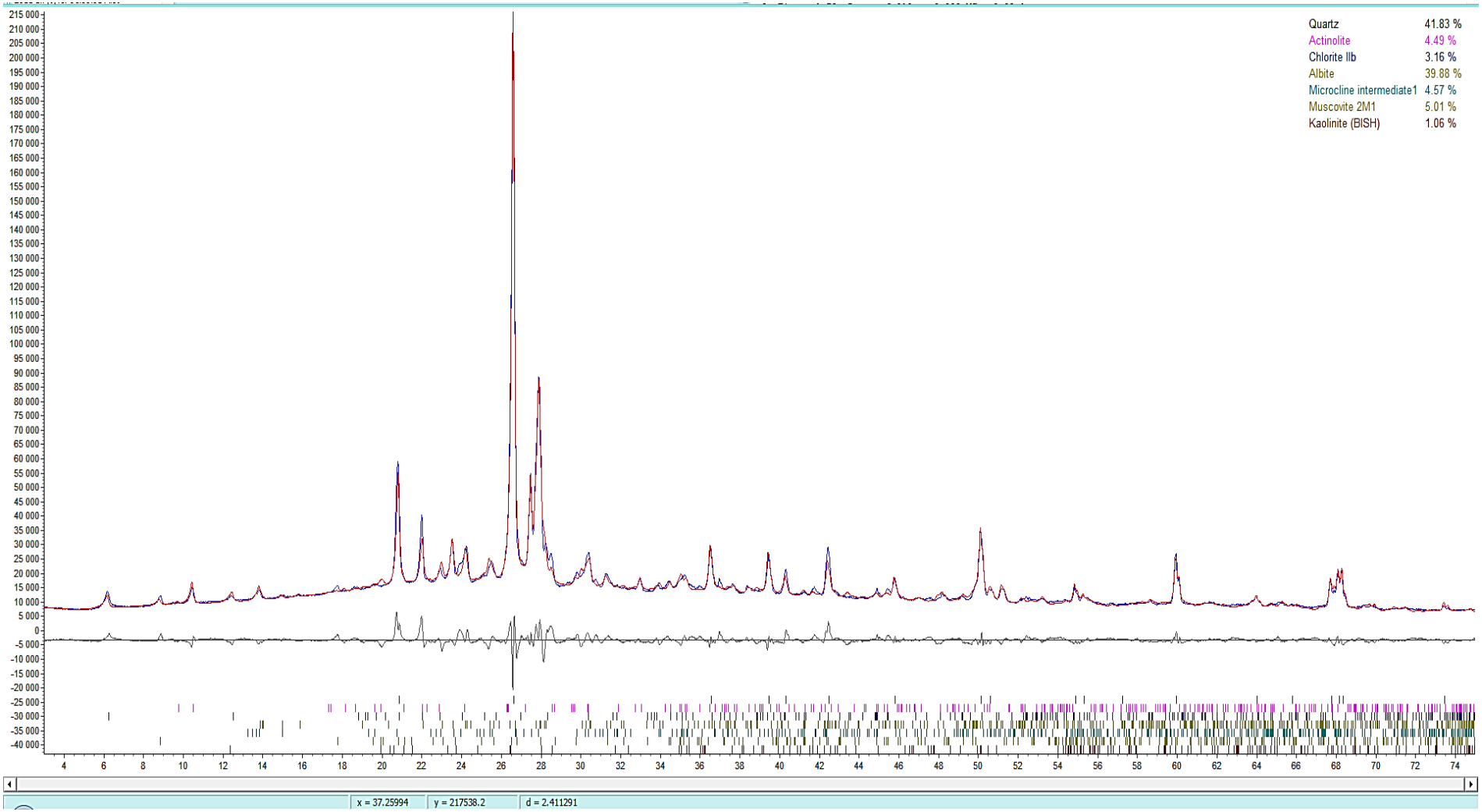


Рисунок 2. Рентгенограмма образца горизонта B_h (участок Пиилола).

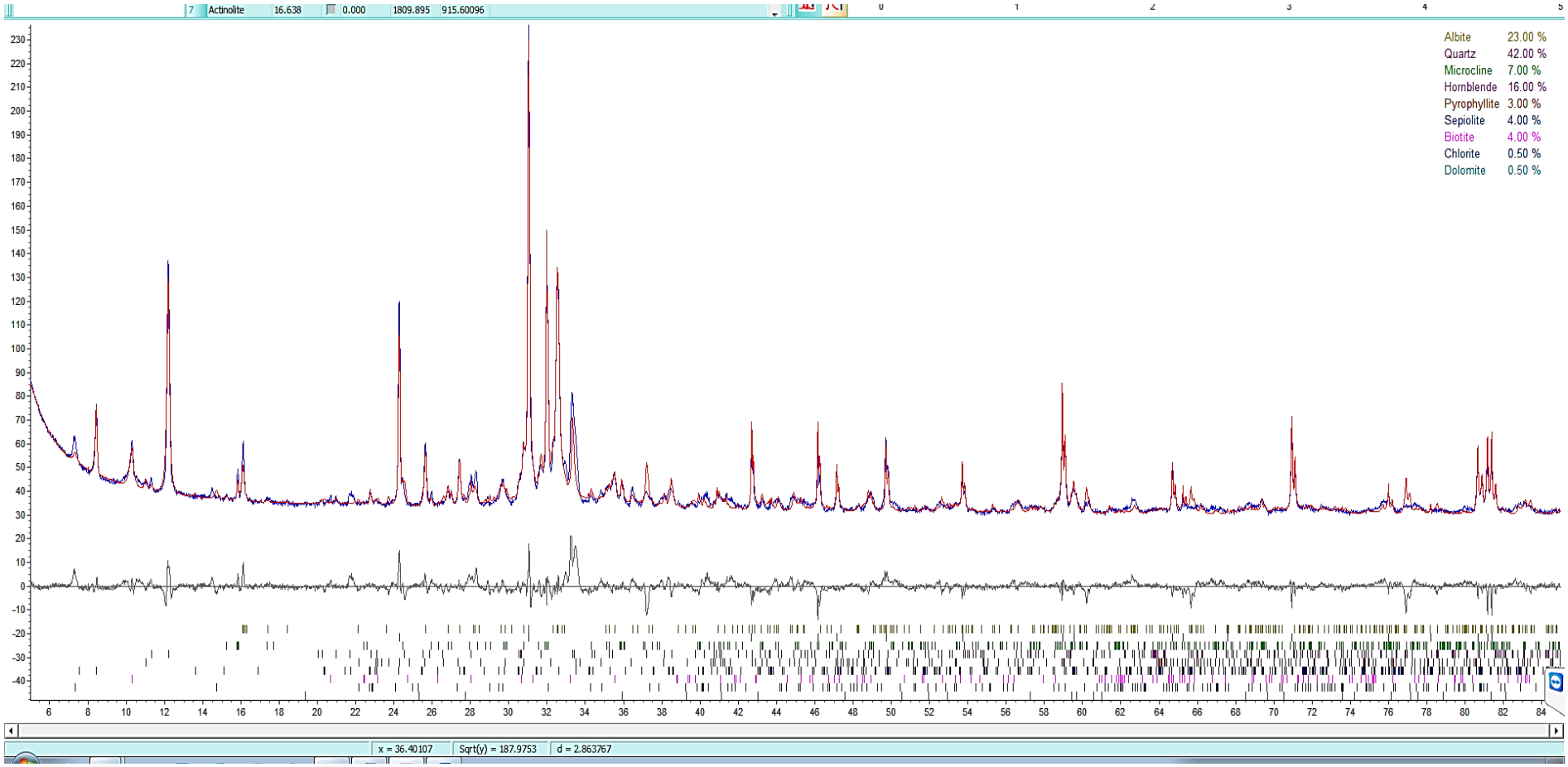


Рисунок 3. Рентгенограмма образца горизонта С (участок Пшилола).

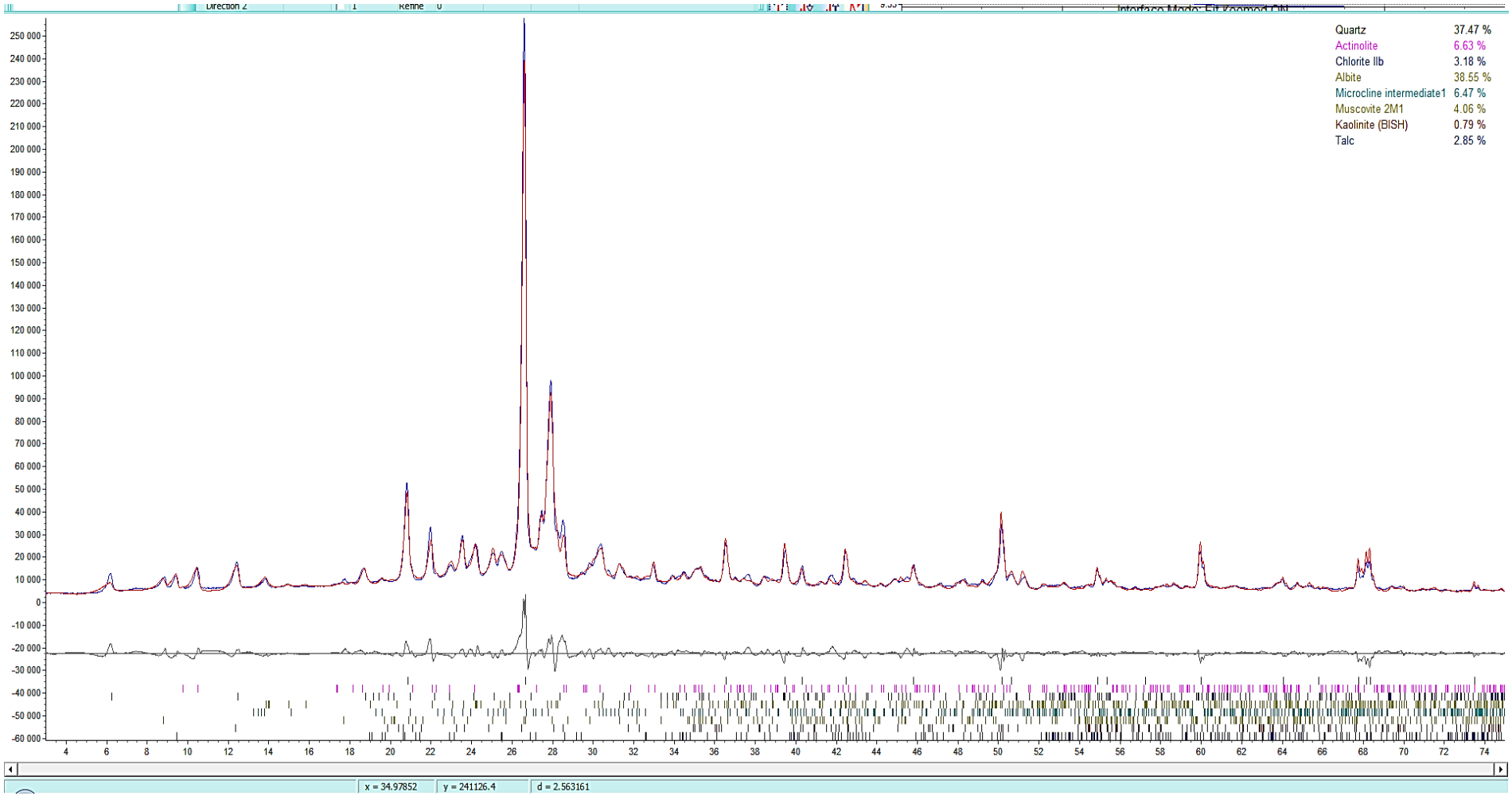


Рисунок 4. Рентгенограмма образца морены (участок Пиилола).

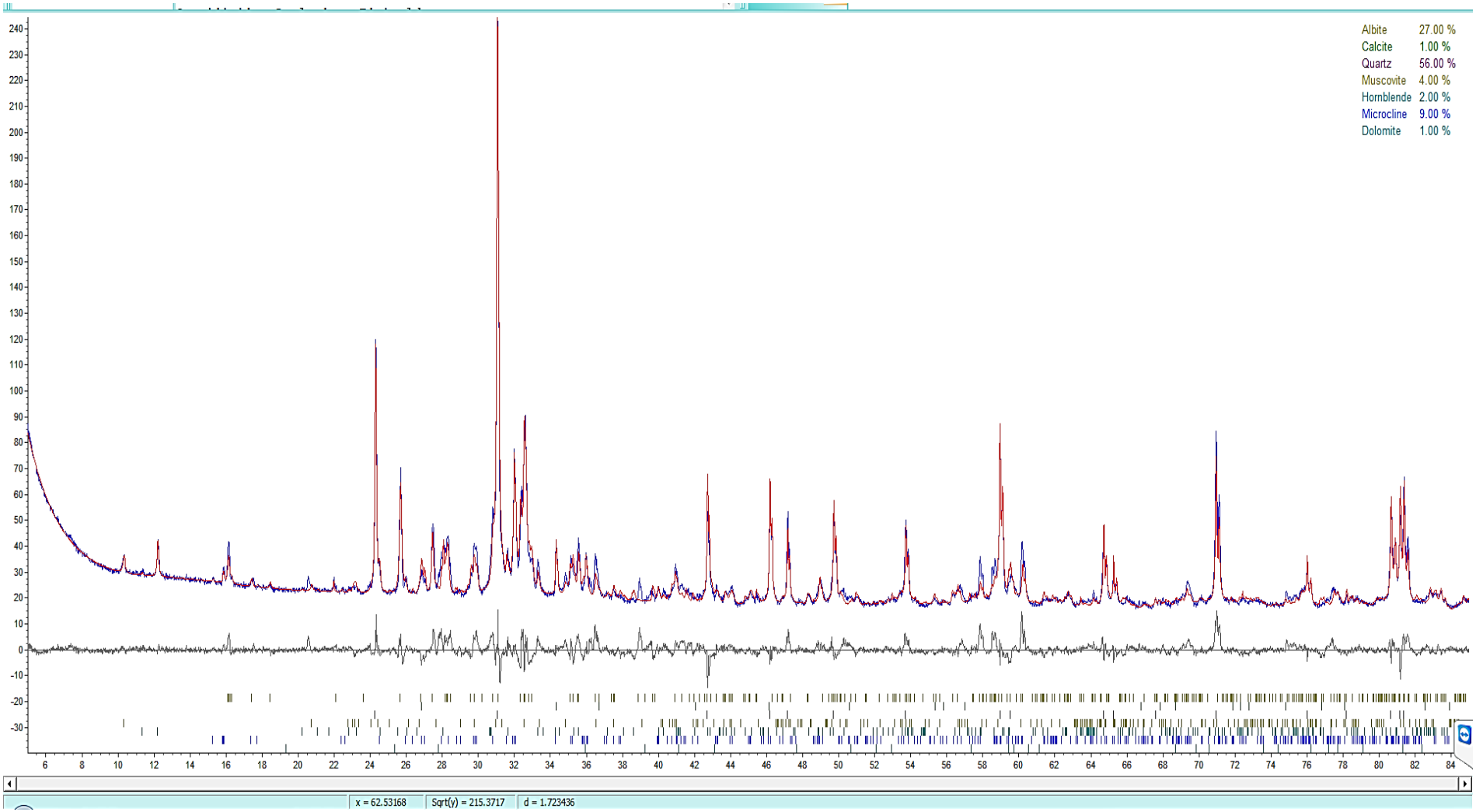


Рисунок 5. Рентгенограмма образца горизонта Е (участок Новые Пески).

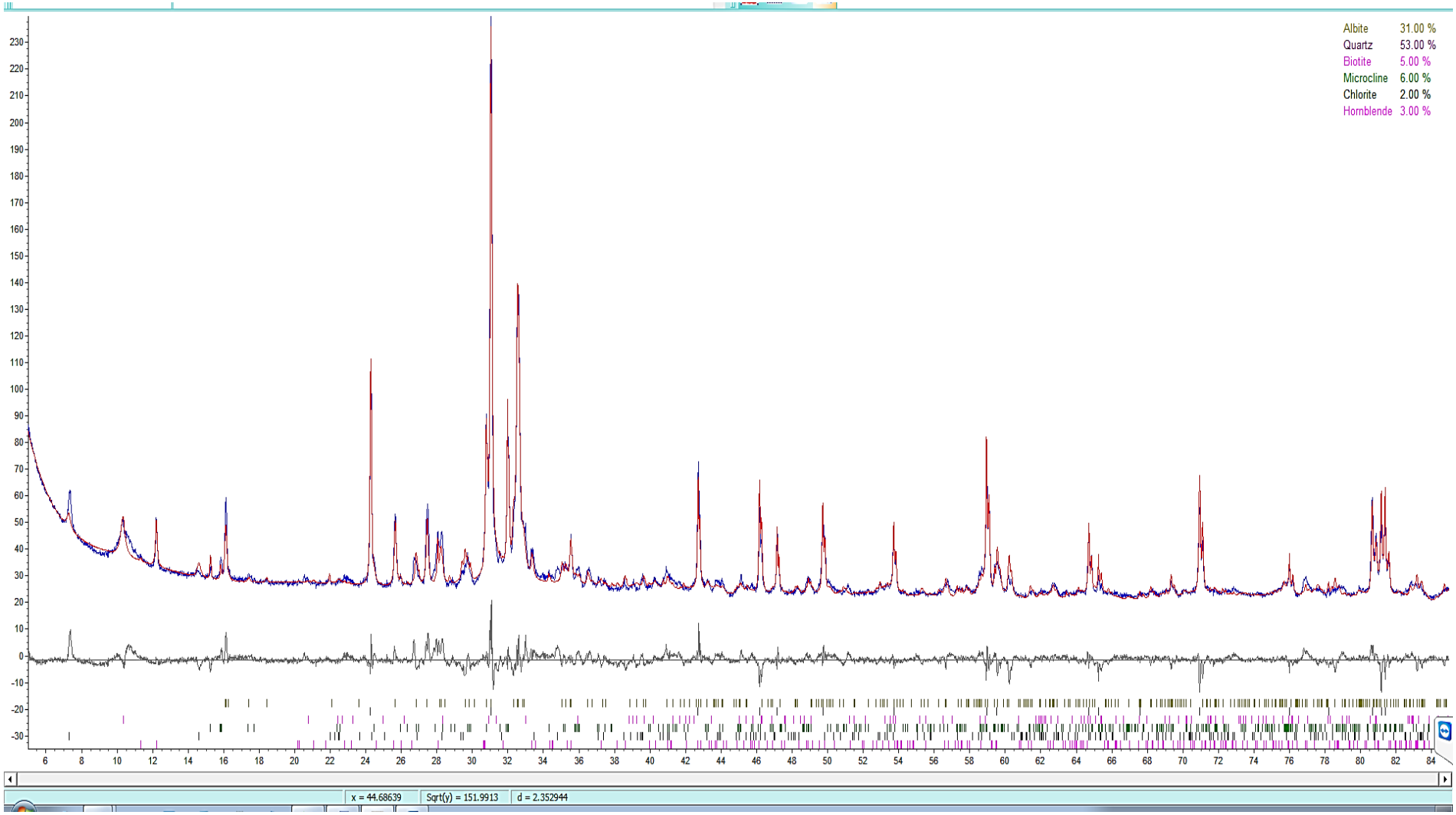


Рисунок 6. Рентгенограмма образца горизонта B_f (участок Новые Пески).

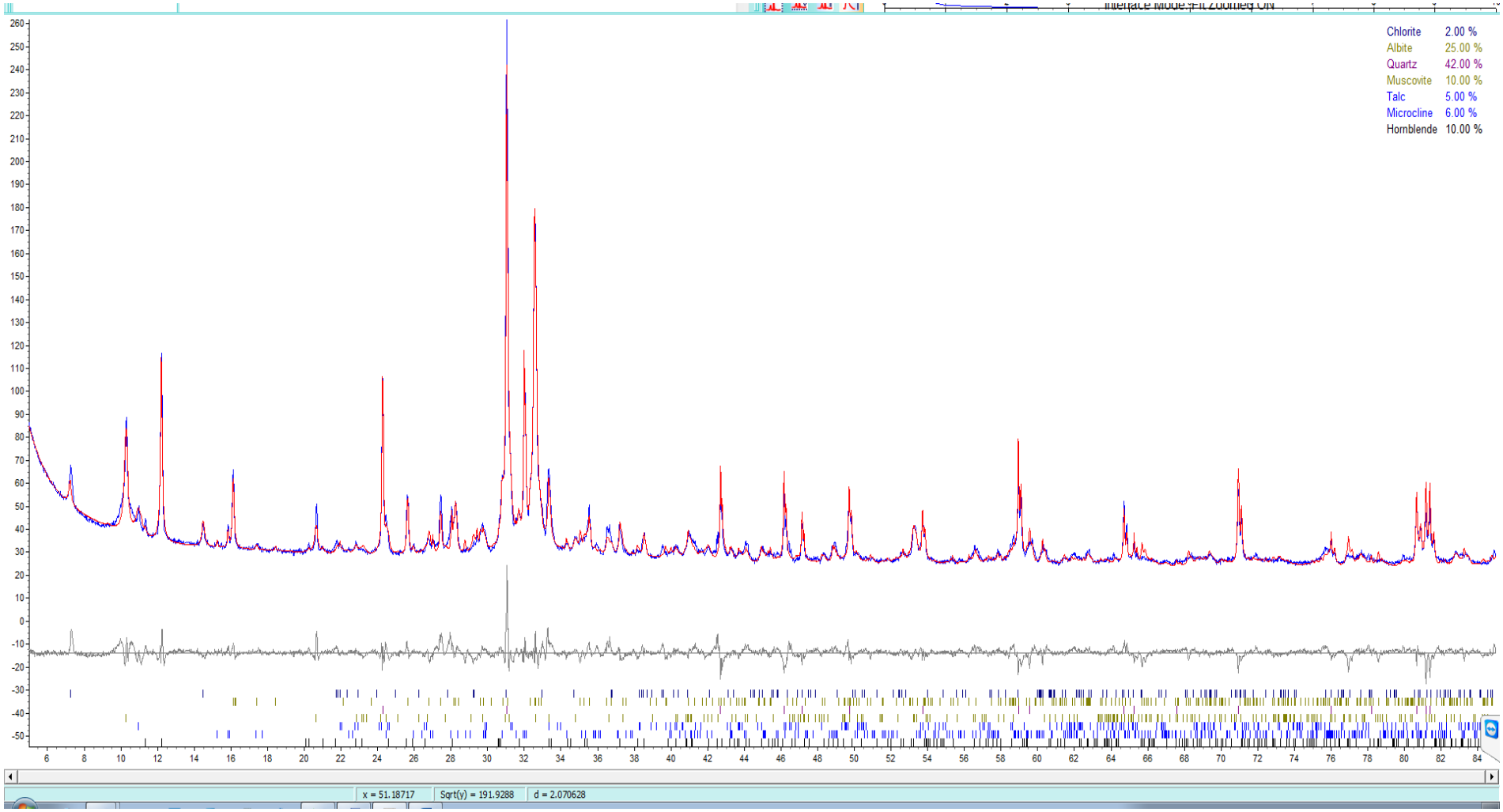


Рисунок 7. Рентгенограмма образца горизонта С (участок Новые Пески).

Приложение №2

2.1 Результаты химического анализа вытяжек, полученных методом постадийного выщелачивания

Таблица 2.1.1 Концентрация золота в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,0149	<0.0001	<0.0001	0,0235	0,0003	<0.0001	0,0016
	B_h	0,0108	<0.0001	<0.0001	0,0154	0,0003	<0.0001	0,0184
	C	0,0092	<0.0001	<0.0001	0,0056	0,0003	<0.0001	0,0017
	M	0,0051	<0.0001	<0.0001	0,0014	0,0003	<0.0001	0,0037
4	E	0,0077	<0.0001	<0.0001	0,0055	0,0002	<0.0001	0,0020
	B_h	0,0075	<0.0001	0,0001	0,0055	0,0003	0,0004	0,0028
	C	0,0067	<0.0001	0,0001	0,0122	0,0002	0,0000	0,0034
	M	0,0045	<0.0001	0,0004	0,0141	0,0002	0,0034	0,0093
10	E	0,0068	<0.0001	0,0000	0,0022	0,0000	<0.0001	0,0024
	B_h	0,0052	<0.0001	<0.0001	0,0044	0,0001	<0.0001	0,0017
	C	0,0047	<0.0001	0,0001	0,0063	0,0002	<0.0001	0,0022
	M	0,0040	<0.0001	<0.0001	0,0033	0,0006	<0.0001	0,0038

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,0042	0,0002	<0.0001	0,0007	<0.0001	0,0000	0,0026
	B_f	<0.0001	0,0003	<0.0001	0,0007	<0.0001	0,0011	0,0022
	C	0,0021	0,0003	<0.0001	0,0017	<0.0001	0,0000	0,0017
2	E	0,0011	0,0002	<0.0001	0,0020	<0.0001	0,0004	0,0017
	B_f	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0,0017	<0.0001	0,0011	0,0041
	C	<0.0001	0,0003	<0.0001	0,0037	<0.0001	0,0018	0,0041
3	E	0,0021	0,0000	<0.0001	0,0007	<0.0001	0,0000	0,0028
	B_f	0,0032	0,0008	<0.0001	0,0027	<0.0001	0,0004	0,0028
	C	<0.0001	0,0002	<0.0001	0,0040	<0.0001	0,0007	0,0028

Таблица 2.1.2 Концентрация мышьяка в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,199	0,111	1,096	0,752	0,099	0,579	0,302
	B_h	0,282	0,124	10,444	8,165	1,194	51,494	4,578
	C	0,189	0,104	2,171	0,409	0,198	2,351	0,258
	M	0,152	0,125	6,682	1,025	0,473	6,997	0,499
4	E	0,173	0,121	1,119	0,381	0,105	0,901	0,368
	B_h	0,226	0,131	12,108	4,993	0,942	23,514	0,629
	C	0,219	0,113	12,355	4,392	0,959	17,980	0,728
	M	0,224	0,119	12,543	6,221	1,103	24,068	1,341
10	E	0,292	0,123	2,425	0,709	0,672	15,121	3,745
	B_h	0,217	0,123	9,876	7,952	1,361	50,509	1,596
	C	0,244	0,144	45,155	24,592	4,107	57,002	1,482
	M	0,254	0,126	31,624	6,991	1,891	77,683	2,130

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,073	0,013	0,013	1,888	0,134	0,852	0,828
	B_f	0,061	<0,003	6,187	8,398	0,330	5,554	1,079
	C	0,151	0,007	24,641	9,966	4,963	60,783	2,095
2	E	<0,003	0,003	<0,003	1,667	0,101	0,538	0,398
	B_f	0,003	0,006	0,950	3,344	0,057	0,886	0,323
	C	0,021	0,006	0,126	0,188	0,094	0,838	1,046
3	E	<0,003	0,006	<0,003	1,552	0,152	0,216	0,346
	B_f	<0,003	0,004	0,532	3,373	0,164	1,376	0,381
	C	0,006	0,004	0,038	<0,003	0,025	0,572	0,387

Таблица 2.1.3 Концентрация меди в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	1,039	0,696	0,933	1,280	0,251	1,245	1,629
	B_h	1,038	0,580	1,665	2,816	0,261	9,861	1,652
	C	1,089	0,709	1,074	1,349	0,356	13,744	4,668
	M	0,967	0,620	1,139	1,930	0,602	24,277	4,259
4	E	1,112	0,596	1,238	1,138	0,294	25,505	0,802
	B_h	1,143	0,717	1,573	1,865	0,520	104,589	1,217
	C	1,190	0,584	1,188	1,963	0,272	11,685	1,776
	M	0,928	0,575	2,026	1,894	0,311	7,318	2,039
10	E	1,174	0,603	0,828	0,840	0,249	0,947	1,214
	B_h	1,003	0,693	1,277	2,505	0,272	9,954	4,120
	C	0,987	0,622	1,185	2,256	0,367	14,974	3,301
	M	0,984	0,681	1,373	5,072	0,222	24,654	5,237

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,003	<0,003	<0,003	0,313	<0,003	0,437	16,923
	B_f	<0,003	<0,003	<0,003	1,614	0,208	8,681	7,571
	C	<0,003	<0,003	1,086	2,413	0,765	33,359	5,855
2	E	<0,003	<0,003	<0,003	0,215	0,088	4,448	4,871
	B_f	<0,003	<0,003	<0,003	2,664	0,129	9,308	4,639
	C	<0,003	1,258	2,432	4,971	0,425	11,602	4,583
3	E	<0,003	0,797	<0,003	0,023	0,024	<0,003	1,775
	B_f	<0,003	0,016	<0,003	2,220	0,096	13,130	6,617
	C	<0,003	0,143	<0,003	0,510	0,073	5,846	3,319

Таблица 2.1.4 Концентрация никеля в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,219	0,271	0,687	0,390	0,090	1,018	7,804
	B_h	0,134	0,272	1,575	0,939	0,272	18,322	18,450
	C	0,096	0,183	1,417	0,472	0,391	11,093	14,073
	M	0,099	0,160	2,506	0,877	0,751	26,155	27,268
4	E	0,111	0,234	0,783	0,277	0,144	0,791	3,509
	B_h	0,152	0,234	1,242	0,658	0,193	10,424	10,112
	C	0,126	0,175	1,293	0,559	0,244	15,453	18,293
	M	0,113	0,223	1,297	0,616	0,172	4,869	5,666
10	E	0,095	0,181	0,829	0,228	0,100	3,416	40,422
	B_h	0,085	0,226	1,395	0,936	0,271	17,206	18,040
	C	0,121	0,246	2,166	2,509	0,950	77,668	51,703
	M	0,194	0,634	4,184	2,636	0,385	84,328	60,740

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,026	0,141	0,219	0,367	0,032	1,006	14,815
	B_f	<0,005	<0,005	1,344	1,832	0,361	11,648	8,634
	C	0,012	<0,005	1,344	0,471	0,373	7,887	11,010
2	E	0,142	0,083	0,124	0,395	0,016	5,382	12,505
	B_f	<0,005	0,049	1,809	1,699	0,244	13,940	10,268
	C	<0,005	0,662	0,210	1,854	0,201	12,304	7,784
3	E	0,001	1,464	0,003	0,217	0,047	1,738	9,382
	B_f	<0,005	<0,005	1,062	1,384	0,620	18,533	10,644
	C	<0,005	0,008	0,206	0,115	0,082	5,809	13,733

Таблица 2.1.5 Концентрация серебра в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,028	0,028	0,001	0,100	0,001	0,393	0,149
	B_h	0,018	0,018	0,002	0,085	0,002	0,484	0,112
	C	0,014	0,033	0,004	0,060	0,006	0,257	0,093
	M	0,008	0,009	0,002	0,050	0,005	0,355	0,084
4	E	0,027	0,017	0,001	0,084	0,006	0,419	0,078
	B_h	0,014	0,018	0,018	0,147	0,002	0,558	0,082
	C	0,014	0,003	0,001	0,076	0,001	0,569	0,089
	M	0,019	0,012	0,007	0,167	0,003	0,561	0,107
10	E	0,026	0,019	0,011	0,080	0,010	0,369	0,097
	B_h	0,018	0,029	0,002	0,120	0,001	0,467	0,095
	C	0,007	0,029	<0.0005	0,085	0,003	0,575	0,072
	M	0,004	0,029	0,002	0,096	0,002	0,685	0,126

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,030	<0.0005	0,170	0,267
	B_f	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,025	<0.0005	0,037	0,234
	C	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,003	<0.0005	0,026	0,123
2	E	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,002	0,725	0,198
	B_f	<0.0005	<0.0005	<0.0005	2,499	<0.0005	0,007	0,070
	C	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,002	<0.0005	<0.0005	0,078
3	E	<0.0005	<0.0005	0,062	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,064
	B_f	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,029	<0.0005	0,038	0,177
	C	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,014	0,027

Таблица 2.1.6 Концентрация селена в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,152	0,034	0,020	0,069	0,034	0,157	0,346
	B_h	0,103	0,020	0,123	0,152	0,034	0,231	0,376
	C	0,093	0,054	0,049	0,059	0,025	0,256	0,366
	M	0,084	<0,0006	0,074	0,059	0,032	0,560	1,022
4	E	0,162	0,049	0,113	0,064	0,015	0,108	0,300
	B_h	0,147	0,039	0,182	0,201	0,044	0,206	0,430
	C	0,059	0,034	0,128	0,143	0,029	0,246	1,568
	M	0,039	0,010	0,143	0,388	0,025	0,211	0,307
10	E	0,167	0,069	0,044	0,039	0,025	0,079	0,280
	B_h	0,103	0,064	0,108	0,108	0,017	0,310	0,383
	C	0,093	0,020	0,162	0,177	0,059	0,123	1,430
	M	0,059	0,054	0,113	0,098	0,012	0,310	0,346

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,058	<0,0006	<0,0006	0,023	<0,0006	0,203	3,261
	B_f	0,018	<0,0006	<0,0006	0,267	0,125	0,195	0,533
	C	0,115	<0,0006	<0,0006	0,089	0,040	0,250	0,396
2	E	<0,0006	0,001	<0,0006	0,100	<0,0006	0,063	0,261
	B_f	<0,0006	0,023	<0,0006	0,095	<0,0006	0,116	0,245
	C	0,010	<0,0006	<0,0006	0,062	<0,0006	0,186	0,192
3	E	0,109	0,022	<0,0006	0,018	<0,0006	<0,0006	0,365
	B_f	<0,0006	<0,0006	<0,0006	0,227	<0,0006	0,141	0,582
	C	<0,0006	<0,0006	<0,0006	0,039	<0,0006	0,097	0,133

Таблица 2.1.7 Концентрация сурьмы в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,127	0,058	0,130	1,972	0,056	0,168	0,324
	B_h	0,152	0,065	0,212	1,277	0,075	0,507	2,942
	C	0,143	0,064	0,137	0,833	0,053	0,183	0,235
	M	0,101	0,057	0,154	0,418	0,051	0,522	0,238
4	E	0,111	0,074	0,154	0,973	0,049	0,194	0,194
	B_h	0,108	0,074	0,182	0,719	0,073	1,142	0,556
	C	0,102	0,046	0,145	0,811	0,154	0,405	0,313
	M	0,085	0,034	0,159	0,540	0,047	0,386	0,166
10	E	0,109	0,130	0,168	0,480	0,106	0,377	0,370
	B_h	0,096	0,070	0,133	0,685	0,059	0,516	0,139
	C	0,092	0,072	0,143	0,832	0,057	0,427	0,151
	M	0,077	0,093	0,139	0,604	0,046	0,506	1,202

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,014	<0,001	<0,001	0,224	0,227	0,277	0,983
	B_f	0,002	0,005	<0,001	0,985	<0,001	8,832	1,100
	C	0,020	<0,001	<0,001	0,517	<0,001	1,218	0,401
2	E	0,005	0,002	<0,001	0,199	<0,001	0,857	0,386
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	0,967	<0,001	4,316	0,791
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,247	<0,001	1,104	0,692
3	E	<0,001	0,035	<0,001	0,160	<0,001	1,482	0,656
	B_f	0,033	0,002	<0,001	0,701	<0,001	1,546	0,954
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,152	<0,001	1,966	0,415

Таблица 2.1.8 Концентрация молибдена в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,005	0,004	0,253	1,301	0,006	0,082	0,103
	B_h	0,006	0,005	0,530	0,998	0,009	0,357	0,412
	C	0,003	0,005	0,310	0,823	0,031	0,401	0,141
	M	0,003	0,006	0,486	0,869	0,029	0,412	0,195
4	E	0,006	0,008	0,279	1,060	0,015	0,156	0,138
	B_h	0,003	0,001	0,706	1,143	0,007	0,442	0,148
	C	0,005	0,006	0,408	0,733	0,007	0,359	0,201
	M	0,002	0,004	0,963	1,202	0,007	0,636	0,245
10	E	0,011	0,012	0,335	0,915	0,016	0,263	0,134
	B_h	0,000	0,004	0,478	0,872	0,006	0,280	0,150
	C	0,002	0,005	0,557	0,818	0,007	0,237	0,150
	M	0,001	0,004	0,376	1,379	0,005	0,784	0,296

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,024	<0,003	0,084	<0,003	<0,003	1,596	0,996
	B_f	0,004	<0,003	0,226	<0,003	<0,003	2,737	0,393
	C	0,039	<0,003	0,121	<0,003	<0,003	2,680	0,251
2	E	3,110	<0,003	0,245	0,462	<0,003	2,812	0,299
	B_f	0,119	<0,003	0,128	0,906	<0,003	2,379	0,534
	C	0,027	<0,003	0,000	<0,003	<0,003	1,684	1,005
3	E	0,017	<0,003	0,022	<0,003	<0,003	2,125	0,314
	B_f	0,012	<0,003	0,061	<0,003	<0,003	2,144	0,222
	C	0,066	<0,003	0,000	0,368	<0,003	1,621	0,127

Таблица 2.1.9 Концентрация теллура в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,001	0,013	<0,001	0,065	<0,001	<0,001	0,013
	B_h	<0,001	0,039	<0,001	0,026	<0,001	0,026	0,013
	C	<0,001	<0,001	0,026	<0,001	0,020	<0,001	0,020
	M	0,026	<0,001	0,026	<0,001	<0,001	<0,001	0,007
4	E	<0,001	<0,001	<0,001	0,013	<0,001	<0,001	<0,001
	B_h	<0,001	0,052	0,039	0,039	<0,001	0,052	<0,001
	C	<0,001	<0,001	0,013	<0,001	0,007	0,026	<0,001
	M	<0,001	0,013	0,091	0,065	0,013	0,182	0,059
10	E	<0,001	<0,001	0,026	<0,001	<0,001	<0,001	0,020
	B_h	0,039	0,013	<0,001	<0,001	0,013	0,026	0,020
	C	0,013	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,039	<0,001
	M	0,013	<0,001	0,013	0,026	<0,001	0,065	<0,001

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,017	<0,001	<0,001	0,087	<0,001	<0,001	0,050
	B_f	0,016	<0,001	<0,001	0,088	<0,001	<0,001	<0,001
	C	<0,001	<0,001	0,196	<0,001	0,058	<0,001	<0,001
2	E	<0,001	0,046	0,097	0,000	<0,001	<0,001	<0,001
	B_f	<0,001	<0,001	0,095	0,090	<0,001	<0,001	<0,001
	C	<0,001	<0,001	0,094	<0,001	<0,001	<0,001	0,055
3	E	<0,001	<0,001	<0,001	0,184	<0,001	<0,001	<0,001
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,057
	C	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,054	<0,001	0,116

Таблица 2.1.10 Концентрация висмута в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,0158	0,0005	0,0002	0,0139	0,0005	0,0308	0,0320
	B_h	0,0136	0,0016	0,0008	0,0118	0,0005	0,0718	0,0409
	C	0,0122	0,0008	0,0015	0,0026	0,0003	0,0329	0,0352
	M	0,0064	0,0003	0,0013	0,0021	0,0013	0,0786	0,0511
4	E	0,0123	0,0004	0,0017	0,0060	0,0037	0,0598	0,0195
	B_h	0,0110	0,0005	0,0017	0,0144	0,0013	0,1210	0,0665
	C	0,0074	0,0005	0,0014	0,0123	0,0036	0,1099	0,0397
	M	0,0146	0,0012	0,0073	1,4309	0,0826	11,6802	0,6498
10	E	0,0084	0,0007	0,0020	0,0023	0,0004	0,0815	0,0398
	B_h	0,0082	0,0008	0,0021	0,0080	0,0008	0,0917	0,0393
	C	0,0077	0,0005	0,0017	0,0148	0,0014	0,0947	0,0516
	M	0,0057	0,0005	0,0016	0,0096	0,0008	0,3585	0,0466

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0620	0,0471
	B_f	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0391	<0,0001	0,0421	0,0275
	C	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0161	<0,0001	0,2284	0,0680
2	E	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0043	<0,0001	0,0516	0,0434
	B_f	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0307	<0,0001	0,0341	0,0215
	C	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0189	<0,0001	0,0528	0,0269
3	E	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0270	0,0240
	B_f	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0046	<0,0001	0,0743	0,0644
	C	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0360	0,0123

Таблица 2.1.11 Концентрация цинка в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	2,906	111,020	14,692	13,925	0,981	6,117	11,835
	B_h	5,478	91,903	11,772	12,662	1,201	45,565	35,430
	C	13,029	86,805	10,975	7,659	5,775	110,945	26,394
	M	0,583	79,820	20,193	2,437	0,879	31,787	30,835
4	E	6,076	85,315	8,765	4,653	0,347	11,605	9,813
	B_h	5,872	79,121	4,720	9,540	1,443	78,035	18,301
	C	0,787	85,451	7,207	10,695	0,802	33,397	28,592
	M	0,545	67,661	6,598	6,814	0,854	36,935	14,866
10	E	2,644	76,885	7,201	2,052	0,684	5,396	23,154
	B_h	0,560	76,313	5,630	14,155	1,172	46,905	23,419
	C	4,224	76,645	3,994	12,069	6,323	34,898	26,008
	M	0,662	63,978	9,643	12,029	0,713	98,323	32,322

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,004	31,183	<0,004	16,807	19,592	44,306	17,977
	B_f	<0,004	<0,004	<0,004	3,239	<0,004	76,762	17,898
	C	<0,004	<0,004	<0,004	3,609	<0,004	144,492	38,583
2	E	<0,004	24,637	<0,004	62,840	<0,004	54,263	19,184
	B_f	<0,004	9,352	<0,004	16,147	<0,004	74,858	14,397
	C	<0,004	15,201	<0,004	0,216	<0,004	70,275	20,806
3	E	<0,004	24,106	<0,004	<0,004	<0,004	40,922	11,974
	B_f	<0,004	3,199	<0,004	19,160	<0,004	206,424	21,580
	C	<0,004	10,349	<0,004	6,595	7,240	31,351	18,389

Таблица 2.1.12 Концентрация свинца в вытяжках. 1 – водорастворимая форма; 2 – сорбированная форма; 3 – специфически сорбированная форма; 4 – форма, связанная с гумусовой органической составляющей; 5 – форма, связанная с карбонатами; 6 – форма, связанная с оксидами и гидроксидами Fe, Mn; 7 – «нерастворимая» форма (данные в г/т).

Участок Пиилола								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,003	0,372	0,024	1,473	0,020	2,636	7,896
	B_h	<0,001	0,009	0,032	0,672	0,007	4,906	6,821
	C	<0,001	0,008	0,104	0,272	0,006	3,224	7,871
	M	<0,001	0,015	0,039	0,645	0,028	5,316	5,995
4	E	0,001	0,314	0,031	0,822	0,013	3,446	4,726
	B_h	<0,001	0,090	0,061	1,318	0,098	7,736	6,064
	C	<0,001	0,008	0,052	0,566	0,011	2,724	5,386
	M	<0,001	0,043	0,132	1,235	0,035	7,820	8,379
10	E	0,106	0,171	0,106	4,126	0,095	12,895	6,682
	B_h	<0,001	0,018	0,024	0,851	0,013	5,221	5,693
	C	<0,001	0,010	0,024	0,537	0,022	2,780	4,036
	M	<0,001	0,046	0,032	0,687	0,001	7,332	5,253

Участок Новые Пески								
профиль		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,001	0,0844	<0,001	0,2633	<0,001	3,855	8,289
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	1,1535	<0,001	3,985	7,140
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,2883	<0,001	7,391	7,577
2	E	<0,001	0,0644	<0,001	0,8626	<0,001	5,897	9,964
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	1,0864	<0,001	4,028	7,374
	C	<0,001	<0,001	<0,001	1,7869	<0,001	4,675	6,195
3	E	0,613	0,1350	<0,001	0,2697	<0,001	3,457	10,472
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	20,4122	<0,001	7,809	9,744
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,2603	<0,001	3,447	7,618

2.2 Результаты химического анализа вытяжек гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК)

Таблица 2.2.1 Концентрации золота и сопутствующих элементов в вытяжках гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), полученных из образцов рыхлого покрова участка Пиилола (г/т).

Профиль	**Горизонт**	**Au**		**As**		**Cu**		**Se**		**Mo**		**Ag**		**Sb**	
		ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК
1	E	0,0011	0,0029	0,666	<0,006	0,483	0,086	<0,006	<0,006	0,021	<0,003	<0,0005	0,051	0,370	0,058
	B_h	0,0007	0,0004	24,371	0,133	1,691	0,004	0,613	<0,006	0,046	<0,003	<0,0005	0,007	0,230	0,056
	C	<0.0001	<0.0001	2,011	<0,006	<0,003	<0,003	0,007	<0,006	0,011	<0,003	<0,0005	0,000	0,037	<0,001
	M	<0.0001	<0.0001	9,116	0,105	0,748	<0,003	<0,006	<0,006	0,168	<0,003	<0,0005	<0,0005	0,025	<0,001
4	E	<0.0001	<0.0001	0,271	0,036	<0,003	0,150	0,307	<0,006	0,042	<0,003	<0,0005	0,023	0,091	0,043
	B_h	0,0008	0,0018	17,223	0,079	0,761	0,164	0,307	<0,006	0,180	<0,003	<0,0005	0,042	0,660	0,137
	C	<0.0001	<0.0001	21,172	0,190	0,623	0,128	0,140	<0,006	0,071	<0,003	<0,0005	0,000	<0,001	<0,001
	M	0,0005	0,0002	21,911	0,188	1,762	0,218	0,279	<0,006	0,429	<0,003	<0,0005	0,313	0,261	0,061
10	E	<0.0001	<0.0001	4,338	0,096	<0,003	0,075	0,157	<0,006	0,003	<0,003	<0,0005	0,004	0,025	0,009
	B_h	<0.0001	0,0003	24,504	0,167	1,502	0,041	0,139	<0,006	0,103	<0,003	<0,0005	0,017	0,054	0,014
	C	<0.0001	<0.0001	103,601	0,575	1,026	<0,003	0,090	<0,006	0,044	<0,003	<0,0005	0,000	0,005	<0,001
	M	<0.0001	<0.0001	47,769	0,262	0,412	0,129	<0,006	<0,006	0,096	<0,003	<0,0005	0,062	0,082	0,041

Продолжение Таблицы 2.2.1

Профиль	Горизонт	Te		Bi		Zn		Pb		Ni	
		ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК
1	E	0,025	<0,001	0,0106	<0,0003	65,617	0,615	0,483	<0,001	0,259	0,556
	B_h	<0,001	<0,001	<0,0003	0,0033	1,709	<0,04	0,025	<0,001	0,191	0,726
	C	<0,001	<0,001	<0,0003	<0,0003	<0,04	<0,04	0,029	<0,001	<0,001	<0,001
	M	<0,001	<0,001	<0,0003	<0,0003	<0,04	<0,04	0,080	<0,001	<0,001	<0,001
4	E	<0,001	<0,001	0,0036	0,0381	9,449	0,356	1,089	<0,001	<0,001	0,985
	B_h	<0,001	<0,001	<0,0003	0,0019	12,227	0,325	0,119	<0,001	<0,001	0,642
	C	0,005	<0,001	<0,0003	<0,0003	1,947	<0,04	0,145	<0,001	<0,001	0,046
	M	0,057	<0,001	0,1706	0,6230	4,731	1,340	0,162	<0,001	<0,001	0,554
10	E	<0,001	0,325	<0,0003	0,0766	<0,04	0,393	0,283	<0,001	<0,001	0,247
	B_h	0,025	<0,001	<0,0003	<0,0003	1,755	<0,04	1,562	<0,001	0,145	0,174
	C	0,036	<0,001	<0,0003	<0,0003	1,965	<0,04	0,016	<0,001	0,559	<0,001
	M	<0,001	<0,001	<0,0003	0,0005	3,465	0,753	0,040	<0,001	0,704	0,454

Таблица 2.2.2 Концентрации золота и сопутствующих элементов в вытяжках гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), полученных из образцов рыхлого покрова участка Новые Пески (г/т).

Профиль	**Горизонт**	**Au**		**As**		**Cu**		**Se**		**Mo**		**Ag**		**Sb**	
		ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК
1	E	0,00040	0,00030	0,622	<0,006	0,396	0,075	<0,006	0,028	<0,003	<0,003	<0,0005	0,1020	<0,0001	0,0060
	B_f	0,00120	0,00550	8,578	<0,006	1,307	<0,003	0,028	0,014	0,013	<0,003	<0,0005	0,0100	0,0280	0,1130
	C	0,00080	0,00005	38,942	<0,006	4,626	0,084	0,039	0,075	0,033	<0,003	<0,0005	0,0980	<0,0001	<0,0001
2	E	0,00010	0,00260	0,277	<0,006	0,339	0,003	0,056	<0,006	<0,003	0,502	<0,0005	0,0020	<0,0001	0,0002
	B_f	<0,00001	0,00080	0,462	<0,006	0,761	0,018	0,167	<0,006	0,022	<0,003	<0,0005	<0,0005	<0,0001	0,0030
	C	0,00070	<0,00001	0,474	<0,006	5,720	0,075	0,056	<0,006	0,005	<0,003	<0,0005	0,0600	<0,0001	<0,0001
3	E	0,0002	0,00090	0,141	<0,006	0,223	<0,003	<0,006	<0,006	0,018	<0,003	<0,0005	0,1120	0,156	0,0640
	B_f	0,0022	<0,00001	1,275	<0,006	2,659	<0,003	<0,006	0,014	0,023	<0,003	<0,0005	0,0140	<0,0001	0,0150
	C	<0,00001	0,00090	0,183	<0,006	0,675	<0,003	<0,006	<0,006	0,007	<0,003	<0,0005	<0,0005	<0,0001	0,0300

Профиль	**Горизонт**	**Te**		**Bi**		**Zn**		**Pb**		**Ni**	
		ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК	ФК	ГК
1	E	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0030	<0,04	0,63	0,170	0,020	0,313	0,412
	B_f	<0,0003	0,0280	<0,0003	<0,0005	<0,04	0,67	<0,001	0,018	0,108	0,187
	C	0,0490	<0,0003	<0,0003	<0,0005	<0,04	0,51	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2	E	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,004	<0,04	0,25	1,521	<0,001	0,434	0,009
	B_f	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,001	<0,04	0,05	<0,001	0,015	0,302	0,072
	C	0,0130	<0,0003	<0,0003	0,003	0,77	0,48	0,108	<0,001	0,225	<0,001
3	E	<0,0003	0,0080	<0,0003	<0,0005	<0,04	1,02	<0,001	0,022	0,165	0,492
	B_f	<0,0003	<0,0003	0,0003	<0,0005	<0,04	0,16	2,732	0,020	0,165	0,258
	C	<0,0003	<0,0003	0,0007	<0,0005	<0,04	0,27	0,170	<0,001	<0,001	0,191

2.3 Результаты анализа золота и мышьяка в солянокислых растворах

Таблица 2.3.1 Концентрация химических элементов в растворе после взаимодействия с препаратом гуминовых кислот

Исходная концентрация Au в растворе мг/дм^3	Au, мг/дм^3 (после взаимодействия)	Исходная концентрация As в растворе мг/дм^3	As, мг/дм^3 (после взаимодействия)
5,0	0,005	4,9	4,15
10,0	0,168	10,2	9,3
25,0	15,398	25,0	22,5
40,0	31,498	35,0	32,3
50,0	43,498	50,0	42,4
76,4	76,298	75,0	65,9
103,7	103,598	100,0	86,1

Таблица 2.3.2 Концентрация золота и железа (III) в растворе после взаимодействия с препаратом гуминовых кислот

Исходная концентрация Au в растворе мг/дм^3	Au, мг/дм^3 (после взаимодействия)	Исходная концентрация Fe в растворе мг/дм^3	Fe, мг/дм^3 (после взаимодействия)
4,5	0,0157	1,2	0,85
4,2	0,0160	3,9	1,12
4,4	0,0100	14,9	6,59
4,7	0,0111	37,0	25,05
12,4	0,9479	149,3	139,76
25,6	3,4059	6,2	3,94
29,9	4,1679	19,5	15,22
29,9	2,2666	64,6	59,77

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Korshunova Vera Alexandrovna

FORMS OF GOLD AND PATHFINDER ELEMENTS IN LOOSE SEDIMENTS IN TERRITORIES OF PIILOLA PROSPECTING LICENSE (FINLAND) AND NOVYE PESKI DEPOSIT (KARELIA REPUBLIC)

Scientific speciality 25.00.09 Geochemistry, geochemical methods of prospecting for deposits

Thesis for the degree of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences

Translation from Russian

Thesis adviser:

Doctor of Geological

and Mineralogical Sciences,

Marina V. Charykova

Saint-Petersburg 2021

Table of contents

Introduction....148
Chapter 1. The features of geochemical survey by secondary dispersion haloes....153
1.1 The gold forms study in supergene zone....153
1.2 Geochemical methods based on mobile forms analysis....154
Chapter 2. Geology of Study Areas....157
2.1 Geological characteristics of study areas....159
2.1.1 Geology and metallogeny of Kuhmo Greenstone belt....159
2.1.2 Geological structure and gold mineralization in the Piilola area....164
2.1.3 Geology of Hautovaara Greenstone structure....167
2.1.4 Geology and gold mineralization in Novye Peski area....172
2.2 Surface sediments in Karelia....178
Chapter 3. Characterization of surface sediments in Piilola and Novye Peski areas....182
3.1 Surface sediments sampling....182
3.2 Mineralogical and geochemical characteristics of the loose sediments....183
3.3 Distribution of gold and pathfinder elements in the loose sediments in the Piilola and Novye Peski areas....189
Chapter 4. Sequential extraction method....193
Chapter 5. Forms of elements in surface sediments....203
5.1 Determination of gold and pathfinder elements forms....203
5.2 Distribution of gold and pathfinder elements in different forms in surface sediments....212
Chapter 6. Fulvates and humates of gold and pathfinder elements....230
6.1 Characteristics of humic substances....230
6.2 Determination of gold and pathfinder elements bound to humic and fulvic acids....232
6.3. Modeling the processes of gold and arsenic sorption by the solid humic acid....243
Main results....249
References....250
Appendix No. 1....262
1.1 Mineral and geochemical characteristics of loose sediments....262
1.2 Results of X-raydiffraction analysis....263
Appendix No. 2....270
2.1 Results of chemical analysis of extracts obtained by the sequential extraction method....270
2.2 Results of chemical analysis of humic acid (HA) and fulvic acid (FA) extracts....276
2.3 Results of gold and arsenic analysis in hydrochloric acid solutions....278

Introduction

Relevance of the study

The largest reserves of gold are concentrated in the Precambrian regions, which are geologically alike in the territory of Karelia region. The largest reserves of gold are possessed by South Africa, Canada, Australia, USA, Russia, Uzbekistan. Gold consumption is almost a third ahead of its production and there is a tendency in increasing it consuming, so it becomes necessary to involve in development even small gold deposits, using modern technologies.

Nowadays, the discovery of new gold deposits requires great collective efforts, combination of scientifically based forecasts with industrial production methods. At present, it is difficult to discover a deposit that comes out to the surface, but these difficulties increase manifold in the search for buried mineralization. Scientific forecasting and prospecting for buried deep-seated deposits require constant refinement of methodological issues and new technologies to mobilize the capabilities of modern forecasting and prospecting methods.

Prospecting for gold deposits is difficult due to the low Au clarke in the earth's crust and, especially, when the deposits are covered by loose sediments - they are characterized by very low gold background contents (1.5 mg / t in the upper crust) (Rudnik, et al., 2014)) and its random distribution. Therefore, pathfinder elements as indicators of gold mineralization is widely used in prospecting based on primary and secondary dispersion halos (Korshunova, et al., 2017). As, Cu, Hg, Ag, Se, Sb, Zn, Pb, Te, Bi, Mo are the most often used as indicator elements, which can show a close positive correlation with gold in primary halos and ores. However, as a result of the destruction processes of gold-bearing ores and migration of the elements in supergene environment, the anomalies of these elements in the secondary halos can become displaced aside from the gold anomalies, which is due to different migration forms of elements, landscape conditions and, as a consequence, different mobility and distance of their migration. Therefore, the availability of information on migration forms of gold and pathfinders in the supergene zone is an important condition for increasing the efficiency of geochemical surveys based on secondary dispersion halos.

The purpose of the study is the research of gold and pathfinder elements forms in loose sediments in the territories of the Piilola prospecting license (Eastern Finland) and the Novye Peski deposit (South Karelia).

The following tasks has been set to achieve the study purpose:

1. Mineral and geochemical characteristics of soils and moraine.
2. Modification of the sequence extraction scheme for loose sediments.
3. Identification of the forms of gold and pathfinder elements in loose sediments.

4. Determination of feature of interaction of gold and pathfinder elements with humic and fulvic acids.
5. Determination of feature of gold concentration by solid humic acid.
6. Determination of geochemical migration and concentration features of gold and it's pathfinder elements in loose sediments.

The scientific novelty of the research results

The main forms and patterns of concentration in the horizons of loose sediments of Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Zn, Pb, Bi have been identified for the first time for the Novye Peski and Piilola territories. The data on the interaction of gold and pathfinder elements with various groups of soil humus were obtained for the first time for the study areas.

The practical value of the research

The obtained results of study of the forms of gold and pathfinder elements expand the knowledge about their joint migration and concentration in supergene zone, which can contribute to the improvement of methods of geochemical survey for prospecting for gold deposits.

The conducted studies of the interaction of gold with humic and fulvic acids can contribute to the understanding of the processes of its concentration in carbon-containing rocks, as well as the development of methods of sorption and concentration of gold with humic acid from hydrochloric acid solutions . The results presented in the dissertation can have practical application in the field of ecology, since a number of chemical elements studied in this work are toxicants.

The study objects and research methods

The objects of study were podzol soil and moraine, overlying bedrocks in the territories of the Piilola and the Novye Peski. In the Piilola area, samples were taken from eluvial, illuvial, soil-forming horizons, moraine in an area with anomalous and background gold contents in secondary dispersion halos, data on which were obtained by Mineral Exploration Network (Finland) Ltd. during the field research. At the Novye Peski site, sampling was carried out from the eluvial illuvial and soil-forming horizons overlying bedrocks in the above-ore, circum-ore zones and beyond it, the data on the contours of which were provided by Onego-Zoloto LLC.

The following research methods were used:

- elemental CHN analysis (Leco CHN 628 instrument);
- determining the active acidity (pH) of an aqueous extract according to N.I. Alyamovsky method;

- the sequential extraction method to determine the mobile forms of gold and pathfinder elements;
- pyrophosphate express method by M.M. Kononova and N.V. Belchikova modified by V.V. Ponomareva and T.A. Plotnikova to determine the composition of humus;
- method of I.V. Tyurin modified by V.N. Simakov for humus content determination;
- X-ray difraction analysis (instrument Phaser 02 Bruker);
- X-ray fluorescence analysis to determine the chemical composition of research objects (Olympus Innov-X Alpha analyzer);
- method of mass spectrometry with inductively coupled plasma for the determination of the concentration of gold and pathfinder elements (Elan 6100 DRC Perkin Elmer, Agilent 7700 instruments);
- method of thermodynamic modeling (software package Geochemist's Workbench (GMB 9.0)).

The research was carried out at the Department of Geochemistry of the Institute of Geosciences of St. Petersburg State University, the equipments of the "Geomodel" and "X-ray diffraction research methods" Resource Centers of St. Petersburg State University were used as well. A number of analytical determinations were performed at the Central Analytical Laboratory of Russian Geological Research Institute (VSEGEI).

Personal contribution of the author.

The personal contribution of the author consisted in setting the problem and taking the samples of loose sediments. The experiments on sequential extraction, fulvic and humic acids extraction from samples and determination of Organic Carbon by the method of I.V. Tyurin were carried out personally by the author in the laboratory of the Geochemistry Department of St. Petersburg State University. During these experiments, 189 extracts were obtained and then were transferred to the analytical laboratory of VSEGEI for chemical analysis. Also, the author personally conducted the analysis of samples for total gold content by the LA-ICP-MS method in the Mineral Exploration Network (Finland) Ltd. laboratory and pathfinder elements - by a portable XRF analyzer in the "Geomodel" Resource Center of St. Petersburg State University. The research of gold sorption by a solid humic acid and the processing of the results were carried out by the author; sample preparations were conducted by the author personally for the rest of the studies presented in this work. The proccessing of the data obtained and the interpretation of the results were carried out by the author of this work.

Thesis statements.

1. **In the study areas, mobile forms of gold and pathfinder elements have a significant percentage of the total content in the surface sediments and therefore can be used to characterize the migration patterns of chemical elements in secondary dispersion halos. For gold, the major mobile forms are water-soluble and bound to organic matter, and for pathfinders are bound to Fe-Mn (hydr-)oxides and bound to organic matter.**
2. **Mobile forms of gold and pathfinder elements have different distribution tendencies in the horizons of the surface sediments. When considering the prevailing mobile forms the most informative (i.e., to locate the mineralization zone) for gold is the eluvial horizon, and for pathfinder elements - the illuvial and the horizon developing over the bedrock. When analyzing the mobile forms of pathfinders in surface sediments, one should consider the possibility in their anomalous concentrations offset away from gold.**
3. **In the horizons of the surface sediments, most of the pathfinder elements bound preferably to fulvic acid. On the contrary, gold, silver, bismuth and nickel bound preferably to humic acid. Gold can be very actively sorbed by humic acid in a model hydrochloric acid solution, in which the precious metal recovery degree can exceed 90% of its initial quantity.**

Approbation and publication of research results.

The results of the research were reported at conferences: Russian conference of young scientists "Modern problems of geochemistry" (Irkutsk, 2015), "Deposits of strategic metals: patterns of distribution, sources of matter, conditions and mechanisms of formation" (Moscow, 2015), International scientific conference of students, graduate students and young scientists "Lomonosov - 2016" (Moscow, 2016), International Geochemical Conference Goldschmidt 2016 (Yokohama, Japan, 2016), International Geochemical Conference Goldschmidt 2017 (Paris, France, 2017).

The main conclusions of the dissertation were published in 5 papers, 1 of them in publications included in the list of the Higher Attestation Commission and 4 – indexed in the Web of Science and (or) Scopus.

Length and structure of thesis.

Dissertation length is 133 pages and includes an introduction, six chapters, a conclusion and contains 60 figures, 16 tables, a list of references, consisting of 179 titles, and 2 appendixes.

Acknowledgments.

The author expresses his gratitude to his supervisor, Professor of the Department of Geochemistry, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences M.V. Charykova for guidance and assistance in preparing the dissertation. The author is also grateful to the former employee of the Department of Geochemistry V.V. Semenova, to the employees of the Department of Soil Science and Soil Ecology, Prof. S.N. Chukov and senior teacher A.G. Ryumin, deputy director of the Resource Center "X-ray diffraction research methods" NV Platonova for assistance in this work. The author expresses his gratitude to the directors of the company "Mineral Exploration Network (Finland) Ltd." and to the employee of “Onego-Zoloto” LLC V.M. Tytyk for the opportunity to select geochemical material for the dissertation research and other geological and geochemical data used in this work. In conclusion, I would like to note the role of Associate Professor of the Department of Geochemistry A.V. Sergeev, who assisted in the execution of this work, but, unfortunately, whose untimely death prevented his further participation as a scientific consultant.

Chapter 1. The features of geochemical survey by secondary dispersion haloes

1.1 The gold forms study in supergene zone

The ideas about the high stability of gold and its extremely low solubility as a precious metal turn out to be inappropriate to natural processes. Gold demonstrates high mobility and the ability to dissolve with the formation of removal and concentration zones under a variety of natural medias: exogenous, sedimentogenic, metamorphogenic, tectonogenic, magmatogenic. Golds solvents and transporters (as well as precipitants) can be various chemical elements and compounds, including organogenic ones and the time factor plays a very important role in it, which is usually not taken into account in classical chemistry when determining the solubility of gold and its properties. (Buriak et al., 1998).

The very poor knowledge of the gold geochemistry in the supergene environment is due to the relatively recent appearance of methods with high sensitive and precision parameters of analysis for determination of concentrations of this element in natural objects; therefore, previously, the main study objects were oxidized and primary gold-bearing objects (Roslyakov, 1981).

As a result of an active study of the gold geochemistry in oxidation zones of deposits, which began in the 20th century, its mineral parageneses in oxidized ores were studied and an opinion was expressed about the diversity of gold migration forms in oxidation zones - as suspension, colloid, complex compounds with halogens, sulfates, thiosulfates and organic acids, under the influence of electrochemical reactions and gravitational forces (Roslyakov, 1981).

The research of gold geochemistry in weathering crusts and zones of oxidation of primary ores in a tropical climate has also been actively developed (Razin et al., 1966; Bowell, 1992; Freyssinet, et al., 1997). The distribution of gold and its pathfinder elements in different fraction of loose sediments was investigated depending on the size of it (Delaney, et al., 1993; Lakin, et al., 1974; Makarova, 2008), and some of elements forms were also determined (Makarova, 2008; Popov, et al., 2011; Lintern, 2015; Xiaoling, et al., 2016), including organometallic (Varshal, et al., 1990; Kuimova, et al., 2011; Wang-Wang, et al., 2014). In most publications, researches were carried out only for gold, not in combination with its pathfinders. There is little information on studies in which the distribution of gold and pathfinders forms in the soil profile, including moraine, would be studied simultaneously. As noted by Gray (Gray, et al., 1998), the study of the chemical interaction of gold with dissolved organic matter has been carried out for more than half a century, but the mechanism of this interaction still raises many questions. Various researchers have published results from which it follows that dissolved organic matter dissolves gold (Baker, 1973; Baker, 1978; Boyle, et al., 1975; Varshal, et al., 1984) precipitates it

(Fetzer, 1934; Fetzer, 1946) or forms stable colloids with it (Ong, et al., 1969; Fedoseyeva, et al., 1986).At present, there are many publications describing the results of study of heavy and precious metals distribution in various media, but a common feature of most studies is the use of not natural objects, but model solutions and samples prepared in the laboratory. Despite of the research has been carried out, information on the geochemical barriers that control the supergene concentration of gold, the distance and evolution of its migration forms, depending on the physico-chemical conditions, remains incomplete to this day.

1.2 Geochemical methods based on mobile forms analysis

In the 20th century, due to ascending of prospecting and exploration work carried out at areas covered by surface sediments, it is caused problems associated with the discovery of blind ore bodies and ore deposits covered by a thick cover of loose sediments. In this regard, it became necessary to develop special methods and technologies aimed at solving these problems. These methods include prospecting work based on identifying the mobile forms of elements.

The use of groups of elements and their spatial geochemical zoning was a significant step in increasing the efficiency of geochemical methods. However, the complexity of the relations between the elements as a result of the diversity and multistage nature of the secondary processes creates significant difficulties in solving the problem. The characterization of the set of elements and their distribution can be insufficient to recognize the sequence of geochemical processes and to distinguish dispersion halos associated with it and those are confined to one or another stage of mineralization. One of the indicators of ongoing or completed processes, along with a characteristic of a complex of elements and their quantitative ratios, is the state or form of elements, that is the presence of elements in the composition of different minerals, as well as in the form of ions, sorbed particles, etc. The forms of elements reflect the essence of geochemical event much more deeply than their gross content (Antropova, 1975).

L.V. Antropova in her book (Antropova, 1975) suggests that the groups of forms in halos of one origin will differ from the set of forms in halos of another genesis. Consequently, the characterization of the forms of elements in secondary halos can make us to think about the relations between secondary halos and areas with and without mineralization. At the same time, it can be assumed that different forms will appear at different distances from the ore body and, therefore, their distribution will be characterized by their own zoning (Antropova, 1975). The indicated zoning, as well as the zoning of elements, can be a criteria for assessing the distances from the sampling site to mineralization. The accuracy of such an estimation, considering many forms of elements, allows us to hope for an increase in the distance and depth of detection of deposits. At a large distance from ores in any form, extracted from the gross concentration of an element in the sample, an anomaly corresponding to a certain geochemical process can be noted, while the the gross values of the elements correspond to the sum of geochemical processes

(Antropova, 1975). Another advantage of the mobile forms analysis in loose sediments is the absence of a nugget effect when analyzing for gold and other metals, which is achieved through the use of reagents that are not capable of dissolving microparticles of this metal.

In the 1980s, a group of Russian researchers led by Yu.S. Ryss, established a natural phenomenon – the existence of secondary jet-like dispersion halos of mobile forms of elements over the ore bodies. A distinctive feature of jet-like halos is a strong elongation in the vertical direction (Ryss, 1987), which is due to the specific mechanism of their formation. The gas-bubble convective mechanism of their occurrence has been substantiated experimentally and theoretically (Puticov, et al., 2000). According to this mechanism, in the upper part of the earth's crust, there is a regional upward directed flow of microbubbles of gases (mainly methane, hydrogen, nitrogen). Along the way of movement in the area of objects with an high concentration of heavy metals mobile forms (ore bodies or water-oil contact of oil and gas deposits), these bubbles capture heavy metals and carry them up (in the gas phase or in the liquid - the effect of natural ion flotation), up to the day surface. When this flow interacts with the rocks or sediments, the secondary fixed forms of metal is formed (Alekseev et al., 2002).

Based on the described phenomenon, a number of methods were developed, which their developers called geoelectrochemical (Alekseev, et al., 2005). These methods are aimed at mobile forms analysis in which chemical elements are released from a deep object, migrate over a long distance, and accumulate near the day surface. This migration can take place in the form of simple and complex ions. Near the day surface, these elements continue to exist in mobile forms or pass into a secondary fixed, being sorbed on organic substances, iron-manganese compounds, or clay particles. Each of the geoelectrochemical methods is aimed at the analysis of certain forms of chemical elements (Alekseev, et al., 2008).

- method of organometallic forms analysis (MPF) - determination of elements interacting with fulvic and humic acids of soil;

- thermomagnetic geochemical method (TMGM) - determination of elements that accumulate near the day surface on iron and manganese hydroxides;

- method of diffusion extraction (MDI) of elements sorbed by soil;

- method of partial extraction of metals (CHIM) - extraction of metal ions from samples under the influence of electric current.

Different geoelectrochemical methods are focused on different sampling objects: for MPF – It is the soil layer most enriched in humus (soil horizon A), for TMGM and MDI – horizon of loose sediments enriched with iron and manganese hydroxides (horizon B), in the presence of boreholes - core or sludge, within the water areas – various horizons of bottom sediments (Alekseev, et al., 2002).

Also in the 20th century, but abroad, the development of NAMEG (Nano metal in Earth Gase)method begins. This method is based on the assumption that gas-bubble flows, passing through the mineralized zone of deep-seated deposits, capture trace amounts of components encountered on their way and transfer them to the surface (Xueqiu Wang, 1997).

Another method based on mobile forms analysis is MOMEO (Mobile metals in overburden). The difference and advantage of this method from the sequential extraction method is that, in the latter, the dissolution of metal nanoparticles does not occur (Wang, 1998); therefore, MOMEO uses a two-stage processing of the sample, where at the first stage the forms associated with various components of the absorbing complex of loose sediments are extracted, the second stage is the dissolution of nanoparticles, in particular, gold.

The Mobile metal ions (MMI) method is aimed at determination the concentrations of elements in a mobile form, but in this method, samples of loose sediments are digested with a solution, the composition of which depends on which elements are analyzed (precious, heavy metals, uranium, etc.) (Mann, et al., 1998).

The method of ultrafine fraction analysis (MASF) consists in the selection of the ultrafine fraction (, 10 mmHg) from the samples and extraction of sorbed elements (Sokolov S.V., 2008) with aqua regia. This reagent dissolves not only salts and sorbed forms of elements, but also some minerals: sulfides, native gold, native silver, platinoids, and other minerals in a slight grade. Therefore, the ultrafine fraction analysis method can be considered as a combined method aimed at identifying both superimposed (sorbed forms) and residual (mechanical) secondary halos (Sokolov et al., 2013). Also, at the present time, another method is being developed based on the analysis of a fine fraction – Multi-Element Fine Fraction Analysis (MEFFA), the essence of which is the separation of a fraction of 2 – 35 μm from the sample and analysis of this fraction by the LA-ICP-MS method without the necessity in its dissolution (Patent RU 2651353 C1).

In addition to the methods listed above, there are used some other methods for instance: acetate, hydrochloric acid, enzyme, hydroxylamine, iodide leaching (Gray D.J, 1999). Also, at present, various biogeochemical and hydrogeochemical methods are being developed for prospecting deposits at covered areas (hydrogeochemical method of searching for gold deposits using chemisorption materials, for instance Patent RU 2150723 C1; prospecting by bryolitic dispersion trains using hygrophytes (Makshakov et al., 2010); biogeochemical prospecting based on the selection and analysis of various parts of deciduous and coniferous trees). The methods of sample preparation for the analysis of mobile forms of chemical elements are being improved, in particular, nano fractions in rocks and ores are being investigated in order to increase the efficiency of geochemical methods for prospecting for mineral deposits and solving the problems of extracting low concentrations of chemical elements (Patent RU 2370764 C2; (Olejnikova et al., 2014).

Chapter 2. Geology of Study Areas

In the geotectonic categories of the Fennoscandian Shield, the Karelian region is subdivided into two domains by the time of formation and cratonization of its individual parts - Archean and Svecofenian. The Archean domain consists of the Karelian granite-greenstone region, cratonized in the Late Archean, and the White Sea mobile belt. In the Early Proterozoic, a riftogenic linear structure of northwestern strike was formed on the Karelian craton, which is the southeastern continuation of the largest of the Paleoproterozoic greenstone belts, the Lapland, distinguished on the Fennoscandian Shield. The Svecofennian domain is the result of Archean Karelian craton rifting along the Raahe-Ladoga axis (from Northern Sweden to Ladoga Lake) with a formation of the new ocean crust and subsequent convergent processes with the formation of ophiolite, island-arc and continental marginal complexes and their accretion and collision during the Svecokarelian orogenesis (Ivaschenko, 2011).

Greenstone belts of the Karelian region are characterized by a heterogeneous structure and formation in a time interval of 3.2–2.55 Ga (Kuleshevich, 2006) with numerous of deformations, metamorphic processes, at both Late Archean and Proterozoic (Svecofennian), which complicates their study.

The formation and evolution of the Archean greenstone belts of Karelia are currently considered within the framework of two geodynamic models - plume and plate-tectonic. The first one represents greenstone belts as riftogenic structures that arose on the Early Archean sialic crust, the second one - as the continental and oceanic crust convergence zones. The variety of igneous rocks that compose them is explained by the different melting conditions of the upper mantle and the heterogeneity of the composition of mantle plumes (komatiite and tholeiite series), as well as the interaction of plumes with the material of the ancient continental crust (calc-alkaline series of volcanic rocks, granitoid complexes). The model of plate tectonics, complementing the plumetectonic one, is more suitable for the Late Archean stage. From the point of this model, greenstone belts are considered as island-arc and continental marginal associations formed at the accretion-collisional stage of development over ancient subduction zones. The accretionary-collisional history of the Late Archean greenstone belts is of the greatest interest in formation of gold ore deposits (Kuleshevich, 2006).

Gold mineralization of the Fennoscandian Shield is concentrated mainly in the Archean and Paleoproterozoic greenstone belts and svecophenids. Its formation took place in the Neoarchean (2.8 - 2.5 Ga) and Svecofenian (1.9 - 1.8 Ga) metallogenic epochs (Ivaschenko, 2011).

Regardless of the geological position, the gold deposits and occurrences of Fennoscandia as a whole belong to several genetic types (Table 1), for the first time in a systematic form identified for this region in relation to the gold ore occurrences of Finland.

Table1. Genetic types of gold mineralization at Fennoscandian Shield (Ivaschenko V.I., 2011).

Genetic type	Geological structure	Age, Ga	Deposit name
Orogenic mesothermal (mesozonal)	AR Greenstone belts: Ilomantsi, Hattu, Kuhmo, Suomussalmi, Jalonvaara, Kostomuksha, Sumozero, Hautovaara, Kolmozero	AR 2.7	Valkeasuo, Pampalo, Рямепюро, Hatunoja, Oleninskoye, Rubozero, Hursula, Berendey
	PR Greenstone belts: Lapland, Kuusamo, Peräpohja, Kautokeino, kiruna, Pechenga-Varzuga	PR 1.9-1.85	Pahtavaara, Sattopora, Suurikuosiko, Pahtavare, Maiskoye
	Svecofenian fold belt: Shellefte, Raahe-Haapajarvi, Tampere, Berslagen, North Ladoga Trans Scandinavian magmatic belt	PR 1.87-1.83	Akerberg, Osikonmaki, Laivakangas, Pyakyulya, Alattu, Yanis
		PR 1.8-1.7	Adelfors, Solstad
	Gothian Domain	PR 1.0	Glava, Harnäs, Bleka Eidsvall, Vekselmur
	Precambrian: Dovre, Oppdal, Gautelisfjell, Rombak, Ringwassova	(?)	Sordalshogda, Siberien, Gautelisfjell, Oppdal
Porphyry (Intrusion-related)	AR Greenstone belts: Avneozero-Parandovsky, Jalonvaara-Ilomantsi, Kolmozero Svecofennian fold belt: Gellivare, Skelleft	AR 2.8-2.7	Lobash-1, Jalonvaara, Kaddi-lampi, Zalomaevskoe,Taloveis, Pellapkh
		PR 1,9-1.85	Aitik, Bjerkdal, Kopsa, Jouhineva, Tallberg
VMS (pyrite)	Svecofennian fold belt: Raahe-Ladoga, Shelleftea, Bergslagen, Froderid	1.92-1.87	Outokumpu, Pyhäsalmi,Vihanti, Udden, Renstrom,Falun
Epithermal (+ metamorphism)	AR Greenstone belts: Ojajärvi	AR 2.7	Kylmäkangas (?)
	Svecofennian fold belt: Tampere, Shelleftea	PR 1.9	Kutemajarvi, Boliden, Enasen, Isovesi, Jokisivu Raikonkoski,
Skarn and Au,Cu,Fe-ore	PR Greenstone belts: Lapland, Peräpohja	PR 1.9-1.8	Kuervitikko, Vähäjoki
Peleoplacer	Central Lapland, Tyngydskaya, Yangozerskaya, Nimenga	1.9 – 1.8	Kaarestunturi, Outaraya, Nigalma,Maymjarvi, Yatuliy-1, Nimenga
Placer	North Lapland		Ivalojoki, Lemmenjoki

The dominant type of gold mineralization on the territory of Fennoscandia, as in other Precambrian regions, is the orogenic mesozonal shear-zone hosted. Orogenic gold deposits are located in accreted terranes, controlled by zones of shear dislocations at a deep level. Orogenic type gold deposits are formed in a wide range of epochs (AR - KZ), depths (2 - 20 km) and metamorphic facies (greenschist

- granulite) with transtensive tectonics at the final stages and the predominance of brittle-plastic deformations. They are characterized by poorly expressed lateral and vertical zoning, localization in basic volcanics, intrusive rocks, and metasediments. P-T conditions of mineralization formation - 0.5 - 4.5 Kbar, 220 - 600 ºC.

By the present time, there are no large gold ore provinces have been identified on the territory of Fennoscandia and giants deposits. Over the entire history of mining development, about 500 tons of gold have been mined: in Sweden ~ 400 tons, in Finland ~ 100 tons, in Norway ~ 20 tons, in Russia (Karelia) ~ 150 kg. Gold reserves (with predicted resources in the P_1 category) in Fennoscandia are ~ 1000 - 1500 tons (> 1000 tons - in Sweden, Finland and Norway). (Ivaschenko, 2011).

2.1 Geological characteristics of study areas

2.1.1 Geology and metallogeny of Kuhmo Greenstone belt

The Kuhmo greenstone belt (Figure 1) is the central part of the Archean greenstone complex, 220 km long and up to 10 km wide, located in eastern Finland. The northern and southern parts of this complex are represented by the Suomussalmi and Tipasjärvi greenstone belts, respectively. All these three belts have a similar stratigraphy and rock association; it is also believed that these belts used to be a single geological structure, which was divided as a result of tectonic uplifts (Papunen et al., 1998).

The rocks of the belt are represented by metamorphosed volcanics, the stratigraphic sequence of which is little distinguish in different parts of the belt. The belt is framed by rocks of a granite-gneiss complex, in which relics of metamorphosed Fe-tholeiite basalts have been preserved and transformed into banded migmatized amphibolites (Papunen et al., 1989).

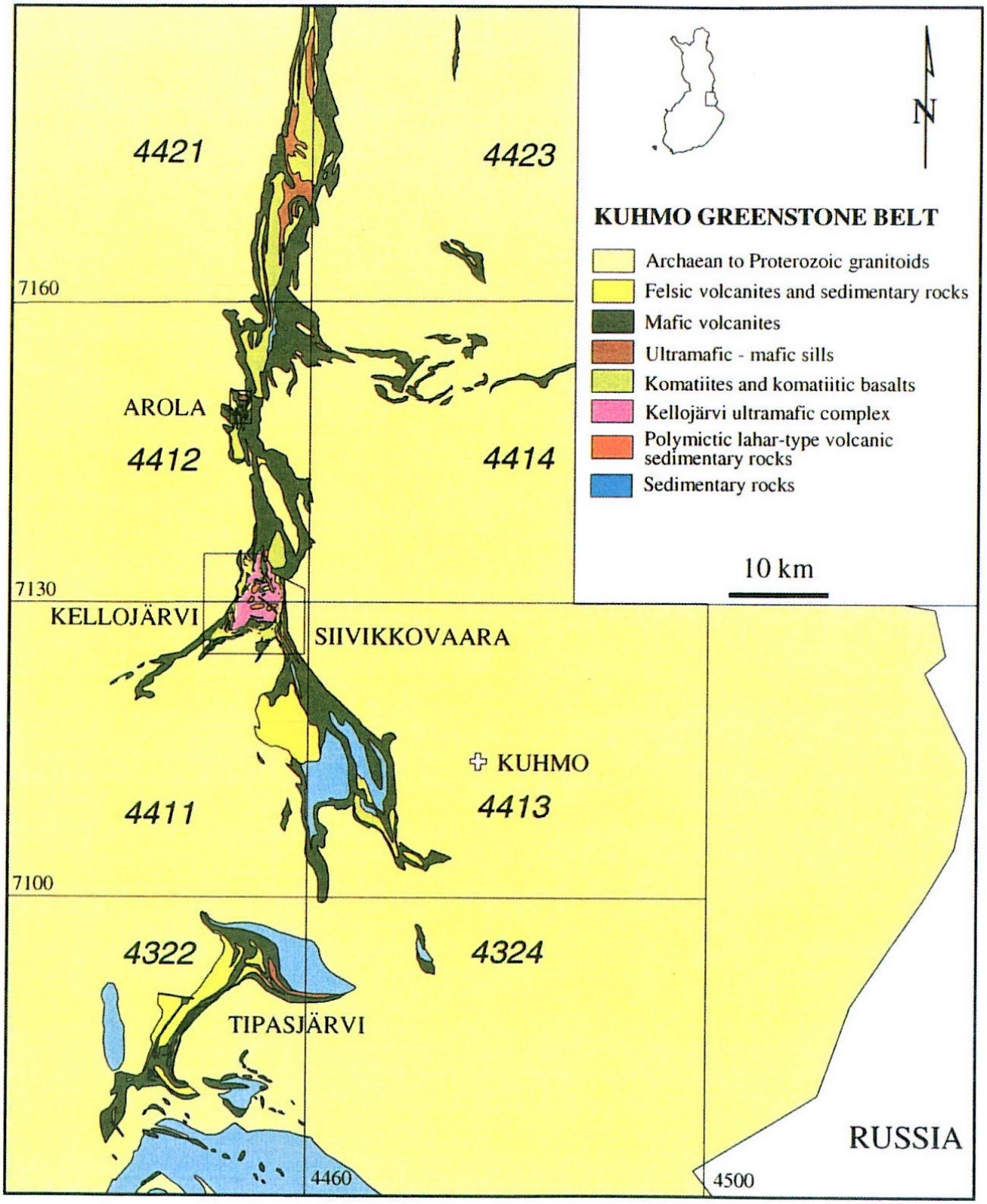


Fig. 1 Geological map of Kuhmo Greenstone belt updated((Luukkonen, 1991) and (Taipale, et al., 1993) by (Papunen, et al., 1998)

Stratigraphy of the Kuhmo Greenstone belt

Based on the analysis of polyphase deformations, Luukkonen (Luukkonen, 1991) suggested that migmatized amphibolites, initially represented by Fe-tholeiitic volcanics, are the oldest Archean stratigraphic unit (3000 - 3100 Ma). They were found in different parts of the granitoid complexes and bear signs of the first phase of deformation (D_{1-2}). Their lower parts were intersected by tonalite-trondhjemite intrusions of felsic and intermediate compositions, and the entire complex was deformed and metamorphosed (granulite / amphibolite phases) during D_2 / M_2 2843 ± 18 Ma ago. According to Martin (Martin, 1987) and Luukkonen (Luukkonen, 1991), some tonalite-trondhjemite intrusions may have formed due to the melting of amphibolites. Zircons of Kelovaar quartzite, dated by the U-Pb method, are 2996 - 3100 Ma, which indicates that the acidic crust existed before TTG magmatism.

The lowermost stratigraphic unit of the Greenstone Complex proper is represented by the Luoma Group. The rocks are mainly pyroclastic volcanics with a composition varying from felsic to mafic. The main deformation phase of the Kuhmo is D_3 and its generation thus took place between the deformation phases D_2 and D_3. As D_2 has been dated to 2843±18 Ma, the Kuhmo Greenstone belt was mainly deposited after this date. The felsic volcanics of the southern part of the belt (Taivaljärvi, Juurikkaniemi, Vuosanka etc.) have yielded zircon ages between 2790 and 2810 Ma. These rocks belong to a calc-alkalic bimodal association and their stratigraphic position as the lowermost unit is well indicated e.g. at the Taivaljärvi area in Tipasjärvi (Papunen et al. 1989). Sulfide-bearing felsic metasedimentary rocks exist as interlayers within this metavolcanics.

In Tipasjärvi area tholeiitic lavas overlie the calc-alkalic felsic-intermediate unit and tholeiites, in turn, predate the komatiitic lavas. The tholeiitic basalts commonly display pillow structures and thin interlayers of Algoma-type BIF. The stratigraphic succession from tholeiitic basalts to ultramafic komatiites has been observed in several areas of the belt (Tipasjärvi, Siivikkovaara, Arola, Kinannaniemi etc.). Komatiitic lavas are common in all parts of the belts, but the thickness of the unit is quite small.

Large masses of serpentinites exist in the Kellojärvi area of the Kuhmo Greenstone belt and also in the northern part of the Suomussalmi Greenstone belt.

In the upper part of the komatiitic flows, interlayering with komatiite basalts (high-magnesian) is observed, above which a basaltic complex is observed. It contains thin interlayers of komatiites, as well as medium (Cr 450-1300 ppm) and high-Cr basalts (Cr 1300-4500 ppm).

Mafic cumulates are represented by sills and interlayers. The Moisiovaara sill associated with tholeiitic basalts was dated at 2790 ± 18 Ma (Luukkonen, 1991). Mafic and ultramafic rocks of the Kellojärvi area are covered by volcanic conglomerates with fragments of different composition (from felsic to mafic calc-alkaline) volcanics (Papunen et al., 1998).

The section of the Late Archean formations of greenstone belts is completed by the group Ontojarvi, composed of substantially metaterrigenous sedimentary rocks - micaceous schists

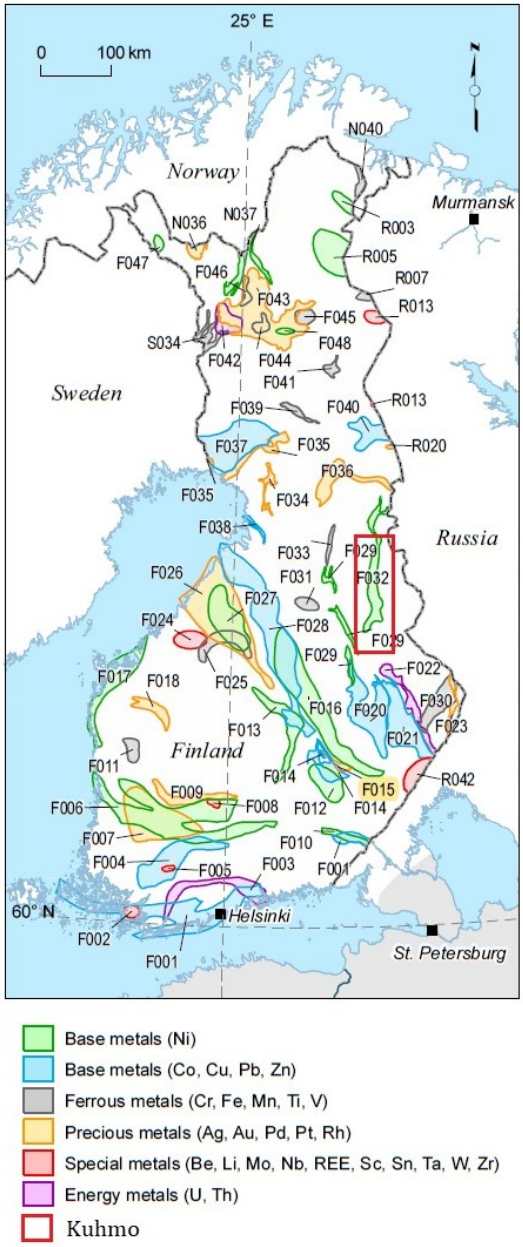
(metaturbidites), quartzite-sandstones, conglomerates, carbonaceous shists, as well as felsic and intermediate volcanics (tuffs, tuffites). The thickness of sedimentary rocks of the Ontojarvi group is up to 500 m (Gorkovets et al., 2009).

The KGB and TTG were intersected by Archaean granitoids in several phases. According to Luukkonen (1991) the early D3 granitoids intruded at 2740-2720 Ma, fine-grained tonalite-granodiorite dikes and late-to post D3 granitoids at 2710-2690 Ma and aplogranitic dikes at 2680 Ma. Early Proterozoic rapakivi-type granite batholiths (Koninvaara granites) intruded at 2450-2400 Ma, at about the same time as the layered mafic complexes of the Koillismaa area were formed (Papunen et al., 1998).

Numerous Proterozoic mafic dikes intersect the Archean complex, intrusion began with boninite dikes (2450 Ma) and continued with tholeiitic and Fe-tholeiite (2200 Ma) and fractionated gabbro-wehrlite dikes (Hanski, 1986). Proterozoic dikes are found in granitoids, but they are also common in the greenstone belt. Pyroxenite cumulates and gabbro-wehrlite dikes are quite extensive, especially in the greenstone belt, and locally they are quite similar in their appearance to pyroxenites of contaminated komatiite magma, despite the fact that they are completely different geochemically. All rocks of the Proterozoic dikes are metamorphosed and intense faults indicate the existence of a main tectonic phase in the Proterozoic. (Papunen et al., 1998).

Kuhmo metallogenic province

The greenstone belts of the Kuhmo metallogenic province (Figure 2) are similar to the greenstone belts of Australia, Brazil, India and southern Africa, which are known for their numerous large deposits of gold and nickel. To the present, neither gold nor nickel has been identified in the Kuhmo metallogenic province. The three main styles of metallic mineralization in the Kuhmo area are 1) komatiite-related Ni(-Cu-PGE), 2) orogenic gold and 3) VMS or epithermal Ag-Zn-Pb (Papunen et al., 1989; Pietikäinen, 2000; Halkoaho et al., 2000; Luukkonen et al., 2002). The domains potential for these deposit types largely overlap (Eilu et al., 2009). Magnetite-quartz and sulphide-quartz banded iron formation also are present within the greenstone belts, but these deposits are so small (1–20 m wide) that no resource estimate is available for them. Gold mineralisation within Kuhmo metallogenic province is the orogenic type. Typical characteristics of the occurrences include the following: the structure is the single most important control for mineralisation, gold is the sole potential commodity, the metal association (elements most commonly enriched) is Au-As-Sb-Te-W, Au/Ag >1, quartz veining is abundant, sulphide contents are at 1–3 vol%, the dominant ore minerals are pyrrhotite, arsenopyrite and pyrite, gold occurs in the native form, and carbonatization and potassic alteration (sericitisation and biotitisation) haloes surround mineralization. The occurrences are closely related to N-, NW and NE-trending fault and shear-zones, and are hosted by practically all supracrustal rock types detected in the greenstone belts:



Base metals (Ni)
Base metals (Co, Cu, Pb, Zn)
Ferrous metals (Cr, Fe, Mn, Ti, V)
Precious metals (Ag, Au, Pd, Pt, Rh)
Special metals (Be, Li, Mo, Nb, REE, Sc, Sn, Ta, W, Zr)
Energy metals (U, Th)
Kuhmo

Fig. 2. Metallogenic map of Finland (Eilu et al., 2012)

komatiitic to basaltic volcanic rocks, quartz-feldspar porphyries and intermediate volcaniclastic to clastic rocks (Eilu, 2007).

The timing of gold mineralization in the area is suggested to be D_3 to D_4 of the local deformation stages, that is, during 2.70 – 2.65 Ga (Luukkonen, 2001).

Among the ore occurrences identified by drilling, only 22 had ore grades of gold (Eilu, 2007). None of the deposits have been exploited. This partly reflects the small volume of exploration effort, but may also suggest that the occurrences are relatively small, although some do have high gold grades and could thus be suitable for small-scale mining (Eilu et al., 2012).

2.1.2 Geological structure and gold mineralization in the Piilola area

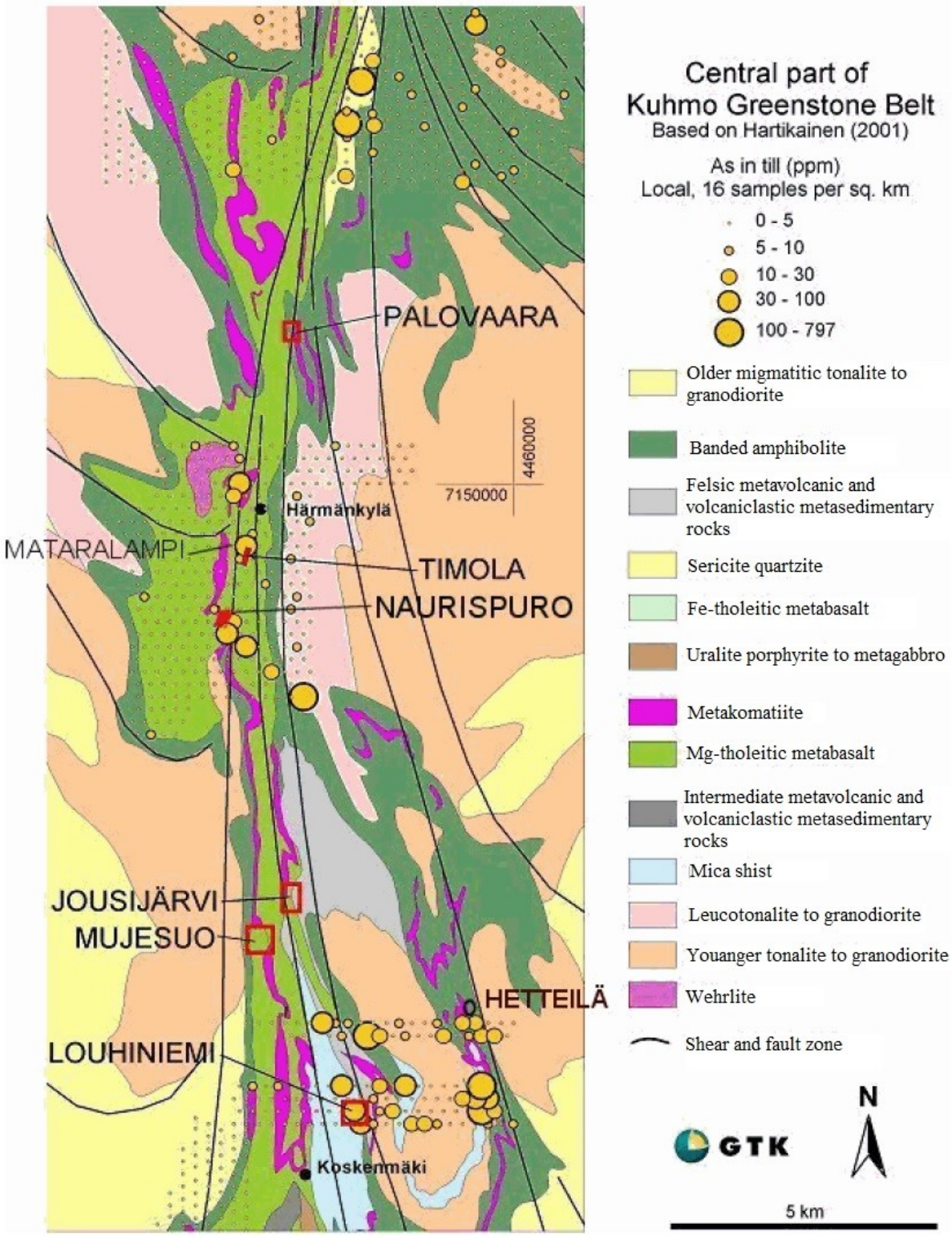


Fig. 3. Geological structure of Piilola area (Tenhola, et al., 2016)

The Piilola prospecting area is located in the central part of the Kuhmo greenstone belt (Figure 3), within this area, there are 9 known gold ore occurrences, the total potential of which is estimated at more than 85 tons (3-5 Moz) (http://kareliangold.com). The research was carried out within the Jousijärvi gold ore occurrence.The geological section of the Jousijärvi ore occurrence is shown in Figure 4. In the profile

of drillholes R327-R370, the following sequence of rock is observed (from west to east) (Novoselov et al., 2011):

1) The mica schists of muscovite-biotite composition are finely flaky, dark gray to black color with distinct schistosity. Dispersed sulfide (mainly pyrrhotite) mineralization is everywhere in the form of thin-layered dissemination. Quartz veins were noted, which sometimes also include pyrrhotite, single greisen veins. Schistosity orientation is approximately 50 ° to the core axis.

2) Quartz-plagioclase rocks of light gray, white color. The texture of the rocks is massive, schistous. Sericitization of rocks is developed through in places; bodies of greisens are presented. The observed thickness is about 30 m.

3) The biotite-quartz-plagioclase gneissic crystalline schist - light gray to gray rocks with distinct schistosity 45 ° to the core axis. Occasionally, dissemination of pink garnet up to 5 mm in size is observed. The thickness is about 25 m.

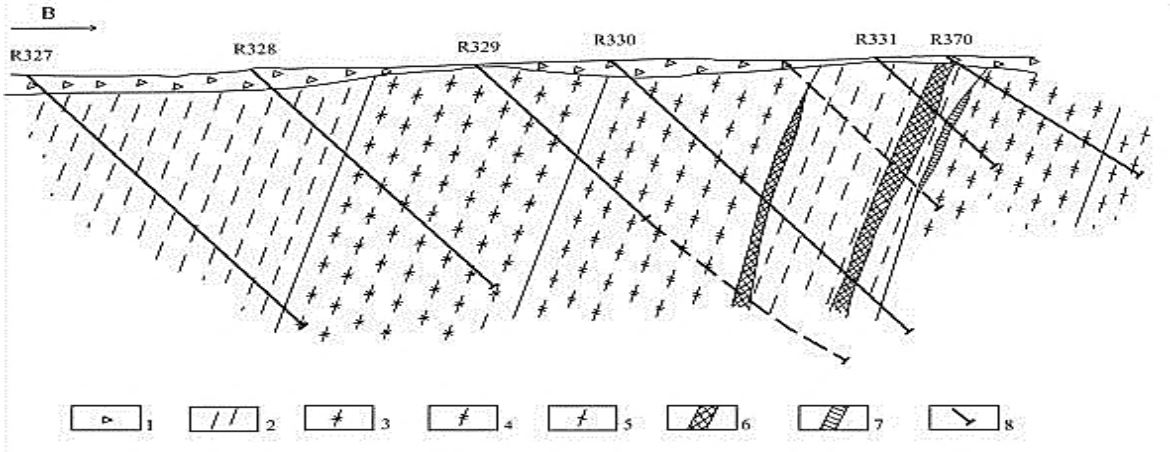


Fig. 4. Geological section of the Jousijärvi ore occurrence (Novoselov et al., 2011) Geological section through the drillholes. R327-331: 1 - glacial sediments, 2 - biotite, muscovite-biotite schist, 3 - quartz-plagioclase rock, 4 - biotite-quartz-plagioclase rock

4) Ore-bearing mica schists of muscovite-biotite composition. Visually similar to mica schist 1. Contains layered pyrrhotite dissemination, sometimes the interlayers of massive pyrrhotite ores with a cement texture. The epidotization and chloritization of rocks is slightly developed. The quartz veins are observed. In the top wall a horizon of massive pyrrhotite ores with a cement texture is noted.

5) Crystalline schists biotite-quartz-plagioclase gneiss-like are light gray rocks. The texture is gneiss-banded, directivity 60 ° to the core axis. Schists are interlayered with pegmatoid rocks.

The drillholes crossed the stratum of basic and intermediate-felsic metavolcanics, transformed into quartz-plagioclase, plagioclase-biotite schists with rare thin quartz veins and zones of tectonic breccias with sulfide cement. The level of metamorphism - upper greenschist - lower amphibolite facies (determined by the presence of rare garnet metacrystals, the predominance of mica associations with biotite, rare interlayers enriched with tremolite and epidote). The predominant orientation of schistosity

is 45 – 50º to the core axis. The analysis of the section indicates the steep strata inclination oriented to the west. The strata inclination is generally monoclinal, without pronounced tectonic dislocations (Novoselov et al., 2011).

Gold content in drillhole R330 within a three-meter interval were 1440 – 3820 ppb. For the ore-hosting schists, the average arsenic content is 293 ppb (34 analysis, samples with 1000 ppb are excluded) with a standard deviation of 185. Two zones of gold-bearing rocks are distinguished: one of them is confined to the footwall of mica schist, the second tends to the top wall of the same pack. The first of them was crossed by drillhole R330 in the interval of 31.05 – 33.6 m, the zone was not traced along the dip and rise. The gold content within the interval reaches 3.82 ppm. The second zone was crossed by drillhole R331 (10.2 – 13.2 m) and traced downward by R330 (49.6 – 51.6 m) (data from the Geological Survey of Finland). In addition, thr drillholes R370 (interval 4.3 – 4.7 m, gold grade 0.994 ppm) and R331 (15.15 – 15.3 m, 0.704 ppm) in the top wall of the member of mica schist encountered thin intervals enriched in gold (Novoselov et al., 2011).

The parts of mica schists with significant gold contents do not macroscopically differ from blank ones. Gold-bearing zones are localized in biotite and two-mica schists with fine disseminated arsenopyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, and less - pyrite. Zones with a high gold content are confined to mica schists and are characterized by, in general, much higher arsenic contents.

The main ore minerals are pyrrhotite, arsenopyrite, and pyrite. Chalcopyrite, pentlandite, sometimes sphalerite and scheelite are usually present in varying amounts. Sulfide mineralization is also found in quartz and quartz-feldspar veins. Arsenopyrite contains impurities of cobalt and nickel. The composition is dominated by high-grade gold, the silver content in gold fluctuates at the level of 13 – 25 wt.%, Copper - 0.150 – 0.32 wt.% (Novoselov et al., 2014). Gold is concentrated in a native form; it was also found to be in free form (Fig. 5a) and in association with bismuth mineralization (native bismuth and maldonite) (Novoselov et al., 2014) (Fig. 5 b).

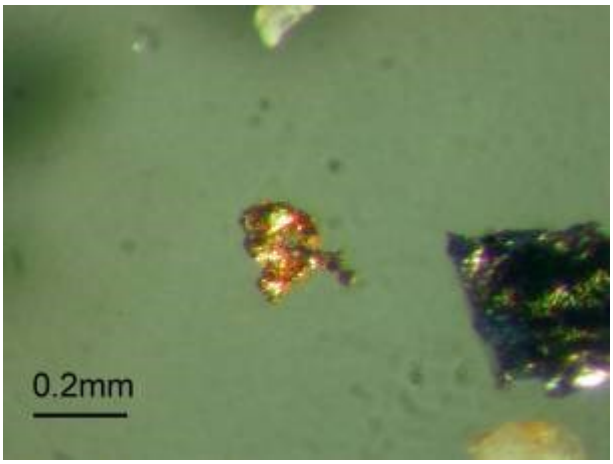


Fig.5a. Free gold

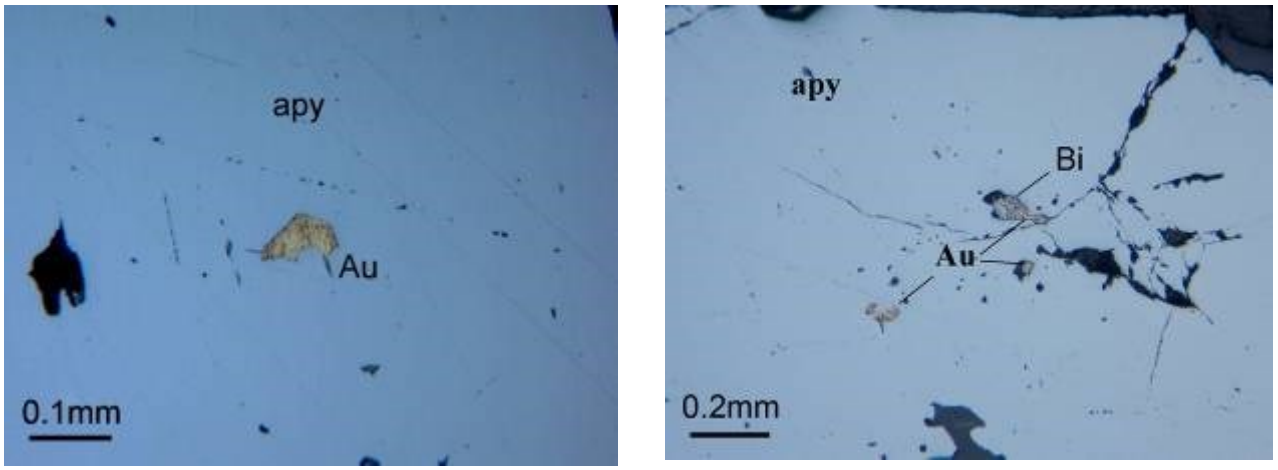


Fig. 5b. Inclusion of gold (Au) and intergrowth of gold (Au) with bismuth (Bi) in arsenopyrite (apy). Reflected light (Novoselov et al., 2011)

At the Jousijärvi ore occurrence, gold-bismuth mineralization is associated with arsenopyrite, which crystallized at a temperature of 450–550 ° C. Gold together with bismuth crystallized in the retrograde phase of metamorphism at temperatures corresponding to the greenschist facies (Novoselov et al., 2014).

It is suggested that Intrusion Related Gold System in combination with orogenic shear-zone hosted exploration model could be applied to the area of study (Kellaway, 2013).

2.1.3 Geology of Hautovaara Greenstone structure

The Hautovaarst greenstone structure is one of the local structures of the Vedlozero-Segozero greenstone belt (Figure 6), which extends in central Karelia for more than 300 km in the submeridional direction with a width of 50-60 km and in the modern erosional section consists of a number of local structures: Hautovaar, Koikarskaya, Semchenskaya, Elmusskaya, Palaselginskaya, Osterskaya, Sovdozerskaya, Kindasovskaya and a number of others (Rybakov, 1992).

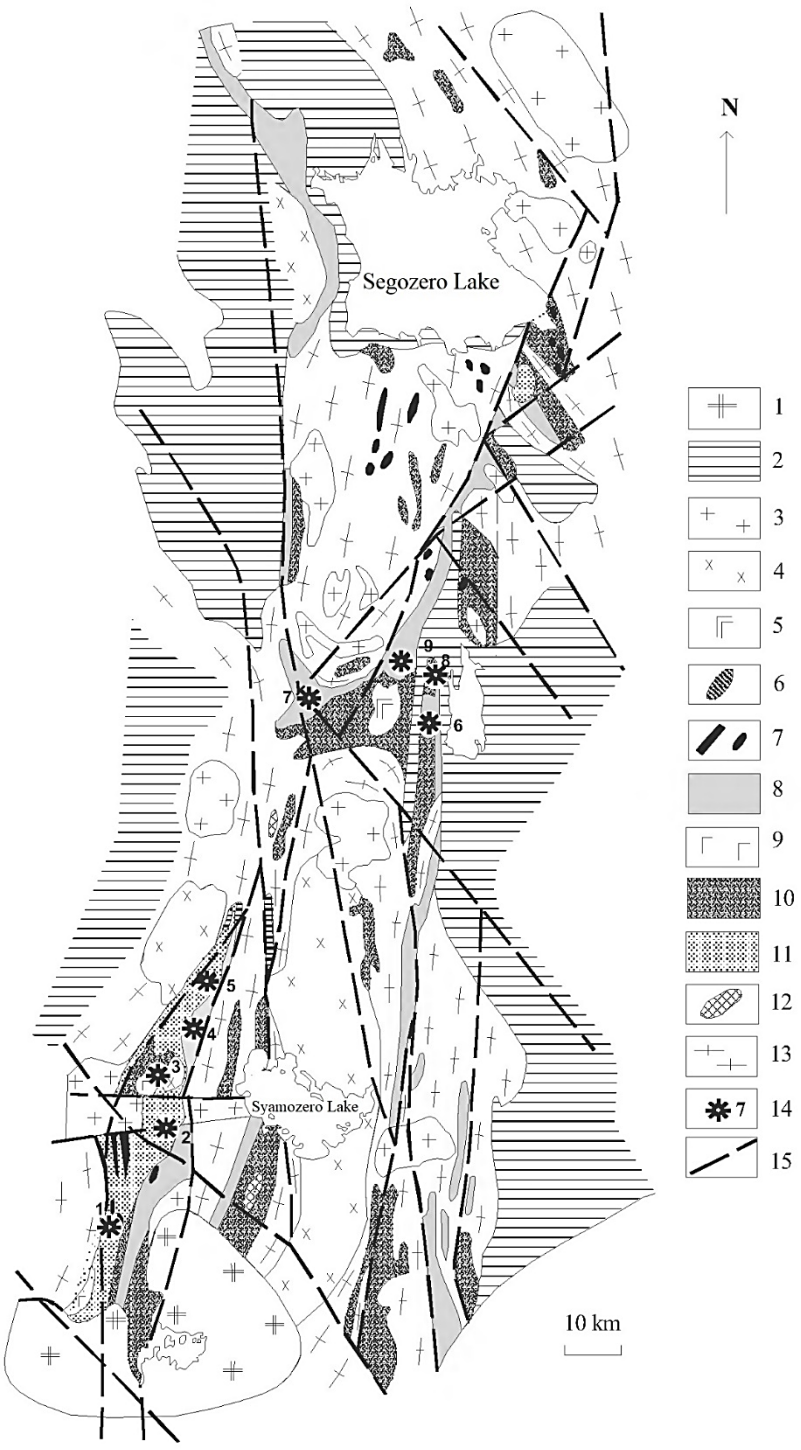


Fig.6. Scheme of the geological structure (Svetov, 2009)
1,2 - Paleoproterozoic formations: 1- rapakivi granites (1.65-1.62 Ga), 2 - supracrustral formations (2.50-2.10 Ga); 3,4 - neoarchean formations: 3-plagiomicrocline granites (2.87-2.85 Ga), 4 - diorites, granodiorites, sanukitoids (2.74 Ga); 5 - gabbrodiorites; 6 - gabbronorites; 7 - basic and ultrabasic rocks; 8-11 - Mesoarchean formations: 8 - andesidacite volcanics, adakites and sediments (2.86-2.85 Ga), 9 - high-Mg gabbro, 10 - komatiite-basaltic association (lavas, tuffs) (3.0 - 2, 95 Ga), 11 - volcanic rocks of the BADR-series, adakites (3.05-2.94 Ga); 12 - amphibolites; 13 - gneiss-granites and migmatite-granites (3.15-2.95 Ga); 14 - paleovolcanic buildings: 1 - Nyalmozerskaya, 2 - Ignoilskaya, 3 - Khautavaarskaya, 4 - Maselgskaya, 5 - Chalkinskaya, 6 - Yanishskaya, 7 - Korbozerskaya, 8 - Elmusskaya, 9 - Semchenskaya (1-5 - Khautavaarskaya structure, 6- 9 - Koikarsko-Semche structure); 15 - faults.

The main feature of this belt is the wide development of komatiite-basalt associations in the interval of 3.05 - 2.95 Ga and andesite and dacite volcanics of two levels - 3.05 - 2.95 and 2.90 - 2.85 Ga. (Svetov, 2004)

Consider in more detail the characteristics of the Hautovaar greenstone structure, within which the Novye Peski deposit is located.

Structure and age of Hautovaara Greenstone belt

The Hautovaaa Greenstone structure with an area of about 1,000 km2 (100x10 km) is extended in the meridional direction and represents the southern limb of the western part of the Vedlozero-Segozero Greenstone belt. The structure is surrounded by granitoids and migmatites over gneisses, which are considered by S.I. Rybakov (Rybakov, 1980) as the lower parts of the Lopian section. In the structural-age scale developed by Yu.V. Miller (Miller, 1973), within the framework of a single tectonic-metamorphic Rebola cycle, two tectonic episodes are distinguished, with which their endogenous processes are associated: folds and related elements, metamorphism and structural-metamorphic parageneses, magmatism. Both age intervals differ in the style of deformations and kinematics, with rough lensing and tectonic mixing characteristic of the first episode, causing the loss of entire formations from the section, and with block-domed movements and structures that dominated during the second tectonic episode. The structural-age scale proposed by Yu.V. Miller later received isotope-chronometric confirmation in the form of isotopic ages of granodiorite massifs associated with the completion of the first (Hautavaara massif, 2850 ± 50 Ma) and the second (Chalka massif; 2745 ± 25 Ma) tectonic episodes (Kozhevnikov, 1999). Endogenous processes, correlating within both events, correspond to two orogenies. If the late orogeny corresponds to the collisional stage of the Karelian craton belts development, synchronized with the time of TTG "internal" massifs intrusion in the belts of Western Karelia and Eastern Finland, then the question of the nature of orogenic processes at the turn of 2.85 Ga (accretionary? collisional?) remains opened (Kozhevnikov, 1999).

The supracrustal section of sedimentary and volcanic rocks, united in the "Hutavaara Series" (Robonen, 1960), consists of five formations, the total thickness of which is estimated at 5.5-6 km. The *Vietukkalampi Formation* is composed of products of early (2995 ± Ma, (Matrenichev et al., 1990) calc-alkaline andesite-dacite volcanism. It occurred in the form of eruptions of the central type in a subaquatic-subaerial environment. Short-term pauses in volcanic activity were accompanied by fumarole- hydrothermal activity and deposition of carbonaceous sulphide shists and sulphide pyrite-pyrrhotite ores. During this time, rocks with a high gold content were formed, later involved in epigenetic structurally controlled ore genesis. In the upper part of the section, there are terrigenous clastic rocks associated with the destruction of a bimodal source. *Louhivaara Formation* represent a thick (500 - 1500 m) sequence of komatiite and overlying tholeiitic basalts covered at the top by terrigenous and

chemogenic-exhalation rocks up to 40 m thick. The textural characteristics of komatiitic and tholeiitic lavas indicate a predominantly submarine environment of eruptions, interrupted by pauses, during which chemogenic-exhalation rocks were deposited, including pyrite-pyrrhotite ores with chalcopyrite. The presence of acidic sandstones and mafic graywackes in alternation at the very top of the section of the formation, along with chemogenic-exhalation rocks, indicates two spatially separated sources - acidic and basic. The *Kalajarvi Formation*, about 600 m thick, is composed of terrigenous rocks in the bottom part, and chemogenic-volcanoterigenic rocks in the upper. At this time, the first signs of medium-acidic volcanism appear, and there is a deposition of horizons of crystalloclastic tuffs and tuffaceous sandstones, carbonaceous, ferruginous-siliceous, siliceous, alumino-siliceous rocks. The coarse-grained arkose sandstones put over the bottom part of unit section. The *Kulunskaya Formation*, both contacts of which are not exposed, is represented by a thick (up to 1200 m) mafic stratum, at the bottom of which a set of terrigenous rocks with a thickness of up to 20 m is distinguished. In the section of that Formation the interrelation among mafic horisons and their detrital products are the same as the upper sediments of the *Vietukkalampi Formation* and mafites of the overlying *Louhivaara Formation*. Development of the *Kulunskaya Formation* took place in shallow conditions without long pauses in volcanism at the end of it and changing to subaerial conditions of eruptions. The *Usmitsanjarvi Formation*, distinguished rather conditionally, is represented by distal and intermediate facies of medium-acid calc-alkaline volcanism, accumulating simultaneously with the products of chemogenic-exhalation sedimentation. The section of the Formation is very similar to that of the upper set of rocks of the *Kalajarvi Formation* (Kozhevnikov, 1999).

Hautavaara-Shotozero metallogenic province

The Hautavaara-Shotozero province is located in the southern part of Central Karelia. This site is entirely located within the Hautavaara Archean Greenstone belt, which includes small outliers of greenstone rocks with TTG terrane in the eastern margin and the Ulyalega massif of rapakivi granites in the southern part. In addition to greenstone rocks, Meso- and Neoarchean peridotites to alkaline granites are widespread at the site. The Mesoarchean (middle Lopii) Hautavaara Greenstone belt has a complex of faults formed as a result of submeredional and transverse faults, as well as the presence of primary structures of Archean volcanoes of the central type. Greenstone rocks range from rhyolite to andesite and from basalt to komatiite. Volcanic rocks are intensively altered by metamorpho-metasomatic sulfidization, silicification, chloritization and carbonatization. The metallogenic area includes two small deposits, one potentially large and seven sites with signs of mineralization (Table 2). Gold ore occurrences are hosted by rocks of different composition, genesis and age. Ore occurrences of other metals are also known in this area (Figure 7) (Korsakova, 2012).

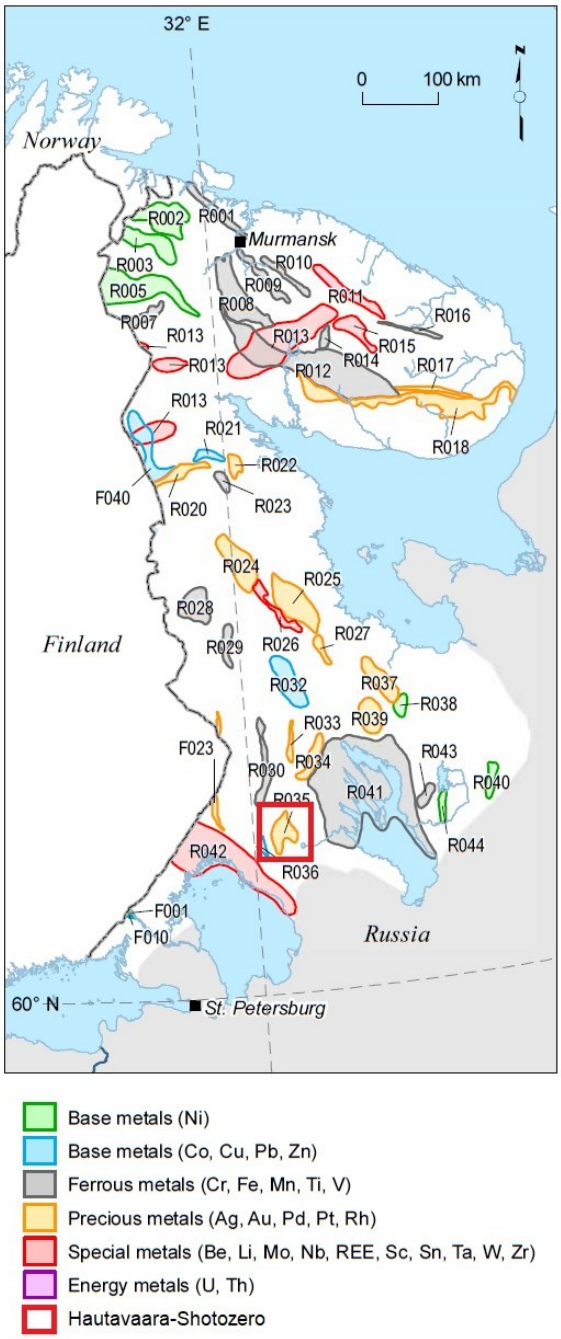


Fig. 7. Metallogenic map of Kerelia-Kola region (Korsakova, 2012)

Table 2. Deposits and ore occurrences of Hautavaara-Sotozero area (created by M.Korsakova (Korsakova, 2012) according to data of V.V. Sivaev, A.F. Goroshko (Sivaev et al., 1988)

Name	Au, ppm	Ni, %	Zn, %	Pb, %	Cu, %	Ta, %	Nb, %	Ore tonage	Genetic type	Main host rocks
Hursula	8							1.25	Orogenic gold	Gabbroid
Njalmozero	3.9							2.56	Epithermal gold	Felsic tuffite
Tzentralnoe	5							0.8	Orogenic gold	Granite
Novye Peski	10							1	Epithermal gold*	Actinolite-chlorite-epidote shist
Hautavaara		0.49	0.7		0.59			0.3	Magmatic	Serpentinite

Continuation of Table 2

Name	Au, ppm	Ni, %	Zn, %	Pb, %	Cu, %	Ta, %	Nb, %	Ore tonage	Genetic type	Main host rocks
Hursulskoe		0.4						1125	Poligenic	Lizardite
Kainooja			2	2.48				0.89	Volcanic exhalative	Felsic volcanic rocks
Detalnoe			14.8	1.2				0.3	Hydrothermal vein	Felsic volcanic rocks
Vershinnoe						0.01		1.25	Granitic pegmatite	Pegmatite
Vein Sluchainaja						0.015	0.015	3.3	Granitic pegmatite	Pegmatite
Muzilampi						0.0066	0.019	153	Granitic pegmatite	Rapakivi

*- classified as Orogenic type now

2.1.4 Geology and gold mineralization in Novye Peski area

The gold-sulfo-arsenide ore occurrence Novye Peski is located in the small Ulyalega greenstone structure of the Hautavaara-Vedlozero area in the southern part of Karelia. The ore occurrence was discovered in 1988 by the Karelian Geological Expedition and in 2007–2013 was explored by Onego-Zoloto LLC, according to the results of which the ore occurrence was attributed to the category of a small deposit with gold reserves in C_1 category of 0.97 t, with an Au grade of 2.7 ppm and C_2 of 4.18 t, Au 2, 9 ppm and proven forecast resources $P_1 + P_2$ of 10.8 tons of gold (Ivashchenko et al., 2018).

Previously, the Novye Peski gold ore occurrence belonged to the type of gold-sulfide-quartz and gold-quartz mineralization in sulfidized metasomatites of crushing zones; a possible connection of mineralization with rapakivi granites was assumed, taking into account its position in the exocontact part of the Ulyalega massif and the development of hornfelsing and skarnification here. Then, as a result of the studies (Kulishevich et al., 2012), Novye Peski began to be attributed to the genetic type of endogenous hydrothermal gold ore in strike-slip zones with hypo-, mesothermal ores (high-temperature association of arsenopyrite, lellingite, and gold was revealed) (Ruchyov et al., 2014).

The basis for this conclusion is the composition of circum-ore metasomatites (amphibole-ilmenite-plagioclase ± biotite ± chlorite ± apatite ± diopside ± garnet), veins (quartz-calcite) and ore mineralization (pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite, arsenopyrite, gold) typical of mesothermal deposits of this type (Dokuchaev et al., 2013). In paper (Ivashchenko et al., 2015), the authors note the complex relations of various ore-controlling factors at Novye Peski and point to the polygenic-polychronous origin of gold-bearing metasomatites with the possible influence of rapakivi granites.

The host rocks are represented by amphibolites over basalts and gabbroids, shists over tuffaceous-sedimentary rocks of intermediate composition of the Shotozero series (AR_2 st). They are intersected by veins of Archean granites and pegmatites attributed to the Virtaoi complex (AR_2 v). The host metabasalts and biotite-amphibole schists over basaltic andesites and their tuffs have North-North-

East and submeridional extending. Amphibolites over gabbro are found in the southwestern part of the area and are identified within the ore zone of the Novye Peski site. The identification of metamorphosed gabbro (gabbro-amphibolite) intrusion was based only on the results of magnetic surveyin due to weak exposure of the deposit area. That intrusion has North-North-East extending and had been under deformations.

The main types of host rocks within deposit are metamorphosed basalts, basaltic andesites and their tuffs, amphibolites over gabbro or gabbro-amphibolites, including garnet and epidote with magnetite and ilmenite. Metasomatic alterations over them are represented by biotitized rocks (biotitites over andesites), epidosites over basalts, and skarnoids over gabbro-amphibolites. Ore mineralization is confined to the North-trending shear zone (shear zone) in metamorphosed and altered gabbroids. The shear zone is distinguished by the presence of deformations, sheeted rocks, superimposed garnet porphyroblasts, and late slight silicification with arsenopyrite mineralization. Thus, Au-S-As mineralization occurs mainly in garnet amphibolites over gabbro (gabbro-amphibolite) and skarnoids, it is accompanied by slight silicification. With an inconsistent thickness of individual ore layers, the average thickness of the ore zone is about 10 m and up to 200 m length. The amphibolites, including zones with arsenopyrite mineralization, are cut by pegmatite veins. At a distance from the Novye Peski site to the southwest and northeast of it, there are pyrite ore occurrences – Ulyalegskoye and C-12 (Figure 8).

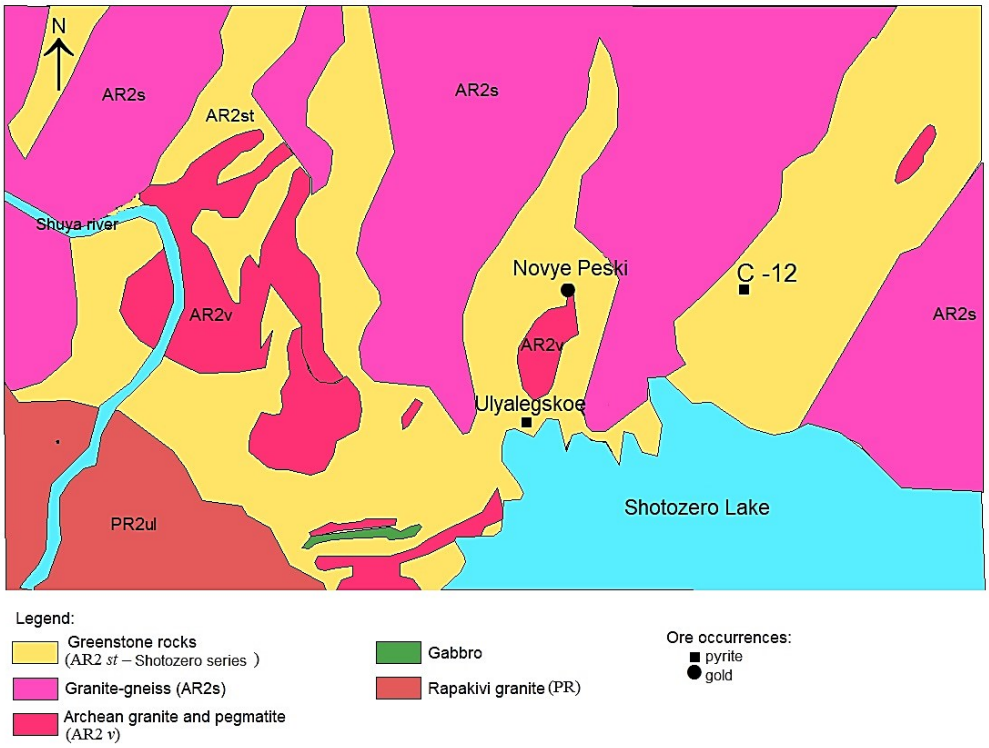


Fig. 8. Geology of Novye Peski area (Kulishevich et al., 2014)

In the geological sections of these objects, there are sericite and carbonaceous shists developing over the volcanogenic-sedimentary rocks and tremolite shists over the komatiite-basalts. Metamorphic

transformations of rocks of the Ulyalega structure in the area of the Shotozero lake and at the Ulyalegskoye pyrite occurrence, as noted by S. I. Rybakov, reached the amphibolite facies (Rybakov, 1980). The typical pillow textures of volcanics or gabbro structures in gabbro-amphibolites sometimes retain in metamorphosed basites of the Novye Peski area. Gabbroids and partially basalts are usually transformed into spotty or banded hornblende, garnet or epidote amphibolites (Kulishevich et al., 2014).

Archean rocks are cut through by the Ulyalega massif of rapakivian granites of Riphean age (~ 1.5 Ga) on the western shore of the Shotozero lake (Sivaev, et al., 1988), located at a distance of ~ 2-3 km from the Novye Peski area.

Arsenopyrite mineralization, which visually distinguishes the ore zone, is confined to garnet amphibolites. On local zones in amphibolites, layer-by-layer-cutting silicification (thin lenses, veinlets) develops; disseminated arsenopyrite and sulfide mineralization is usually confined to it.

The silica content in the altered rocks may increase insignificantly. The amount of sulfides in the rocks is low, they are nonregular and wider distributed than arsenopyrite. Au-S-As ores are heterogeneous, medium-grained, disseminated-banded, veinlet or pockety-disseminated. The amount of sulfoarsenides and sulfides reaches 20 – 25%. The ore zone is distinguished by anomalous concentrations of As, Au and slightly increased W content. The mineral association of disseminated-vein gold-sulfoarsenide ores includes arsenopyrite (5 – 25%), lellingite (1 – 3%), pyrite (5 – 10%), pyrrhotite (1 – 3%), chalcopyrite (up to 1 – 3%), sphalerite (up to 1%), glaucodot (0.5%), galena (less than 0.3%), scheelite, gold, sporadic bismuth and maldonite Au2Bi inclusions (Kulishevich et al., 2014), a complete list of ore minerals is presented in Table 3.

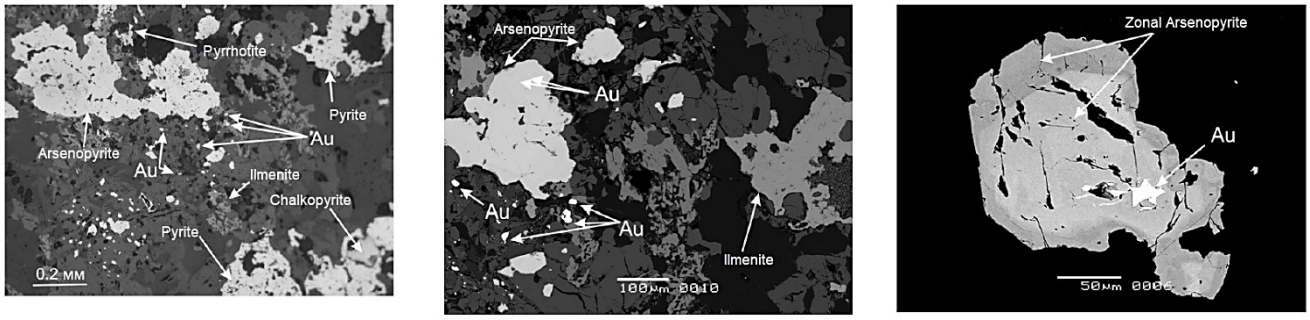
Table 3. Ore minerals of Novye Peski gold deposit according to V.I Ivaschenko & V.P. Frolov (Ivaschenko et al., 2015)

Main	Minor	Rare	Minerals of precious metals
Arsenopyrite Lellingite Pyrite	Pyrrhotite Chalcopyrite Sphalerite Galena Ilmenite Magnetite Glaucodot Pharmacosiderite	Native bismuth Bismutin Zavaritskit Scheelite Wolframite Headleyite Mozgovait Chalcozin Gersdorfite Cobaltin Co-pentlandite Barite Ba-pharmacosiderite	Native gold Electrum $Au_{0.7–0.3}Ag_{0.3–0.7}$ Maldonite Jonassonite Native bismuth withAu 12%

The fact of the presence of minerals such as wolframite, zavaritskite, bismuthine, Au-containing native bismuth, etc. has an important genetic value. Wolframite, scheelite, F-apatite are typical

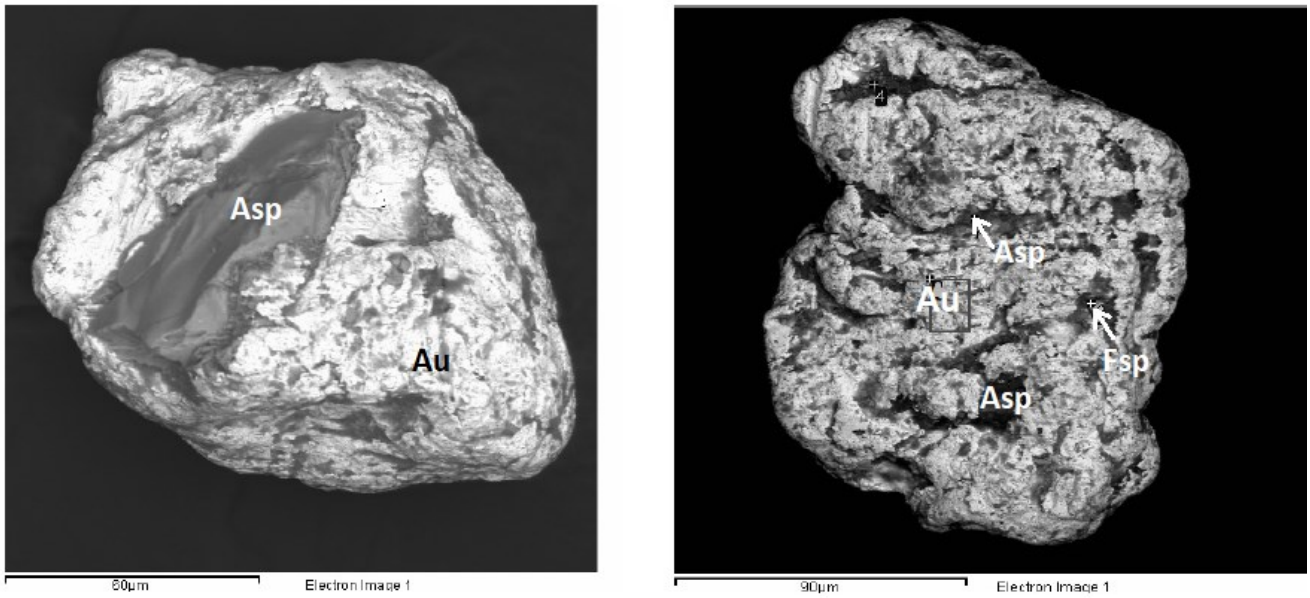
granitophilic minerals which are typomorphic for the Ulyalega rapakivi exposed in about 2 km from the Novye Peski deposit. (Ivashchenko, et al., 2015). V.I. Ivashchenko and P.V. Frolov note in their paper (Ivashchenko, et al., 2015) that the formation of minerals at the Novye Peski deposit: native bismuth, maldonite , hedleyite, zavaritskite, pharmacosiderite - could not take place before the introduction of rapakivi granites, since the deposit is located in the zone of temperature influence of the Ulyalega rapakivi massif, where the temperature reached 400 - 500 ^{0}C and the area of temperature stability of the mentioned minerals is much lower than 400 ^{0}C. The presence of maldonite and gold-bearing native bismuth (up to 12% Au) may indicate the ore process initiated by rapakivi, which corresponds to the LBCM (Liquid Bismuth Collector Model) model. Mineralogical mark of rapakivi granites participation in the final stages of the Novye Peski deposit formation are probably zavaritskite - BiOF and pharmacosiderite, indicating the fluoride and potassium specificity of the latest hydrothermal-metasomatic alteration at the deposit.

At the deposit, there are three main types of gold (Figures 9 - 10): 1) inclusions (first microns) in arsenopyrite; 2) segregations (10 – 25 μm) confined to cataclase cracks in arsenopyrite; 3) small and large (> 100 μm) segregations in the silicate matrix of the rock. The gold is a high-grade (84.3 – 89.5% Au); in large segregations it contains a Cu up to 1.1 wt. %. Coarse gold grains have a higher grade (Dokuchaev et al., 2013).



а б в

Fig. 9 Fine dissemination of gold in arsenopyrite and free gold in silicate phases (Dokuchaev et al., 2013). a - image in reflected light; b - detail of the image (a), the image in backward-reflected electrons; c - gold segregations in the intergranular space of zonal arsenopyrite crystals, image in backward-reflected electrons



а б

Fig. 10. Finely dispersed gold in sulfides (Kevlich et al., 2016).
a - inclusion of arsenopyrite (Asp) in gold (Au); b - gold (Au) with inclusions of arsenopyrite (Asp) and feldspars (Fsp)

The early gold-lellingite-arsenopyrite association at the stage of sulfur input is replaced by gold-arsenopyrite-pyrite, then arsenopyrite is generally cut by later pyrite veins. The contents of elements in ore zones and circum-ore metasomatites vary (ppm): Co 60.1 – 243.5; Ni 2.3 – 9.0; Cu 83 – 451; Zn 33.3 – 171.5; Sb 1.26 – 6.8; W 1 – 79; Pb up to 17; Bi 0.3 – 3.0; Ag 0.07 – 0.14. A direct correlation between Au and As is established: it has been traced in a number of drillholes that intersect the ore zones. However, this coincidence is not always traced, since gold is a much lower-temperature mineral than arsenopyrite (Kulishevich et al., 2014).

The content and distribution of gold in arsenopyrite ores is extremely uneven: from 0.1 to 20 – 56.4 ppm (Kulishevich et al., 2014). Higher concentrations of gold tend to uneven-grained and segregated sites of ores. Finely dispersed, "individual" and "film" gold-1 (1st generation) is occurred at the border of two minerals - arsenopyrite and lellingite or in arsenopyrite. Sometimes it is in intergrowth with finely dispersed bismuth, maldonite, or galena. It is known that maldonite $AuBi_2$ is formed at T <373 ^{0}C; probably that this temperature can be considered to the initial one during the formation of gold-1 and bismuth. Gold-2 (2nd generation) occurs in larger individual grains 10 – 40 µm in size, sometimes in well-cut crystals. Joint intergrowths of gold and zircon in arsenopyrite were also observed. Gold-2 usually tends to the sites of ores where the greatest alteration of lellingite is. Gold-1 and 2nd are of high-rate, it contains up to 3.44 – 12% Ag, on average ~ 7% Ag (Kulishevich et al., 2014).

The isochronous age of 2583 ± 16 Ma, obtained from the results of isotope studies, is proposed by V.I. Ivaschenko and coauthors (Ivaschenko et al,. 2018) to be considered as the age of the gold ore process.

The gold ore occurrences considered in this work have different degrees of study, and in the process of studying these objects, some geological and mineralogical data can be supplemented and changed. By this time, the Novye Peski deposit is being studied more detail, however, according to the data available today, the following features common to both objects can be distinguished:

- location within Archean greenstone belts;

- ore-controlling factors are shear zones with the probable influence of granite intrusions;

- high-rate gold, which is in free form and as intergrowths and inclusions in other minerals;

- small scale of mineralization;

- the surface sediments in the studied areas are represented by moraine and soils developing on it.

Both gold ore occurrences have similar mineral mineralization, however, the Jousijärvi ore occurrence is less studied and, probably, presented list of ore minerals is incomplete.

A distinctive feature for both objects is the host rocks - two-mica schists at the Jousijärvi ore occurrence and amphibolites at Novye Peski.

The ore occurrences under consideration have more in common than differences, which makes it possible to use the areas to study the forms and distriburion of gold and pathfinder elements in surface sediments.

2.2 Surface sediments in Karelia

Scandinavian glacier cover, the central part of which was located in the region of the Scandinavian mountains, covered the territory of Finland and the northwestern part of the Russian Plain several times during the Quaternary period, but how many times the glacier covered these areas is unknown. Since the territories were located close to the center of glaciation, each glacier eroded with a higher degree the part of the previous deposits of interglacial and glacial deposits. Therefore in most cases sediments, accumulated during the last ice age (Valdai) overlay Precambrian rocks, except for some isolated traces of the Moscow and Dnieper glaciations in northern Finland (Lapland) (Lunkka, et al., 2004).

The basal moraine both on the territory of Finland and the Republic of Karelia has a continuous sheetlike deposit and covers even the highest points of the area, only occasionally broken by rocks outcrops. The thickness of the moraine is heterogeneous and ranges from several centimeters at hills to tens of meters at depressions of the bedrock relief. Based on the content of the silty fraction, the moraine of Karelia can be subdivided into 1) sandy, 2) sandy loam, and 3) loamy. The sandy moraine mainly composes the northern and western regions of the Karelia Republic, sandy loam - the southern and eastern regions. Analyzing the distribution patterns of various types of moraine, G.S. Biske (Biske, 1959) notes in his work that the lithology of the bedrocks has a dominance on the mechanical and mineralogical composition of moraines, determining its main features; minor details and deviations from this dependence can be attributed to the influence of secondary processes in which the moraine was deposited. These observations, according to the author, indicate an insignificant transfer of moraine clastic material during the last glaciation in Karelia (Biske, 1959).

The territory of studied areas is covered by loose sediments. In the Piilola area, surface sediments are represented by moraine and podzols developing on it. At the Novye Peski ore occurrence, loose sediments are also represented by the same soils type and moraine, but the moraine in this area is rather thin and weathered and by its features is hardly distinguishable from the parent horizon C, therefore, futrther in the text, the horizon overlying direct-to bedrock in this area will be be designated as horizon C.

As noted above, podzol soils are widespread in both study areas. In the classification of soils in Russia (2004), these soils referred to class of al-fe-humus. The soils of that class are characterized by illuvial accumulation of aluminum-iron-humus compounds, which form a specific chemogenic Al-Fe-humus horizon Bhf of brown or ocher-brown colour (Shishov et al., 2004). Podzols are formed in the humid landscapes of the North Europe (in the subzones of the middle and southern taiga) under coniferous and small-leaved-coniferous forests with moss cover and flooding regime, on carbonate-free moraine and fluvioglacial deposits. The podzol profiles were formed hundreds of years ago as a result of biogeochemical circulation of substances in taiga ecosystems, acid hydrolysis of soil minerals, loessivage,

eluvial-gley process with a deficit of calcium ions and nitrogen compounds in forest litter. An important role in the differentiation of podzol soils profiles is played by the downward(and lateral) soil products migration in water under very acidic conditions (Yashin et al., 2015). Podzols are diagnosed by the combination of the litter-peat, podzolic, and al-fe-humus horizons and by the eluvial-illuvial differentiation of silicate and non-silicate forms of sesquioxides correlated with morphological structure (Shishov et al., 2004).

Podzols have profile: **O - E - B_{hf} - C** (Shishov et al., 2004). In podzols, a humus-accumulative horizon is not formed (Yashin et al., 2015). The **A_2** index, corresponding to the podzolic horizon, can be found in a number of works, for instance: A.V. Baranovskaya and E.M. Perevozchikova (Baranovskaya et al., 1958), V.F. Valkov et al. (Valkov et al., 2004), S.P. Grippa (Grippa, 2006). In the book of I.M. Yashin and A.D. Kashanskiy (Yashin, et al., 2015), the **A_2** index is not used because the symbol "**A**" means the accumulation of substances, authors use the EL, E indexes to mark the podzolic horizon due to eluvial processes in it. In this paper, the E index will be used as well, to mark the podzolic horizon in accordance with the Russian Soil Classification 2004 (Shishov, et al., 2004).

The indexes for the genetic horizons of podzol soil (Shishov, et al., 2004; Yashin, et al., 2015):

O - forest litter; sometimes peat, thickness from 2 to 10 cm. It can be differentiated into three subhorizons: peaty, peaty-humus and humus.

E - eluvial (podzolic) horizon: often whitish with grayish and fawn tints; platy, leafy or mealy (only SiO_2 remains with strong acid hydrolysis of soil minerals); in weak-podzolic soils, this EL_1 horizon is represented in the form of separate distinct whitish spots, in medium and highly podzolic soils **EL_2**, **EL_3** - continuous, 10 – 20 cm thick and more.

B_{hf} - illuvial-iron-humus (al-fe-humus) horizon - is colored in brown, ocher or brown tones, often has a somewhat heavier granulometric composition compared to the podzolic horizon, due to the illuvial accumulation of silicate and non-silicate forms of iron and aluminum. A clear profile eluvial-illuvial redistribution of sesquioxides occurs while the desilication of the profile and its enrichment with sesquioxides in comparison with the parent rock. The illuvial horizon is the densest in the profile, the thickness varies greatly from 25 to 85 cm.

C – parent rock – carbonate-free loams, on the border with the B/C horizon, slightly altered by soil processes.

The thickness of the soil profile varies from 1.5 to 2.5 m. From a 10% aqueous solution of HCL, there is no boiling throughout the profile (Yashin et al., 2015).

The main subunits in the type of podzols are distinguished depending on the characteristics of the organic and al-fe-humus horizons, spottings, contact albication and clay illuviation related to the lithological heterogeneity of the substrate, gley processes and mechanical disturbances in the upper part of the profile (Shishov et al., 2004).

The following subunits of podzols are distinguished (Shishov et al., 2004):

1. Coarse humus (O_{ao} – E – B_{hf} – C). They are characterized by the presence of coarse humus material in the lower part of the litter-peat horizon.

2. Humus (O_h – B_{hf} – C). They are characterized by the presence of dark humus in the lower part of the litter-peat horizon.

3. Illuvial-iron (O – E – B_f – C). They are characterized by a light coloration of the illuvial horizon containing no more than 2% humus. The humus content in the podzolic horizon is about 0.5 – 1%. The content of oxalate-soluble forms of iron and aluminum oxides is less than 1%. The content of the silt fraction in the soils is low; its redistribution usually has an eluvial-illuvial character within soil profile.

4. Illuvial-humus (O – E – B_h – (B_f) – C). They are characterized by a dark color of the illuvial horizon, which usually contains 5-6%, sometimes up to 10% of humus. The content of oxalate-soluble forms of iron is higher than in typical forms and amounts to 2 – 5%. The distribution of iron and aluminum oxides is in all fractions of profile and does not always correlate with the distribution of the silt fraction, which most often has an equidistribution or accumulative distribution.

5. Ochery (O – E – B_{hfan} – C). They are characterized by a high content of SiO_2 and R_2O_3 amorphous forms in all horizons, especially in the al-fe-humus. Tis soil are predominantly distributed in the zone of weak ash falls, but they can also form on eluvo-diluvium of mafic igneous rocks containing volcanic glass.

6. Pseudofiber (O – E – $B_{hf\,ff}$ – C).

7. Spotted (O – E – B_{hfy} – C). They are characterized by the presence of deep (up to 50 – 70 cm) narrow spottings filled with albic material from the podzolic horizon.

8. Lithobarrier (O – E – B_{hf} - D_e - D).

9. Clay-illuviated (O – E – B_{hf} – D_t – D).

10. Contact-albic (O – E – B_{hf} – E – D). Soils of this subtype are diagnosed by the presence of albication in the lower part of thin alluvium sediment at the contact with the clay-loam substrate.

11. Gleyic (O – E – B_{hf} – B_{hfg} - C_g). Typical for stratified sandy deposits, most widespread in Western Siberia and in the north of the Russian Plain.

12. Turbated $[O + E + B_{hf}]_{tr}$ – B_{hf} – C.

Since the territory of Karelia was recently freed from the glacier cover and is composed of weakly weathered rocks enriched with primary minerals, and, possibly, due to its relief and light fraction size of soils, favorable for surface runoff and rapid filtration of precipitation, the podzolic process, which is intensively proceeding in landscape of coniferous forests with a moss cover, has not developed yet in the soil to a great depth (Baranovskaya et al., 1958).

The podzols of southern Karelia, developed on the watersheds, are characterized by a weak developing of the humus-illuvial process and the washing out of soluble forms of organic matter from the

upper soil horizons and their accumulation in the lower horizons. In the soils of the northern regions of Karelia, developing on similar rocks, under the same positions, the humus-illuvial process is developed in a greater grade (Baranovskaya et al., 1958).

Chapter 3. Characterization of surface sediments in Piilola and Novye Peski areas

3.1 Surface sediments sampling

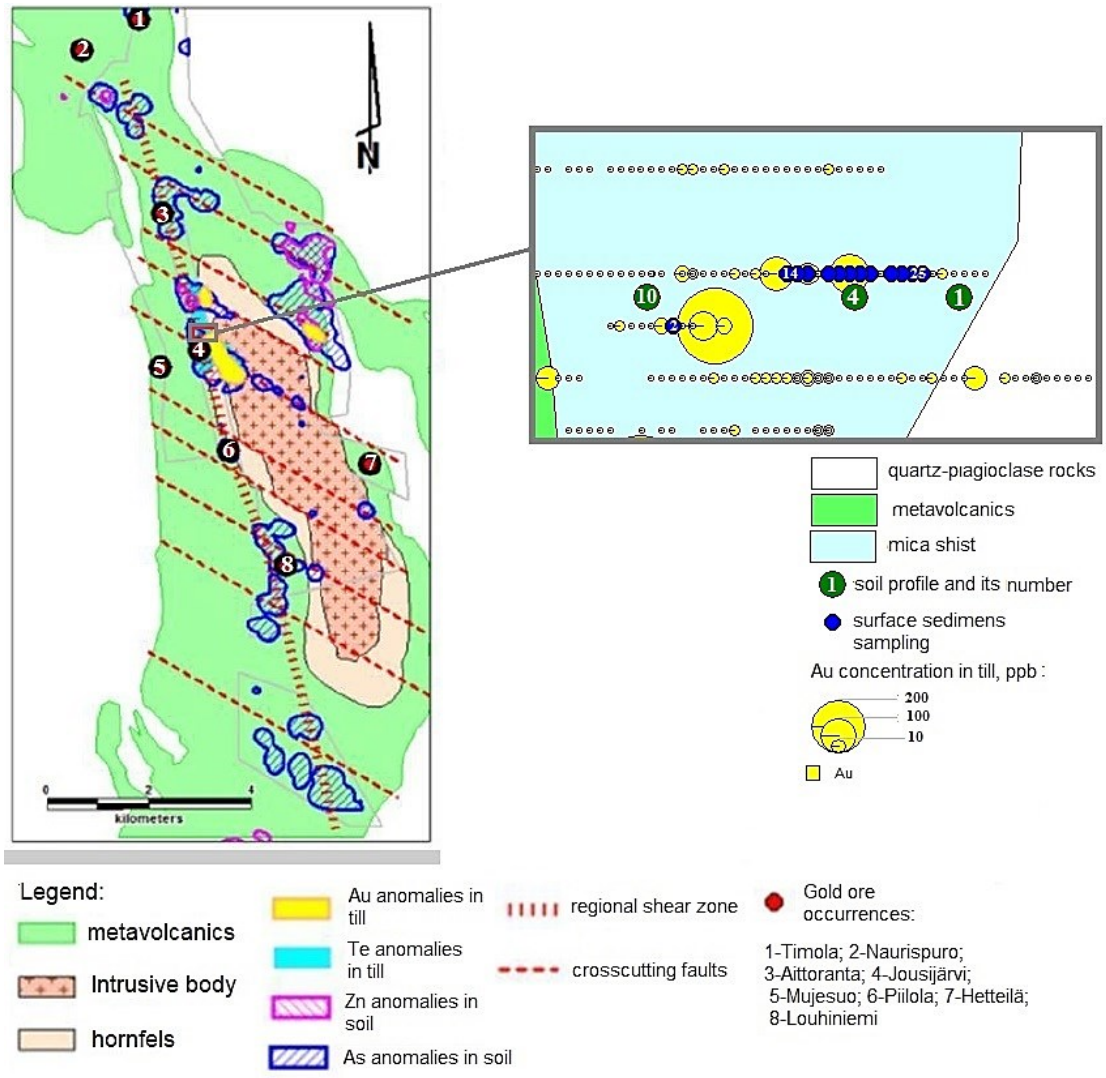


Fig. 11. Geology and surface sediment sampling map of Piilola area (Kellaway, 2013).

Samples of surface sediment in Piilola were collected within the Jousijärvi gold ore occurrence area from soil horizons E (sampling depth 0.05 - 0.3 m), B (sampling depth 0.3 - 0.5 m), C (sampling depth 0.8 - 1.0 m) (Figure 11). Samples of line profile were taken from horizons E and B across the trend of the supposed mineralization (profile length 120 m, distance between sampling points - 10 m). The line profile was over one of the Till profiles from Mineral Exploration Network (Finland). Till was sampled from depths of 2–3 m; moraine samples were transferred to the author of this work for further research. Also, in the area of Jousijärvi ore occurrence, soil horizons E, B, C were sampled from vertical soil profile for a model experiment (profiles No.1, No.4, No.10, Figure 11). The material for research from Piilola area is represented by 48 samples of loose sediments.

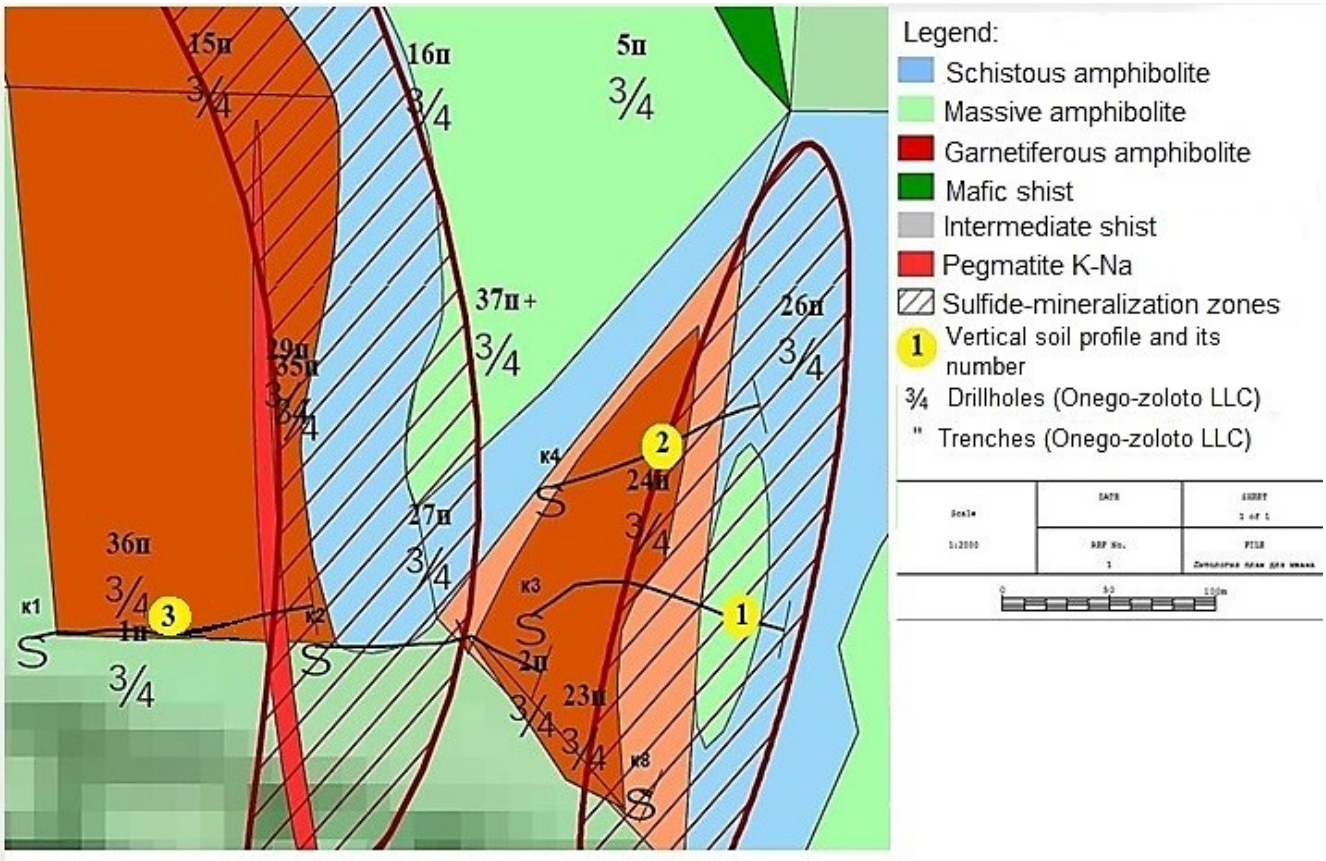


Fig. 12. Geology and soil sampling map of Novye Peski area (compiled by V.M. Tytyk).

At the Novye Peski gold deposit, sampling of soil horizons E (podzolic, sampling depth 0.1 - 0.15 m), B (illuvial, sampling depth 0.3 - 0.4 m) and C (parent rock, depth 0.1 m above the bedrock) from three vertical soil profiles was carried out above the ore zone (soil profile No. 1) and circum-ore zones (soil profile No. 2), as well as outside those zones (soil profile No. 3) (Figure 12). The material for research collected at Novye Peski is presented by 9 soil samples.

3.2 Mineralogical and geochemical characteristics of the loose sediments

The soil fraction size less than 1000 μm was used in all experiments, except for CHN analysis, where – 250 μm fraction was needed. Transferred to author moraine samples had a fraction – 60 μm.

Determination of mineral phases in the samples of the loose sediments was carried out by X-ray diffraction analysis on a Phaser 02 automatic powder diffractometer (Bruker) at the resource center of St. Petersburg State University (Table 4).

Analysis parameters:

Voltage - 30 kV

Current - 15 mA

Anode - Co (while soil samples analysis), Cu (while moraine analysis)

Filters: β, Fe-β.

Sample preparation for analysis was carried out according to the standard sample preparation procedure. The analysis results are presented in Appendix No. 1, Section 1.2.

To determine the contents of clay minerals, feldspar and quartz in the samples, a full-profile analysis by the Rietveld method was used (Table 4). This assay is a non-standard quantitative phase analysis and requires a structural model for each analyte. The idea of the method is to use the scattering intensity at each point of the complete diffraction profile of the diffractogram when fitting the calculated profile to the experimental one by varying the profile structural parameters of the diffractogram model.

The determination of organic carbon (C_{org}) amount of in the horizons of the loose sediments was carried out using a CHN 628 instrument (Leco), which makes it possible to determine the contents of carbon, hydrogen, and nitrogen in organic samples, with detection limits of 0.02, 0.1, and 0.04 mg, respectively. The determination accuracy ranges from 0.5% for nitrogen and carbon and from 1% for hydrogen. The weight of the sample for analysis depends on the expected amount of carbon; podzol soil and moraine are characterized by low concentrations of analyte, so the sample weight was 0.44 - 0.55 g. The essence of the CHN analysis is the oxidation of the sample in a furnace at 850 ^{0}C in oxygen atmosphere. As a result of rapid combustion, carbon, hydrogen, and nitrogen of the sample are oxidized to CO_2, H_2O and NO_x, and then they are passed in an oxygen flow through a second furnace for subsequent oxidation at a temperature of 750 °C and removal of particles. An aliquot of the homogenized gas is then taken for analysis for hydrogen and carbon. Nitrogen is analyzed separately after it has been reduced to N_2 and water and carbon dioxide removed. The results of the carbon determinations are presented in Table 4, the results for hydrogen and nitrogen are presented in Appendix No. 1, Section 1.1 and are not presented in the main text of the work, since the values of these elements in most samples are close to the detection limits and can have a high uncertainty.

Determination of soil humus content and its fractions. The fractions of soil humus are humic acid (HA), fulvic acid and unsoluble residua. For HA and FA extractions use alcali, sodium pyrophosphate, mineral acids.

All substances soluble in alkaline solutions and precipitated from them by acid are called the humic acid; the non-precipitating part of organic substances remaining in the acidic filtrate is conventionally referred to a fulvic acid. The extraction of humus acids was carried out by the pyrophosphate express method of Kononova and Belchikova (Kononova, et al., 1961) modified by V.V. Ponomareva and T.A. Plotnikova. The method of I.V. Tyurin modified by V.N. Simakova was used to determine the amount of HA carbon (C_{HA}) and FA (C_{FA}) and total humus content (Novitsky et al., 2009).

Measurement of active acidity (pH). Active acidity is understood as the concentration of free hydrogen ions in the soil solution, that is, in the liquid phase of the soil. The active acidity of the soil solution is mainly caused by the soluble organic acids formed in the soil during the decay of organic

matter. Further, carbon dioxide can exert an acidifying effect on the soil solution to a very small extent. In addition, some mineral salts of Al and Fe can be a factor of active acidity in the soil (Garkusha, 1963).

The determination of the active acidity of the soil solution was carried out according to the method of NI Alyamovsky. This method allows you to determine the reaction in the range of pH from 4 to 8. In the soil solution and various soil extracts, we most often observe the following pH values (Garkusha, 1963):

pH = 8 - alkaline soil

pH = 7 - neutral soil

pH = 6 - slightly acidic soil

pH = 5 - acidic soil

pH = 4 - highly acidic soil

pH = 3 - the soil is very acidic

The active acidity (pH) was measured in the water extracts of the loose sediment samples on a portable pH meter HANNA-Checker (Table 4).

The particle size-fraction analysis was carried out by the method of laser diffraction for a fraction of less than 1 mm at the Resource Center of St. Petersburg State University "Innovative technologies of composite nanomaterials" on a Mastersizer 3000 device. To measure the particles size, the suspension of soil samples was pretreated with ultrasound. During the analysis ultrasound was also used, however, the obtained results were unsatisfactory due to the peculiarities of the study material, a large scatter of particle sizes and the specificity of the measurement method; therefore, the results of this study are not presented in this work.

The soils of the study regions are acidic, only in a few samples the pH was slightly acidic or neutral (Table 4). The accumulation of organic matter, which is one of the components of the soil absorbing complex, occurs in the illuvial horizon, and its content in the soils of the Piilola area is slightly higher than in the soils of the Novye Peski; in both areas humus has a predominantly fulvate composition. The distribution of clay minerals in the profile of the loose sediments is different: in the Piilola area, their highest content is in the illuvial horizon and moraine, and in the Novye Peski area, the clay minerals content is ascending from the upper to the bottom of soil profile.

Table 4. Mineralogical and geochemical characteristics of surface sediments: a - Piilola; b - Novye Peski.

a)

Horizon	pH	C_{org}, mass.% (CHN-analysis)	Humus content, mass.%	C_{HA}, mass.%	C_{FA}, mass.%	Clay minerals, mass.%	Major mineral phases
E	5.6 – 6.9	0.55 – 1.05 mean – 0.81	0.52 – 1.55 mean – 1.09	0.24 – 0.36 mean – 0.30	0.02 – 0.66 mean – 0.33	5.8	quartz, plagioclase, amphibole, montmorillonite, talc
B_h	5.1 – 5.6	1.08 – 3.34 mean – 1.89	2.07 – 10.36 mean – 5.56	0.15 – 1.25 mean – 0.63	1.05 – 5.50 mean – 2.58	9.2	quartz, plagioclase, muscovite, hydromuscovite, chlorite, amphibole, kaolinite
C	5.2 – 5.7	0.14 – 0.77 mean – 0.55	0.30 – 1.77 mean – 1.22	0.17 – 0.25 mean – 0.20	0.01 – 1.43 mean – 0.51	7.5	quartz, plagioclase, microcline, muscovite, chlorite, amphibole, pyrophyllite, dolomite, sepiolite
M	5.5 – 7.0	0.14 – 3.30 mean – 1.30	0.34 – 5.52 mean – 2.38	0.10 – 0.66 mean – 0.29	0.10 – 2.54 mean – 1.09	13.1 – 16.6 mean – 14.8	quartz, microcline, chlorite, albite, amphibole, muscovite, talc, kaolinite

b)

Horizon	pH	C_{org}, mass.% (CHN-analysis)	Humus content, mass.%	C_{HA}, mass.%	C_{FA}, mass.%	Clay minerals, mass.%	Major mineral phases
E	4.9 – 5.4	0.45 – 0.66 mean – 0.57	0.76 – 2.55 mean – 1.39	0.15 – 0.41 mean – 0.27	0.25 – 1.07 mean – 0.54	4	quartz, microcline, albite, hornblende, muscovite, calcite, dolomite
B_f	5.7 – 6.0	1.00 – 1.44 mean – 1.15	1.44 – 2.38 mean – 1.99	0.16 – 0.25 mean – 0.19	0.67 – 1.13 mean – 0.96	7	quartz, albite, microcline, hornblende, biotite, chlorite
C	5.2 – 6.4	0.09 – 0.54 mean – 0.28	0.17 – 0.93 mean – 0.45	0.10 – 0.15 mean – 0.11	1.0 – 0.39 mean – 0.15	12	quartz, albite, hornblende, muscovite, microcline, talc, chlorite

As noted earlier, there are development of podzolic soils in the areas under consideration. The main subunit in the unit of podzols are distinguished depending on the characteristics of the horizons. According to the National Atlas of Soils of the Russian Federation (Collective of Authors, 2011), the Novye Peski area is characterized by podzols belonging to the illuvial-iron (illuvial-low-humus) subtype. Illuvial-iron podzols have the following profile: O - E - B_f - C, these soils are characterized by a low, not exceeding 2%, humus content in the illuvial horizon and 0.5 – 1.0% in the eluvial; the humus composition is fulvate (Shishov et al., 2004). The values of humus content in the soils of the Novye Peski area presented in the table are quite close to the characteristics of iron-illuvial podzols, therefore, they can be attributed to this subunit.

The podzols in the Piilola area do not quite meet the characteristics of the iron-illuvial podzols due to the higher humus content in the illuvial horizon. The content of 5 - 6% of humus in the illuvial horizon is typical for the illuvial-humus podzols (Shishov, et al., 2004), however, on the electronic portal of the unified state register of soil resources of Russia (2020), the value of the humus content is 3%. The illuvial-humus podzols have a profile: O - E - B_h - (B_f) - C (Shishov et al., 2004). Since in the soils of the Piilola area, values below 3% were established only in one profile, but, in general, the mean content of organic matter in the B_h horizon exceeds 3%, the podzols of this area can be attributed to the illuvial-humus subtype. D.L. Mokma and coauthors (Mokma et al., 2004), based on the results of studies of podzols developed in the eastern part of Finland, classified the soil as Haplic Podzols (FAO1990) - which in the Russian classification corresponds to illuvial-humus podzols, iron-illuvial and illuvial-humus podzols without separation, podzols with a second albic horizon (contact-gley), dry peaty and ocher podzols. Of the listed subunits, only the first two correspond to the characteristics of the soils developed in the Piilola area; therefore, it can be said with greater confidence that the soils of this territory belong to the subunit of illuvial-humus podzols. Thus, the soils studied in this work belong to the postlithogenic trunk, the Al-Fe-humus division, the podzol unit, the iron-illuvial and humus illuvial subunits (Figure 13).

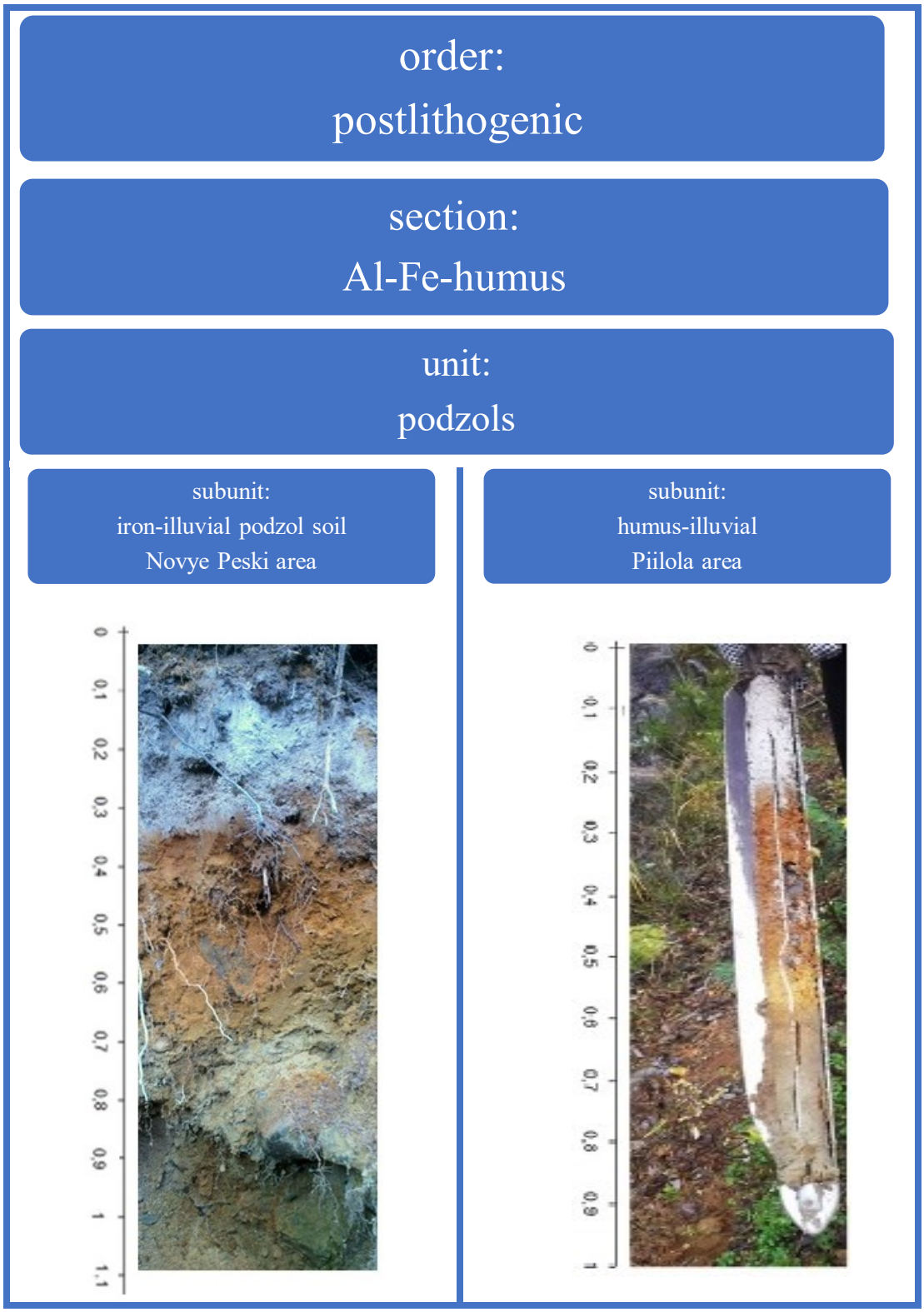


Fig.13. Classification of soils in Piilola and Novye Peski areas.

3.3 Distribution of gold and pathfinder elements in the loose sediments in the Piilola and Novye Peski areas

In the horizons of the loose sediments, in addition to gold, the following elements were analyzed: As, Cu, Ni, Se, Te, Ag, Bi, Zn, Pb, Mo. The choice of those elements is based on data of Jousijärvi and Novye Peski mineralization, as well as on the data about the chemical elements most often associated with gold mineralization on the Baltic Shield (Carlos, 2002; Lukonin, 2008; Eilu, 2012). The established background gold concentration in the bottom horizon of the loose sediment at the Novye Peski is 3.0 ppb (1st order anomaly - 3.8 ppb, according to Onego-Zoloto LLC, the number of analyzes is 119), at the Piilola - ppb (anomaly of the 1st order - ppb, number of analyzes 1902 (Cheremazova, 2012)). Below are the results of the analysis of the gross concentrations of chemical elements in the studied samples of the loose cover, obtained by the X-ray fluorescence (XRF) method, are presented (Table 5). The analysis was done on a portable X-ray fluorescence analyzers Omega Express OSD 2000 and Delta 50 (Olympus). Since XRF has high detection limits, results are shown for only a small number of elements. Data on gold concentrations in the samples were obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation sampling (LA-ICP-MS) on Agilent 7700x and New Wave Research 266 instruments (Mineral Exploration Network laboratory).

Table 5. Distribution of Au, As, Cu, Ni, Zn, Pb in soil profiles: a - Novye Peski area; b - Piilola

a)

Profile No.	Horizon	Au, ppb	As, ppm	Cu, ppm	Ni, ppm	Zn, ppm	Pb, ppm
1 (over the mineralization zone)	E	3.7	<2	<10	<17	<5	13
	B_f	6.5	16	<10	<17	20	16
	C	9.1	84	23	<17	<5	14
2 (over the circum-ore zone)	E	6.7	<2	<10	<17	10	10
	B_f	2.3	<2	<10	<17	23	15
	C	4.7	<2	20	<17	22	14
3 (away from mineralization zone)	E	1.7	<2	<10	<17	11	13
	B_f	3.0	<2	<10	<17	26	15
	C	3.9	<2	<10	<17	17	12

Continuation of Table 5

b)

Profile No.	Horizon	Au, ppb	As, ppm	Cu, ppm	Ni, ppm	Zn, ppm	Pb, ppm
1	E	2.6	<4	<10	<20	9	15
	B_h	2.9	12	23	<20	50	12
	C	2.5	8	<10	<20	24	8
	M	2.0	15	25	56	45	18
4	E	3.5	<4	<10	<20	7	8
	B_h	7.5	58	<10	<20	52	12
	C	6.9	50	21	<20	38	<5
	M	10.0	24	<10	20	22	6
10	E	0.9	22	<10	30	7	10
	B_h	2.6	324	<10	66	45	<5
	C	3.2	190	22	143	41	<5
	M	5.6	108	13	279	88	16

Gold concentrations exceeding the values of the 1st order anomaly, were detected in profiles No. 1, 2 in the Novye Peski area, which corresponds to the zone of ore mineralization and No. 4 in the Piilola area. The increase in gold concentration occurs mainly from top to bottom in vertical soil profile, except for No. 1 in the Piilola area and No. 2 in the Novye Peski. Arsenic and copper in the Novye Peski area, like gold, accumulate in the lower horizon, and their concentration is below the detection limits outside the mineralization zone. In the Piilola area, copper also accumulates mainly in the lower horizons, arsenic in the B_h horizon and moraine. Pb and Zn in both areas have the highest concentrations in the illuvial horizon, except for profile No. 10.

Below are the results of the analysis of samples taken in the Piilola area along the profile intersecting the vertical profile No. 4, for which high gold content was detected (Table 6, the sampling scheme is shown in Figure 11). In this case, horizon C was not sampled, since it was found that the elements are accumulated mainly in the illuvial horizon and moraine, but samples of the podzolic horizon were taken as the one closest to the surface.

Table 6. Concentrations of Au, As, Cu, Ni, Zn, Pb in loose sediments samples taken in the profile across the anomaly.

Element	Horizon	Concentration												
Au, ppb	E	3.4	4.1	3.0	3.6	4.2	6.8	2.8	5.8	4.8	3.4	4.1	3.7	3.0
	B_h	6.8	8.9	18.9	13.9	13.0	16.3	9.1	6.9	7.3	4.1	5.0	4.3	4.8
	M	10.0	20.0	7.0	9.3	11.4	5.7	15.7	8.4	9.8	6.0	4.8	6.9	5.2
As, ppm	E	7	3	3	5	4	<2	3	3	4	4	3	3	3
	B_h	58	20	32	19	26	56	41	29	21	11	4	10	23
	M	108	15	13	9	45	13	24	30	51	30	11	22	15
Cu, ppm	E	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	B_h	21	<5	12	21	7	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	19
	M	13	5	9	13	11	31	5	10	18	11	7	17	25
Ni, ppm	E	25	<20	<20	<20	20	27	<20	<20	<20	<20	<20	20	<20
	B_h	167	<20	<20	20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	25	<20
	M	279	20	43	24	52	62	20	40	23	75	20	64	56
Zn, ppm	E	16	10	11	18	11	9	10	12	9	9	7	7	10
	B_h	51	85	52	37	67	73	50	51	51	52	43	64	58
	M	88	36	35	35	43	43	22	40	44	45	34	41	45
Pb, ppm	E	17	18	16	17	11	16	15	17	14	11	10	10	11
	B_h	15	20	23	13	15	17	16	12	14	16	16	12	16
	M	16	10	11	10	15	12	6	14	14	16	29	18	18

Using the data in Table 6, graphs of the distribution of gold, arsenic and copper in the E, Bh horizons and the moraine were built (Figure 14). It can be noted that not at all sampling points it is possible to identify a similarity in concentrations changes along the profile. This may be partly due to the different mobility of elements in the supergene zone, their forms of migration and media properties in which they are.

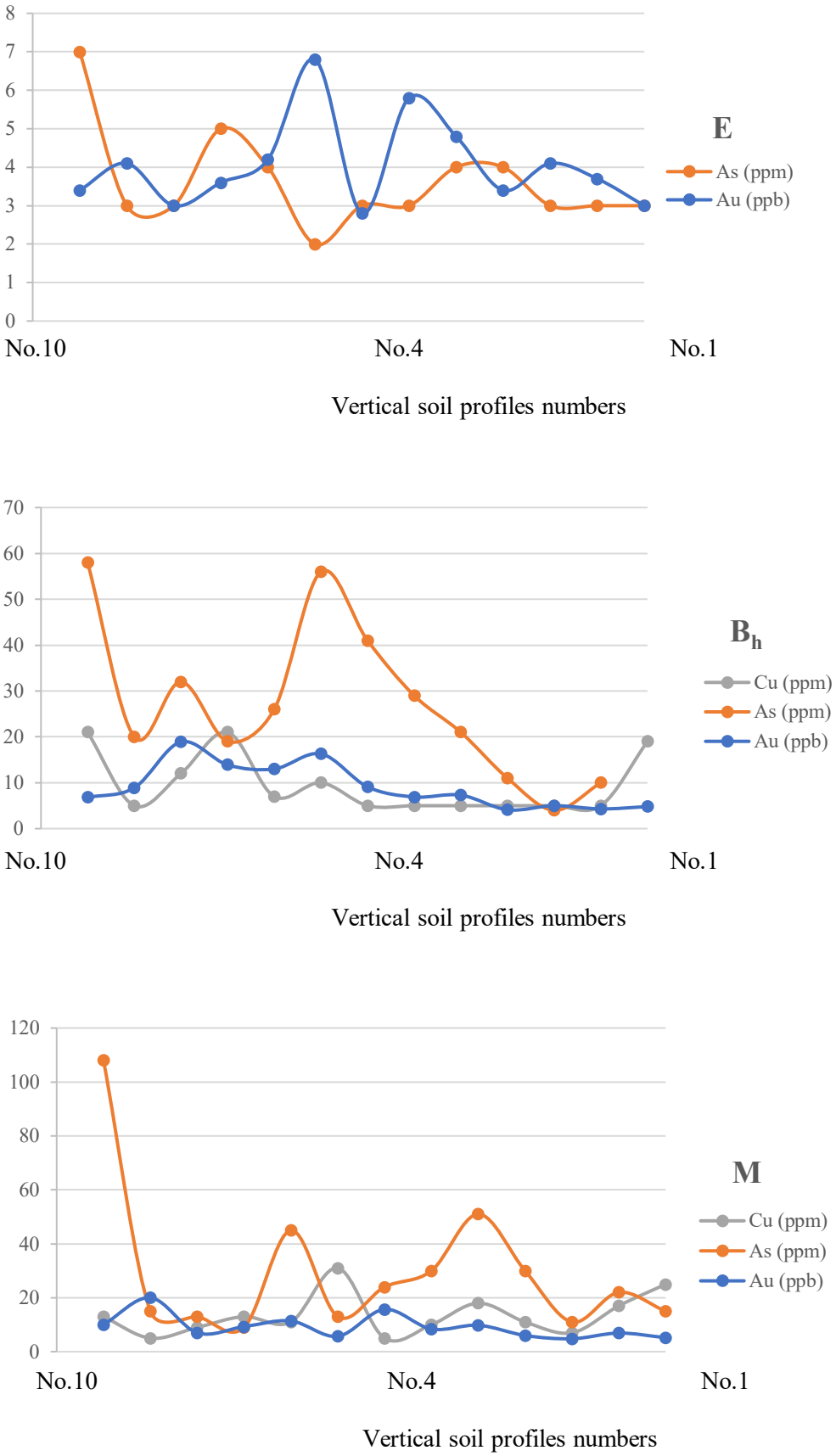


Fig. 14. Distribution of gold, arsenic and copper in horizons E, B_h and moraine in the Piilola area.

Chapter 4. Sequential extraction method

In natural systems elements can migrate in colloidal, suspended and dissolved form (Figure 15). Suspended particles - a dispersed phase with particles size from 1 to 20 microns, which contain fine grains of sand, clay substances, iron oxides and hydroxides and other materials on which chemical elements are sorbed. Colloidal particles have size in the range from 0.001 to 1.0 microns and can be of both organic and inorganic nature. Among the dissolved forms are distinguished: neutral molecules, simple and complex ions. Their size is less than 0.001 μm (Bogush et al., 2016).

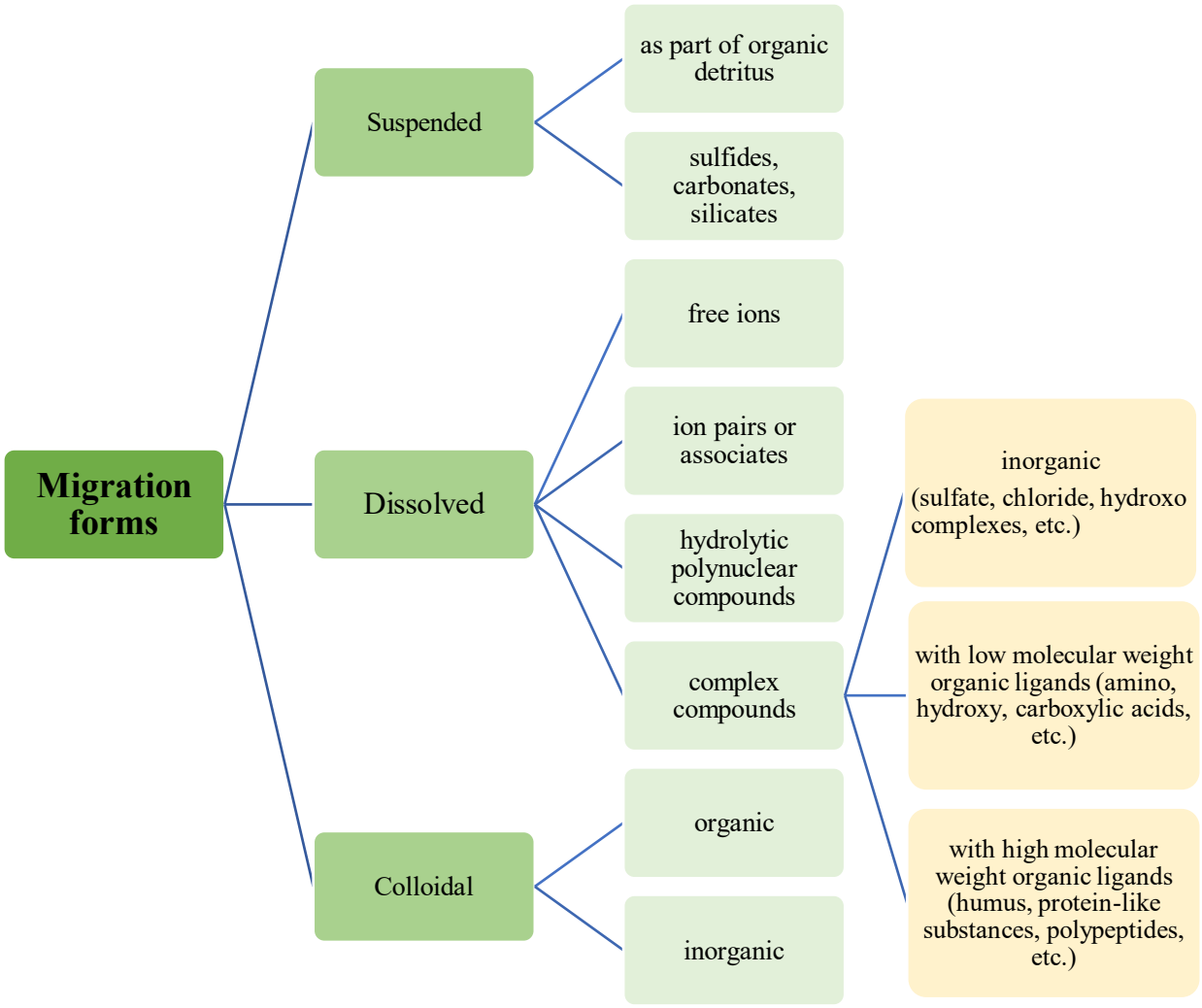


Fig. 15. Forms of migration of elements (Bogush et al., 2016).

Natural systems such as lakes, rivers and soils are complex and chemical elements migrate in them. When studying such systems, in the most cases, data are provided on the total concentration of elements, which allows to make conclusions only about the concentrations level of chemical elements in a system. To predict the behavior of elements in the components of the environment, knowledge about their forms in environments is required. To study the forms of elements in solid matter (rocks, soils,

bottom sediments, waste, etc.), the sequential extraction method is quite often used (Bogush et al., 2016), which consists in sequential processing of a sample in strictly defined conditions with special solvents.

Methods for identifying the forms of elements are based on the impact on the binding of the element of interest in the studied form with other elements and the destruction of these binding. One of the main forms leached by the sequential extraction method are: water-soluble, sorbed, associated with carbonates, binding with organic matter and oxides and hydroxides of iron and manganese.

Water-soluble forms of elements are understood to be in a dissolved form in the liquid phase or in compounds, that are soluble in water (Antropova, 1975). Sorbed forms are formed by fixing components from the liquid phase on the surface of the solid phase. The lower the ion hydration energy, that is, the weaker the ion is retained by water, the easier it is sorbed on the solid phase and displaces another ion with a higher hydration energy. The Giedroyc series for the absorbed soil complex, in which the absorption energy increases Li <Na <K <NH4 <Rb <Mg <Ca <Sr <Ba, coincides with the series of decrease in the hydration energy of these ions. In this case, divalent elements have a higher absorption energy than monovalent ones. The possibility of the formation of compounds depends not only on the properties of atoms, influencing on the values of the binding strenght, but also on the number of components, participating in the reactions, as a result of which the equilibrium of the reaction can shift in one direction or another with a change in the elements concentration in solution. Therefore, it is possible for the sorbed elements to be displaced by other elements with a higher hydration energy, but which are in solution in significant quantities (Antropova, 1975). Forms binded with carbonates, organic matter and oxides and hydroxides of iron and manganese have a stronger bond with the sorbent in comparison with the forms mentioned above.

A.A. Bogush and G.N. Anoshin note in their book (Bogush et al., 2016) that today there is no ideal and universal method of sequential extraction. For each specific object of research (rocks, soils, bottom sediments, etc.), it is very important to carefully select the reagents and the procedure itself. Although the sequential extraction method has its drawbacks, it still provides useful information on the forms of of elements, their mobility and bioavailability, which is an important aspect in solving many geochemical and ecological problems. (Bogush, et al., 2016).

To detect the forms of elements in surface sediments the literature review about the sequential extraction was conducted. Below is a list of the schemes proposed by the authors.

The scheme used by the authors (Kuznetsov et al., 1990) to determine the forms of of Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Pb, Sr, Zn in soils:

1. Water-soluble form – treatment with water and 70% ethanol
2. Form of easily exchangeable ions – CH_3COONa treatment
3. Bound to Carbonate – treatment with $CH_3COONa + CH_3COOH$

4. Bound to organic matter – treatment with 30% H_2O_2

5. Bound to amorphous metal hydroxides – treatment of dithionite citric acid system + $NaHCO_3$

6. Forms in easily destroyed silicates - treatment with 10% HCl

In the book of V.A. Kuznetsov and G.A. Shimko, methods for determining the forms of heavy metals developed by the authors Razenkova and Filippova (1984) are given:

Determination of the forms of Pb, Sn, Cu, Ni, Co, Cd in bottom sediments:

1. Water-soluble – H_2O treatment

2. Form of easily exchangeable ions – $BaCl_2$ treatment

3. Bound to carbonates – treatment with alcohol-benzene solution

4. Bound to organic substances – treatment with sodium pyrophosphate solution

5. Bound Fe oxides and hydroxides – treatment with acetate buffer solution with stepwise addition of HCl

6. Residua - treatment with HNO_3 + $HClO_4$ + HF

The scheme for the determination of Sr, Li, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Zn in bottom sediments, proposed by A. Nissenbaum (Nissenbaum, 1974):

1. Water-soluble phase – H_2O treatment

2. Fraction of easily exchangeable ions – treatment with $NH_2OH \cdot HCl$

3. Fraction of bound to carbonates and organic matter – H_2O_2 treatment

The scheme for the determination of Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Zn in bottom sediments, proposed by Förstner and Stoffers (Förstner, et al., 1981):

1. Fraction of easily exchangeable ions – treatment with $BaCl_2$ with triethanolamine

2. Fraction of organic substances – treatment with 0.1 M $NH_2OH \cdot HCl$ + 0.01 N HNO_3

3. Fraction of Fe oxides – treatment with 0.3 N HCl

4. Residua – treatment with $HClO_4$ + HF

In the paper of Filgueiras and coauthors (Filgueiras, et al., 2002), there are presended the reviewe of methods for the extraction of heavy metals in soils and bottom sediments, used in the period from 1973 to 2000 and the use of various reagents for the extraction of certain fractions is considered.

This paper presents the extraction schemes of heavy metals by the following authors: MacLaren and Crawford, Tessier, Ure, Krishnamurti, Sahuquillo.

Scheme for the extraction of heavy metals in soils (McLaren, et al., 1973):

1. The phase of easily exchangeable ions – treatment with $CaCl_2$

2. Acid-soluble form – HOAc treatment

3. Form of easily oxidizable metals – treatment with $K_4P_2O_7$

4. Form of moderately mobile metals (amorphous iron oxides) – treatment with NH_4Ox / HOx

5. Form of poorly mobile metals - treatment with dithionite-citrate-bicarbonate

Tessier (Tessier, et al., 1979) proposed the following scheme for the extraction of Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn in sedimentary rocks:

1. Fraction of easily exchangeable ions – 1M $MgCI_2$ (pH = 7)

2. Bound to carbonates – 1M solution of CH_3COOH and CH3COONa (pH = 5)

3. Metals bound to Fe and Mn oxides – treatment with a solution of 0.04 M hydroxylamine and 25% CH_3COOH (pH = 2)

4. Metals bound to organic matter – 27% H_2O_2 +3.2 M ammonium acetate + HNO_3

5. Residue - aqua regia

Ure (Ure, et al., 1993) used the following method for the extraction of heavy metals in sedimentary rocks:

1. Acid soluble form – HOAc treatment

2. Form of easily mobile metals (manganese oxides) – treatment with $NH_2OH \cdot HCl$

3. Forms of oxidized oxides and sulfides – treatment with H_2O_2 / NH_4OAc

In the paper (Krishnamurti, et al., 1995) the author proposed the following scheme for the extraction of heavy metals in soils:

1. Easy exchange form – treatment with $Mg(NO3)_2$

2. Acid soluble form – NaOAc treatment

3. Form of easily mobile metals (manganese oxides) – treatment with $NH_2OH \cdot HCl$

4. Form of easily oxidized metals – treatment with $Na_4P_2O_7$

5. Form of moderately mobile metals (amorphous iron oxides) – treatment with NH_4Ox

6. Forms of oxidized oxides and sulfides – treatment with H_2O_2 or $Mg(NO3)_2$

7. Form of poorly mobile metals – NH_4Ox /AA treatment

Scheme for the extraction of heavy metals in soils (Sahuquillo, et al., 1999) (Modified BCR):

1. Acid soluble form – HOAc treatment

2. Form of easily mobile metals (manganese oxides) – treatment with $NH_2OH \cdot HCl$

3. Form of oxidized oxides and sulfides – treatment with H_2O_2 /NH_4OAc

Below is a review of heavy metal extraction schemes proposed by other authors at different time intervals.

In the paper (Guy, et al., 1977) the following scheme for the extraction of heavy metals in sedimentary rocks is proposed:

1. Fraction of easily exchangeable ions – treatment with 0.05 M CaC_{l2}

2. Fraction of specifically sorbed elements – treatment with 2.5% acetic acid

3. Fraction of elements bound to organic substances – treatment with 1M $K_4P_2O_7$ or oxidation with H_2O_2, or $BrCH_2CH_2OH$

4. Fraction of metal oxides – treatment with $Na_2S_2O_4$

5. Fraction of carbonates, adsorbed metals, ferromanganese nodules - treatment with 1M NH_3OHCI + 25% CH_3COOH

In the paper (Clevenger, 1990) the following scheme of extraction of Zn, Pb, Cu, Cd was used (samples were taken from the tailings of copper-zinc mines):

1. Fraction of easily exchangeable ions – treatment with 1M $MgCl_2$

2. Carbonate fraction – treatment with 1M NaOAc + HOAc

3. Fraction of iron and manganese oxides – treatment with 0.04M $NH_2OH \cdot HCl$ in 25% (v / v) HOAc

4. Fraction of organic matter – treatment with 0.02M HNO_3 and 30% H_2O_2

5. Residue – treatment with HNO_3 followed by dilution in distilled water.

The authors in the paper (Dudka, et al., 1990) relied on the scheme for the extraction of heavy metals proposed by Tessier (for soils):

1. Fraction of easily exchangeable ions – treatment with $CaCl_2$

2. Fraction of carbonate substances – treatment with NaOAc

3. Fraction of iron and manganese oxides – treatment with $NH_2OH \cdot HCl$

4. Fraction of organic matter – treatment with $HNO_3 + H_2O_2$

5. Residue – treatment with $HF + HClO_4$

The scheme proposed by the authors (Howard, et al., 1996) assumes the following steps for the extraction of heavy metals in sedimentary rocks:

1. Fraction of easily exchangeable ions – treatment with 1M $MgCl_2$

2. Fraction of carbonates – treatment with 1M NaOAc

3. Fraction of manganese oxides – treatment with 0.1M $NH_2OH \cdot HCl$ + 0.01M HNO_3

4. Fraction of organic matter - treatment with 0.1 M K4P2O7

5. Fraction of iron oxides - treatment with 1 M NH2OH · HCl + 25% (v / v) HOAc (sequential extraction was carried out with the addition of 50 and 100 mg / L nitrilotriacetic acid to each of the above reagents)

The scheme used at the Beijing Institute of Geophysics and Geochemistry (Xie, et al., 1999) to determine the forms of Ag, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Ni, Co in soils (samples were taken in the zone of sulfide mineralization and in an area with gold mine):

1. Water-soluble phase – treatment with deionized water

2. Adsorbed form – treatment with ammonium citrate

3. Phase of organic substances – treatment with $Na_4P_2O_7$

4. Dissolution of Fe and Mn hydroxides – treatment with ammonium citrate and $NH_2OH \cdot HCl$

In the paper (Botnaru et al., 2008), the following scheme was used to determine the forms of Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd, Sr in bottom sediments:

1. Water-soluble phase - treatment with distilled water

2. Fraction of carbonates - NaOAc + acetic acid

3. Fraction of organic matter - treatment with 30% H_2O_2

4. Fraction of silicates - treatment with aqua regia

The following scheme for the extraction of heavy metals in bottom sediments is used at the Department of Geochemistry of St. Petersburg State University (developed by V.V. Semenova)

1. Water-soluble compounds – treatment with $H_2O + C_2H_5OH$

2. Sorbed easily exchangeable forms - treatment with 1N $BaCl_2$

3. Forms associated with bitumen organic component – treatment with $C_2H_5OH + C_6H_6$

4. Forms associated with the humic organic component – treatment with 0.1M $Na_4P_2O7 \cdot 10H_2O$

5. Forms associated with carbonate compounds – treatment with 1N NaOH + 1N CH_3COOH + H_2O

6. Forms bound to oxides and hydroxides of iron and manganese – treatment with 6N HCl

7. Metals in hardly soluble residue – treatment with HNO_3, HF, $HClO_4$

In all of the schemes are listed above, similar stages in the extraction process were revealed in using reagents that initiate the same chemical processes when interacting with the sample. The main

features of similarity are in the use of the following reagents: it is proposed to extract the fraction of organic substances with a solution of H_2O_2 or $Na_4P_2O_7$.; fraction of easily sorbed ions - with a solution of $BaCl_2$ or $MgCl_2$. To determine the forms bound to carbonates, an acetate buffer solution (as well as other solutions containing acetic acid or its salts) is used. Often used reagents are solutions of hydroxylamine and hydrochloric acid of various concentrations for the extraction of metal ions bound to Fe and Mn oxides. Distilled water is mainly used to determine the water-soluble forms.

It should be noted that all of the listed schemes were developed for the determination of metals, but, for instance, arsenic, which is one of the main gold pathfinder, is in the form of negatively charged dihydroarsenate and hydroarsenate ions (Kabata-Pendias, 2011; Plant, et al., 2014), for the determination of which the sequential leaching schemes are supplemented with the step of extracting specifically sorbed forms (Sergeev et al., 2015).

The specifically sorbed form is more stable than the sorbed one. Formation of this type of form can occur both in the reaction of displacement by anions (reaction of ligand substitution) and by metal cations (reaction of proton substitution). In both cases, the formation of inner-sphere complexes occurs, including metals of the first transition series, such as: Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} and heavy metals Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}. The ligands in this case are the anions of weak acids: F^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_4BO_4^-$, SeO_3^-, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_4SiO_4^0$ (Trofimov et al., 2008).

A specifically sorbed form of arsenic, which is being extracted while interaction with solutions of sodium or ammonium hydrogen phosphate or dihydrogen phosphate (for example: Lombi et al., 1999; Keon et al., 2001; Blute et al., 2008; Landrum et al., 2009; Wovkulich et al., 2010; An et al., 2011, etc.) is also called “strongly adsorbed”; the mechanism of its transition to solution is the displacement of sorbed hydroarsenate anions by hydrophosphate ((Welch, et al., 1998; Keon, et al., 2001). This form of the element is most likely associated with the most soluble iron oxides and hydroxides (Landrum JT, 2009), the relationship of a specifically sorbed form of arsenic with iron oxides was also noted in other paper works (Keon, et al., 2001; Vodyanitskiy, 2010).

To identify the specifically sorbed forms of chemical elements in the loose sediments, a review of the sequential extraction techniques aimed at determining the forms of arsenic was carried out.

Below are a number of schemes used to determine the forms of arsenic.

The authors (Lombi, et al., 2000) used the following sequential extraction scheme to extract As in soil samples:

1. The phase of exchangeable ions – treatment with 1M NH_4NO_3
2. Phase of specifically sorbed ions I – treatment with 0.001M $(NH_4)_2SO_4$
3. Phase of specifically sorbed ions II – treatment with 0.05M $(NH_4)\ H_2PO_4$
4. Phase of Al-bound ions – treatment with 0.5M NH_4F

5. Phase of Mn-bound ions – treatment with 0.1M NH_2OH-HCl + 1 M NH_4OAc, then 1M NH_4OAc

6. Phase of amorphous Fe-compounds – treatment with 0.2M NH_4 oxalate

7. The phase of crystalline Fe-compounds – treatment with 0.2M oxalate NH_4 + 0.1M ascorbic acid

8. Residue – treatment with HNO_3 - H_2O_2 (microwaves)

In the paper work (Aptikaev, 2005), the author proposed the following scheme for determining the forms of As in soils:

1. Easily soluble arsenates – 1% $(NH_4)_2SO_4$ (pH = 6-6.2) 0.25% $(NH_4)_2MoO_4$ (pH = 5.5-6) is added to the solution to prevent arsenic redeposition

2. Specifically sorbed arsenate ions - 1M $NH_4H_2PO_4$

3. Arsenic associated with Fe, Mn, Al oxides – 0.1N NaOH, but in this scheme it is proposed to use not NaOH, but Mehra-Jackson's extract – 0.5M $Na_3C_6H_5O_7$ + 1M $NaHCO_3$ + 0.13M $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ (pH = 7.3)

4. Arsenic bound to organic matter – 0.1N NaOH

5. Poorly soluble arsenic compounds – HNO3

6. Arsenic in the structure of minerals –$HF_{conc.}$ + H_2SO_4

In a paper (Haus, et al., 2008), the author applied the following scheme to determine the form of arsenic in bottom sediments:

1. Easy exchangeable form – treatment with $MgCl_2$ or CH_3COONa at pH = 7

2. Carbonate form – treatment with CH_3COONa at pH = 5

3. The phase of oxides – treatment with $NH_2OH \cdot HCl$ in 25% acetic acid

4. The phase of sulfide and organic compounds – treatment with H_2O and 2MHNO_3 followed by the addition of CH_3COONH_4 and 25% HNO_3

5. Residue – treatment with aqua regia

In a paper (Blute, et al., 2009), the author proposes the following extraction scheme for determining the forms of arsenic in bottom sediments:

1. Easy exchangeable form – $MgCl_2$ treatment

2. Strongly sorbed form – treatment with Na_2HPO_4

3. Carbonate phase – treatment with HCl

4. A form of arsenic coprecipitating with “amorphous iron and crystalline aluminum” – treatment with CH_3COO NH_4 or CH_3COOH

5. The form of arsenic coprecipitated with oxides and hydroxides of iron and aluminum – treatment with Ti (III)-citrate-EDTA-bicarbonate

6. Arsenic oxides and its forms coprecipitated with silicates – HF treatment

7. The form of arsenic coprecipitated with pyrite and amorphous As_2S_3 – treatment with HNO_3

8. Residue - treatment with $HNO_3 + H_2O_2$

The authors (Wang, et al., 2009) used the following extraction scheme to determine the forms of arsenic in rocks (in tailings):

1. Water-soluble form – treatment with distilled water

2. Easy exchangeable form – $MgCl_2$ treatment

3. Carbonate phase – treatment with NaOAc solution and acetic acid

4. The phase of oxides and hydroxides – treatment with $NH_2OH \cdot HCl$ in 25% acetic acid

5. The phase of organic matter and sulfides – treatment first with HNO_3 in 30% H_2O_2 and then NaOAc in 20% HNO_3

6. Residue – treatment with diluted aqua regia

In the paper (Landrum J.T., 2009) is proposed the following scheme for determining the forms of arsenic in bottom sediments:

1. Easily sorbed / exchangeable form – treatment with $MgCl_2$

2. Strongly sorbed / exchangeable form – treatment with NaH_2PO_4

3. Form of compounds with amorphous oxides / hydroxides of iron and manganese – treatment with HCl

4. Form of compounds with crystalline oxides / hydroxides of iron and manganese – treatment with $HONH_2 \cdot HCl$

5. Residue – HF treatment

In paper (Selim Reza, et al., 2010), the authors tested the following method for extracting As in bottom sediments:

1. Fraction of easily exchangeable ions – treatment with 0.05M $CaCl_2$

2. Fraction of iron and manganese oxides – treatment with 0.1M $NH_2OH \cdot HCl$ in 0.01M HNO_3 (extraction of As from Mn oxides and carbonate phase), and then 0.25M $NH_2OH \cdot HCl$ in 0.25M HCl (extraction from Fe oxides)

3. The phase of organic compounds – treatment with distilled water, $Na_4P_2O_7$, $CH_3COO\ NH_4$

4. Fraction of sulfides and silicates – treatment with 11.65N $HCl + KClO_3$ (sulfides)

The authors (Jeongyi, et al., 2011) used the following scheme for the extraction of arsenic in soil and swamp sediment samples:

1. Nonspecifically sorbed phase – treatment with 0.05M $(NH_4)_2SO_4$

2. Specifically sorbed phase – treatment with 0.05M $(NH_4)H_2PO_4$

3. Amorphous and poorly crystallized phases of iron and aluminum hydroxides – treatment with 0.2M $(NH_4)_2C_2O_4$

4. Well-crystallized iron and aluminum hydroxides – treatment with a solution of $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0.1M $C_6H_8O_6$

5. Residue – treatment with $HCl + HNO_3$

Chapter 5. Forms of elements in surface sediments

5.1 Determination of gold and pathfinder elements forms

To identify the gold and pathfinder elements features of the behavior in the loose sediments in the study territories, an experiment was carried out using the method of sequential extraction. An overview of the sequential extraction schemes is given in Chapter 3, which also presents the scheme used at the Department of Geochemistry of St. Petersburg State University. Based on this review, it was decided to use the sequential extraction scheme of the department of St. Petersburg State University, with some modifications (Table 7). The step of specifically sorbed forms extraction was added and the step of the bitumen organic component extraction was excluded from the scheme, since the object of study is loose sediments not contaminated with hydrocarbon substances and their compounds, in which the maximum possible part of bitumen in organic matter is 4%.

Table 7. Sequential extraction scheme.

Step	Form of element	Экстрагенты (M – molarity. N – normality)
1	Water-soluble	Mix of distilled water and 70% alcohol $H_2O + C_2H_5OH$ (ratio 3:2)
2	Loosely adsorbed	1N $BaCl_2$
3	Strongly adsorbed	1N NaH_2PO_4
4	Bound to organic matter	0.1M $Na_4P_2O_7*10H_2O$
5	Bound to carbonates	1N NaOH + 1N CH_3COOH + H_2O (ratio 1:2:7)
6	Bound to Fe-Mn (hydr-)oxides	6N HCl
7	Residue (“insoluble” form)	$HF_{conc.}$ + 49% H_2SO_4 (ratio 3:1)

Chemical phase analysis was carried out for 12 samples of loose sediment in Piilola area and for 9 soil samples at the Novye Peski. The extracts were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry on an ELAN 6100 DRC (analytical laboratory of VSEGEI). The results of the analysis are presented in Appendix No. 2, Section 2.1. Below are the data on the proportion of various forms of elements depending on their gross content (hereinafter, the gross content will mean the sum of the element concentrations in all 7 extracts of the sample).

Table 8. Percentages of the forms of elements in the horizons of loose sediment in the Piilola area: 1 - water-soluble; 2 - loosely adsorbed; 3 - strongly adsorbed; 4 - bound to organic matter; 5 - bound to carbonates; 6 - bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 - residue ("insoluble" form)

Form percentage, %	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
E							
>50		Zn		Sb, Mo, Te		Ag, Bi	Ni
30 – 50	Au			Au		As, Cu, Pb	Se, Pb
15 – 30	Se		As, Mo				Ag, Te, Bi
5 – 15	Cu, Bi	Cu	Cu, Ni, Se, Sb, Zn	As, Cu, Ag, Se, Bi, Pb		Ni, Se, Sb, Mo, Zn	Au, Sb, Mo, Zn, As
<5 or not detected	As, Ni, Ag, Sb, Mo, Te, Zn, Pb	Au, As, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Pb	Au, Ag, Te, Bi, Pb	Ni, Zn	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Zn, Pb	Au, Te	
B_h							
>50						As, Cu, Ag, Bi	
30 – 50	Au	Zn		Au, Sb, Mo		Ni, Pb	Ni, Se, Pb
15 – 30		Te	As, Mo	Ag, Te		Se, Sb, Mo, Te, Zn	Au, Sb, Bi
5 – 15	Se, Te		Se, Sb, Te	As, Cu, Se, Bi, Zn, Pb			Ag, Mo, Te, Zn, Cu
<5 or not detected	As, Cu, Ni, Ag, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Bi, Pb	Au, Cu, Ni, Ag, Bi, Zn, Pb	Ni	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Zn, Pb	Au	As
C							
>50						Cu, Ag, Bi	Se, Pb
30 – 50	Au	Zn	As	Au, Sb, Mo		As, Ni, Te, Pb	Ni, Bi
15 – 30			Mo, Te			Se, Sb, Mo, Zn	
5 – 15	Se, Te		Se, Sb,	As, Cu, Ag, Se, Bi, Zn, Pb	Te		Au, Ag, Mo, Sb, Zn, Cu
<5 or not detected	As, Cu, Ni, Ag, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Pb	Au, Cu, Ni, Ag, Bi, Zn, Pb	Ni, Te	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au	Te

Continuation of Table 8

Form percentage, %	1	2	3	4	5	6	7
Moraine							
>50						As, Cu, Ag, Bi	
30 – 50	Au	Zn	As	Sb, Mo		Ni, Te, Zn, Pb	Au, Ni, Se, Pb
15 – 30	Te		Mo, Te	Au, Se		Se, Sb, Mo	Sb, Bi
5 – 15			Cu, Ni, Se, Sb, Zn	As, Cu, Ag, Te, Pb			Ag, Mo, Te, Zn, Cu
<5 or not detected	As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Bi, Zn, Pb	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Pb	Au, Ag, Bi, Pb	Ni, Bi, Zn	Au, As, Cu, Ni, Ag, Se, Sb, Mo, Te, Bi, Zn, Pb	Au	As

The major forms for most of the elements in surface sediment are bound to organic matter, bound to Fe-Mn (hydr-)oxides and "insoluble" (Table 8). Depending on the horizon, the percentage of one form or another may vary. All analyzed elements are not characterized by being in a form bound to carbonates, and practically not determined in a strongly adsorbed form, with the exceptions of As and, in a less grade, of Te and Mo. For gold, a distinctive feature is a high percentage of water-soluble form, for zinc – loosely adsorbed. Also, it is not typical for gold a bound to Fe-Mn (hydr-)oxides form.

The part of mobile form in total concentrations is quite high for many elements in each horizon of the loose sediment (Korshunova et al., 2019) and is more than 50%, except for nickel and lead (Table 9). For Ni, the smallest percentages of mobile forms are in the E and C horizons, in E it is 10.7 – 40.0%. The percentages of Pb mobile forms also do not exceed 50% in every sample, the lowest values, as for nickel, are detected in the E and C horizons of profiles No. 1, 4, but this trend is violated in profile No. 10. Cu, Pb, Bi, Ag, Se have a pattern similar to Ni and Pb in the mobile form's percentage distribution in horizons of profiles No. 1, 4, but not in profile No. 10. Gold is also characterized by a distribution tendency change in the percentage of mobile form in profile No. 10, compare with No. 1 and No. 4, in which the lowest values are in horizons B_h and M, and in profiles No. 10 – E and M (Figure 16). For the rest of the elements, there is no clear tendency in mobile form percentage change in the horizons.

Table 9. Elements' mobile form percentage from their total quantity in the horizons of loose sediment in the Piilola area. Mob – mobile form (the sum of the concentrations of the element 1-6 steps of leaching, values in ppm); TQ – total quantity (the sum of the concentrations of an element in all 7 steps of leaching, values in ppm); % - the percentage of Mob from TQ.

Profile No.	**Horizon**	**Au**			**Bi**			**Ag**			**Te**		
		Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%
1	E	0,0387	0,0403	95,9	0,062	0,094	65,8	0,551	0,699	78,7	0,078	0,091	85,7
	B_h	0,0265	0,0449	58,9	0,100	0,141	71,0	0,609	0,722	84,4	0,091	0,104	87,5

Continuation of Table 9

Profile No.	Horizon	Au			Bi			Ag			Te		
		Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%
	C	0,0150	0,0167	89,7	0,050	0,086	58,8	0,374	0,467	80,1	0,046	0,065	70,0
	M	0,0068	0,0105	64,5	0,090	0,141	63,8	0,430	0,514	83,6	0,052	0,059	88,9
4	E	0,0135	0,0155	87,0	0,084	0,104	81,1	0,553	0,631	87,7	0,013	0,013	100,0
	B_h	0,0137	0,0165	83,2	0,150	0,216	69,3	0,757	0,839	90,3	0,182	0,182	100,0
	C	0,0192	0,0226	85,1	0,135	0,175	77,3	0,665	0,753	88,2	0,046	0,046	100,0
	M	0,0227	0,0321	70,8	13,217	13,867	95,3	0,769	0,876	87,8	0,365	0,423	86,2
10	E	0,0090	0,0114	79,1	0,095	0,135	70,5	0,516	0,613	84,2	0,026	0,046	57,2
	B_h	0,0097	0,0114	85,1	0,112	0,151	73,9	0,637	0,733	87,0	0,091	0,111	82,4
	C	0,0113	0,0135	83,6	0,121	0,172	70,1	0,698	0,771	90,6	0,052	0,052	100,0
	M	0,0079	0,0116	67,8	0,377	0,423	89,0	0,819	0,945	86,7	0,117	0,117	100,0

Profile No.	Horizon	Ni			Zn			Se			Mo		
		Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%
1	E	2,7	10,5	25,5	149,6	161,5	92,7	0,5	0,8	57,4	1,6	1,8	94,1
	B_h	21,5	40,0	53,8	168,6	204,0	82,6	0,7	1,0	63,8	1,9	2,3	82,2
	C	13,7	27,7	49,2	235,2	261,6	89,9	0,5	0,9	59,4	1,6	1,7	91,7
	M	30,5	57,8	52,8	135,7	166,5	81,5	0,8	1,8	44,2	1,8	2,0	90,2
4	E	2,3	5,8	40,0	116,8	126,6	92,2	0,5	0,8	63,0	1,5	1,7	91,7
	B_h	12,9	23,0	56,1	178,7	197,0	90,7	0,8	1,3	65,6	2,3	2,5	93,9
	C	17,9	36,1	49,4	138,3	166,9	82,9	0,6	2,2	29,0	1,5	1,7	88,3
	M	7,3	13,0	56,3	119,4	134,3	88,9	0,8	1,1	72,6	2,8	3,1	92,0
10	E	4,8	45,3	10,7	94,9	118,0	80,4	0,4	0,7	60,1	1,6	1,7	92,1
	B_h	80,6	98,6	81,7	144,7	168,2	86,1	0,7	1,1	64,9	1,6	1,8	91,6
	C	83,7	135,4	61,8	138,2	164,2	84,2	0,6	2,1	30,7	1,6	1,8	91,5
	M	92,4	153,1	60,3	185,3	217,7	85,2	0,6	1,0	65,1	2,5	2,8	89,6

Profile No.	Horizon	As			Cu			Sb			Pb		
		Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%
1	E	2,8	3,1	90,4	5,4	7,1	77,0	2,5	2,8	88,6	4,5	12,4	36,4
	B_h	71,7	76,3	94,0	16,2	17,9	90,8	2,3	5,2	43,8	5,6	12,4	45,2
	C	5,4	5,7	95,5	18,3	23,0	79,7	1,4	1,6	85,8	3,6	11,5	31,5
	M	15,5	16,0	96,9	29,5	33,8	87,4	1,3	1,5	84,6	6,0	12,0	50,2
4	E	2,8	3,2	88,4	29,9	30,7	97,4	1,6	1,7	88,9	4,6	9,4	49,5
	B_h	41,9	42,5	98,5	110,4	111,6	98,9	2,3	2,9	80,5	9,3	15,4	60,5
	C	36,0	36,7	98,0	16,9	18,7	90,5	1,7	2,0	84,2	3,4	8,7	38,4
	M	44,3	45,6	97,1	13,1	15,1	86,5	1,2	1,4	88,3	9,3	17,6	52,5
10	E	19,3	23,1	83,8	4,6	5,9	79,3	1,4	1,7	78,7	17,5	24,2	72,4
	B_h	70,0	71,6	97,8	15,7	19,8	79,2	1,6	1,7	91,8	6,1	11,8	51,8
	C	131,2	132,7	98,9	20,4	23,7	86,1	1,6	1,8	91,5	3,4	7,4	45,5
	M	118,6	120,7	98,2	33,0	38,2	86,3	1,5	2,7	54,9	8,1	13,4	60,7

Table 10. Percentages of the forms of elements in the horizons of loose sediment in the Novye Peski area: 1 - water-soluble; 2 - loosely adsorbed; 3 - strongly adsorbed; 4 - bound to organic matter; 5 - bound to carbonates; 6 - bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 - residue ("insoluble" form)

Form percentage, %	1	2	3	4	5	6	7
E							
>50				As, Te		Mo, Bi	Cu, Ni, Se, Pb
30 – 50	Au					Zn, Ag, Sb	Au, Sb, Ag, Bi
15 – 30		Zn	Ag	Au		As, Cu, Ni, Pb	As, Mo
5 – 15	Se, Mo	Cu, Te	Te	Se, Sb		Se	Zn
<5 or not detected	As, Cu, Ni, Zn, Mo, Ag, Sb, Te Pb, Bi	Au, As, Ni, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Sb, Pb, Bi	Cu, Ni, Mo, Ag, Pb, Bi	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	Au, Te	Te
B_f							
>50				As, Te		Cu, Ni, Zn, Mo, Sb	Se, Ag
30 – 50				Ag		Bi	Au, Cu, Ni, Pb, Bi
15 – 30			As	Au, Zn, Se, Sb		As, Se, Pb, Au	Sb
5 – 15	Au	Au	As, Te	Cu, Zn, Mo, Pb Bi		Ag	As, Zn, Mo, Te
<5 or not detected	As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Au, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Sb, Pb, Bi	Ni, Pb	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	Te	
C							
>50			Te			As, Cu, Zn, Mo, Sb, Bi	Ni, Pb, Ag
30 – 50				Au		Ni, Se, Pb	Au, Se, Te
15 – 30					Te	Ag	As, Cu, Zn, Mo, Sb, Bi
5 – 15	Au	Zn		As, Cu, Se, Sb, Bi		Au	
<5 or not detected	As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Te, Pb, Bi	Au, As, Cu, Ni, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Au, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Sb, Pb, Bi	Ni, Zn, Mo, Ag, Te	Au, As, Cu, Ni, Zn, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, Bi	Te	

On the territory of the Novye Peski deposit, the main forms of elements in loose sediment are bound to Fe-Mn (hydr-)oxides and "insoluble" (Table 10). The form bound to organic matter and strongly adsorbed become less significant, in comparison with the Piilola area. The main forms for gold, as well as in Piilol area, are water-soluble, bound to organic matter and "insoluble", but the percentage of the first and second forms become less, since at Novye Peski gold is also bound to Fe-Mn (hydr-)oxides, which was not typical for this element in the Piilola area. The uncharactericticanse of bound to carbonates is common for elements in both areas, except tellurium at the Novye Peski.

The percentage of mobile forms in the Novye Peski area is also very significant and is, mainly, more than 50%, but, as in the Piilola area, lead and nickel remain less mobile elements (Table 11). The gold, selenium and silver mobile form percentages become less, but if for gold it varies within 48 – 72% versus 65 – 96% in Piilola, for selenium and silver it decreases to 8 – 57% and 2 – 97%, respectively, against 29 – 73% and 79 – 91% in Piilola area.

Table 11. Elements' mobile form percentage from their total quantity in the horizons of loose sediment in the Novye Peski area. Mob – mobile form (the sum of the concentrations of the element 1-6 steps of leaching, values in ppm); TQ – total quantity (the sum of the concentrations of an element in all 7 steps of leaching, values in ppm); % - the percentage of Mob from TQ.

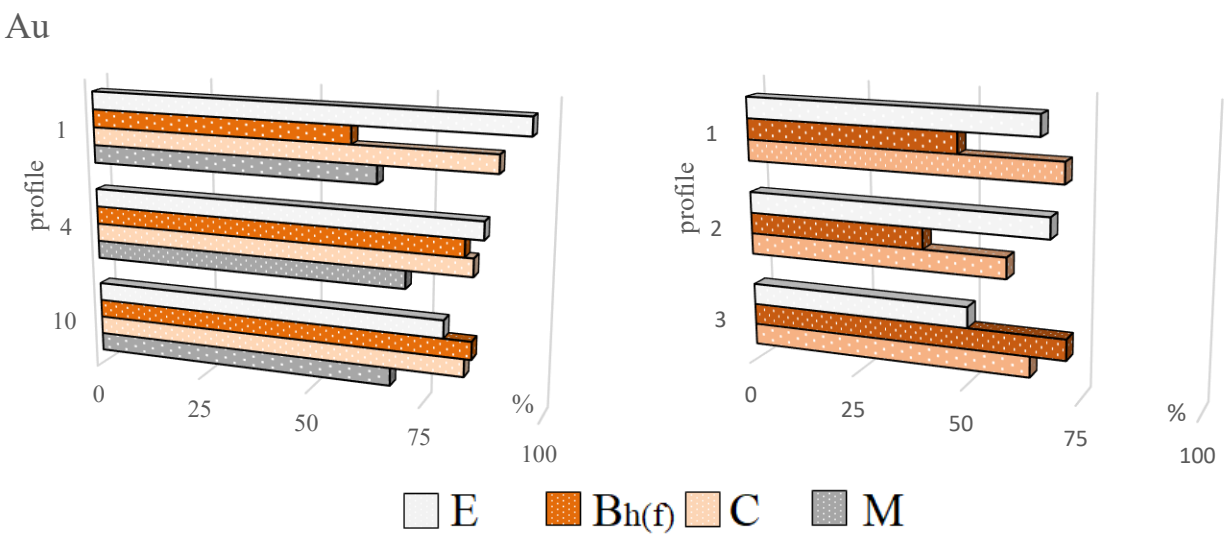
Profile No.	Horizon	Au			Bi			Ag			Te		
		Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%
1	E	0,0051	0,0077	65,8	0,062	0,109	56,8	0,200	0,467	42,9	0,10	0,15	67,6
	B_f	0,0021	0,0043	48,1	0,081	0,109	74,7	0,061	0,296	20,8	0,10	0,10	100,0
	C	0,0041	0,0058	71,0	0,244	0,312	78,3	0,029	0,153	19,3	0,25	0,25	100,0
2	E	0,0036	0,0053	68,1	0,056	0,099	56,3	0,726	0,924	78,6	0,14	0,14	100,0
	B_f	0,0028	0,0069	40,3	0,065	0,086	75,1	2,505	2,575	97,3	0,19	0,19	100,0
	C	0,0058	0,0099	58,8	0,072	0,099	72,7	0,002	0,080	2,0	0,09	0,15	63,1
3	E	0,0028	0,0056	50,2	0,027	0,051	52,9	0,062	0,126	49,2	0,18	0,18	100,0
	B_f	0,0071	0,0099	71,8	0,079	0,143	55,0	0,067	0,244	27,5	<0,0003	0,06	0,0
	C	0,0049	0,0077	64,0	0,036	0,048	74,5	0,014	0,041	34,2	0,05	0,17	31,6

Profile No.	Horizon	Ni			Zn			Se			Mo		
		Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%
1	E	1,8	16,6	10,8	111,9	129,9	86,2	0,3	3,6	8,0	1,7	2,7	63,1
	B_f	15,2	23,8	63,8	80,0	97,9	81,7	0,6	1,1	53,2	3,0	3,4	88,3
	C	10,1	21,1	47,8	148,1	186,7	79,3	0,5	0,9	55,5	2,8	3,1	91,9
2	E	6,1	18,7	32,9	141,7	160,9	88,1	0,2	0,4	38,5	6,6	6,9	95,7
	B_f	17,7	28,0	63,3	100,4	114,8	87,5	0,2	0,5	48,9	3,5	4,1	86,9
	C	15,2	23,0	66,2	85,7	106,5	80,5	0,3	0,5	57,3	1,7	2,7	63,0
3	E	3,5	12,9	27,0	65,0	77,0	84,4	0,2	0,5	28,9	2,2	2,5	87,3
	B_f	21,6	32,2	67,0	228,8	250,4	91,4	0,4	1,0	38,8	2,2	2,4	90,9
	C	6,2	20,0	31,2	55,5	73,9	75,1	0,1	0,3	50,7	2,1	2,2	94,2

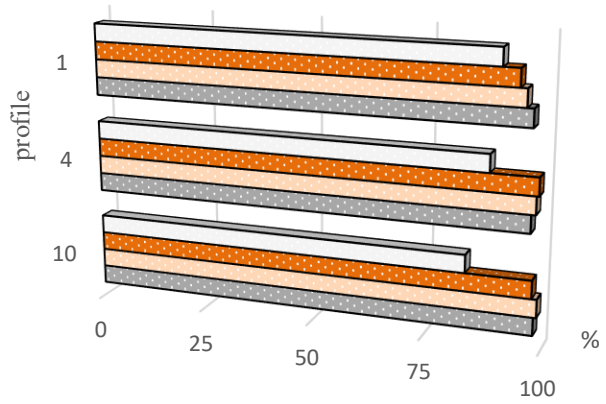
Continuation of Table 11

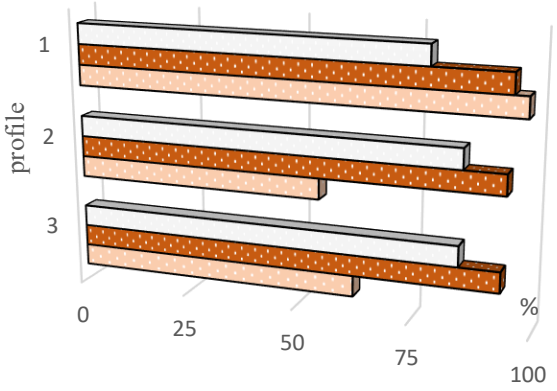
Profile No.	Horizon	As			Cu			Sb			Pb		
		Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%	Mob	TQ	%
1	E	3,0	3,8	78,2	0,8	17,7	4,2	0,7	1,7	43,0	4,2	12,5	33,6
	B_f	20,5	21,6	95,0	10,5	18,1	58,1	9,8	10,9	89,9	5,1	12,3	41,9
	C	100,5	102,6	98,0	37,6	43,5	86,5	1,8	2,2	81,4	7,7	15,3	50,3
2	E	2,3	2,7	85,3	4,8	9,6	49,4	1,1	1,5	73,4	6,8	16,8	40,6
	B_f	5,3	5,6	94,2	12,1	16,7	72,3	5,3	6,1	87,0	5,1	12,5	41,0
	C	1,3	2,3	54,9	20,7	25,3	81,9	1,4	2,0	66,1	6,5	12,7	51,1
3	E	1,9	2,3	84,8	0,8	2,6	32,2	1,7	2,3	71,9	4,5	15,0	29,9
	B_f	5,5	5,8	93,5	15,5	22,1	70,0	2,3	3,2	70,5	28,2	38,0	74,3
	C	0,6	1,0	62,4	6,6	9,9	66,4	2,1	2,5	83,6	3,7	11,3	32,7

The obtained data on the distribution of the elements' mobile form persentages at the Novye Peski shows some similarities with Piilola area: a group of elements can be distinguished for which the distribution in profiles No. 1 and No. 2 differs from profile No. 3 (out the mineralization zone) – Au, Zn, Pb, Sb. Moreover, in the Bf horizon in profiles No. 1 and No. 2 a decrease in the values of gold's mobile form was detected, and in profile No. 3 – an increase (Figure 16). The distribution of zinc and lead in a mobile form in profiles No. 1 and No. 2 is opposite to each other: for zinc, the proportion increases upsection, for lead – downsection, but in profile No. 3 both elements accumulate in a mobile form in the B_f horizon. For antimony, the mobile form percentage increases in the B_f horizon in profiles No. 1 and No. 2, and in the C horizon in profile No. 3. Cu, Bi and Se are characterized by the mobile form percentage increase down the section (Figure 16). For the rest of the elements, there is no clear tendency in percentage of mobile forms changes in horizons.

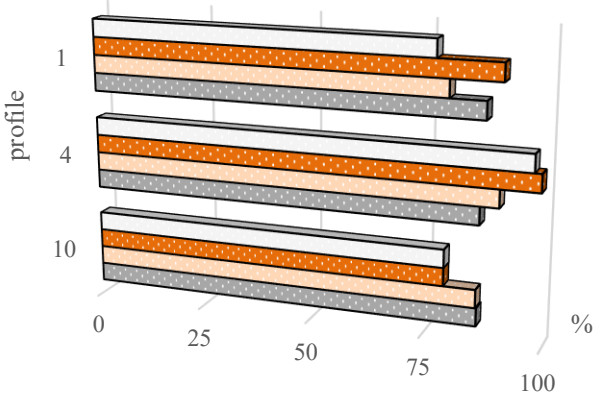


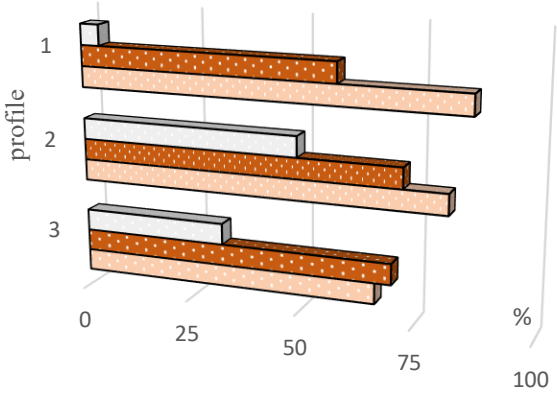
As


profile
1
4
10
0
25
50
75
100
%

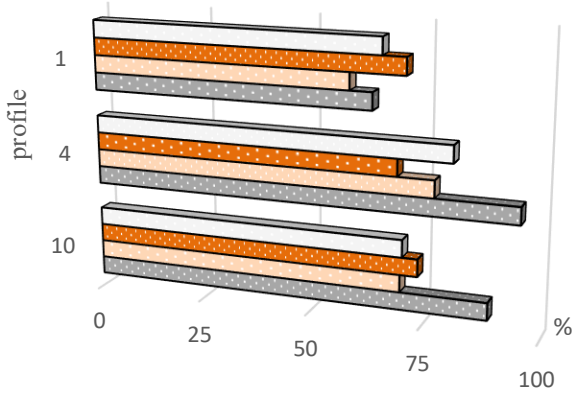

profile
1
2
3
0
25
50
75
100
%

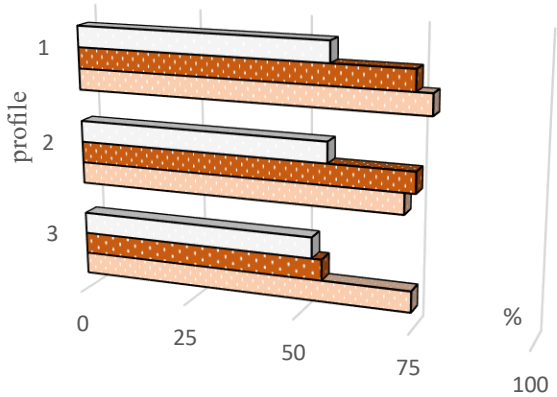
Cu

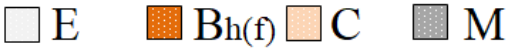

profile
1
4
10
0
25
50
75
100
%


profile
1
2
3
0
25
50
75
100
%

Bi


profile
1
4
10
0
25
50
75
100
%


profile
1
2
3
0
25
50
75
100
%


E
Bh(f)
C
M

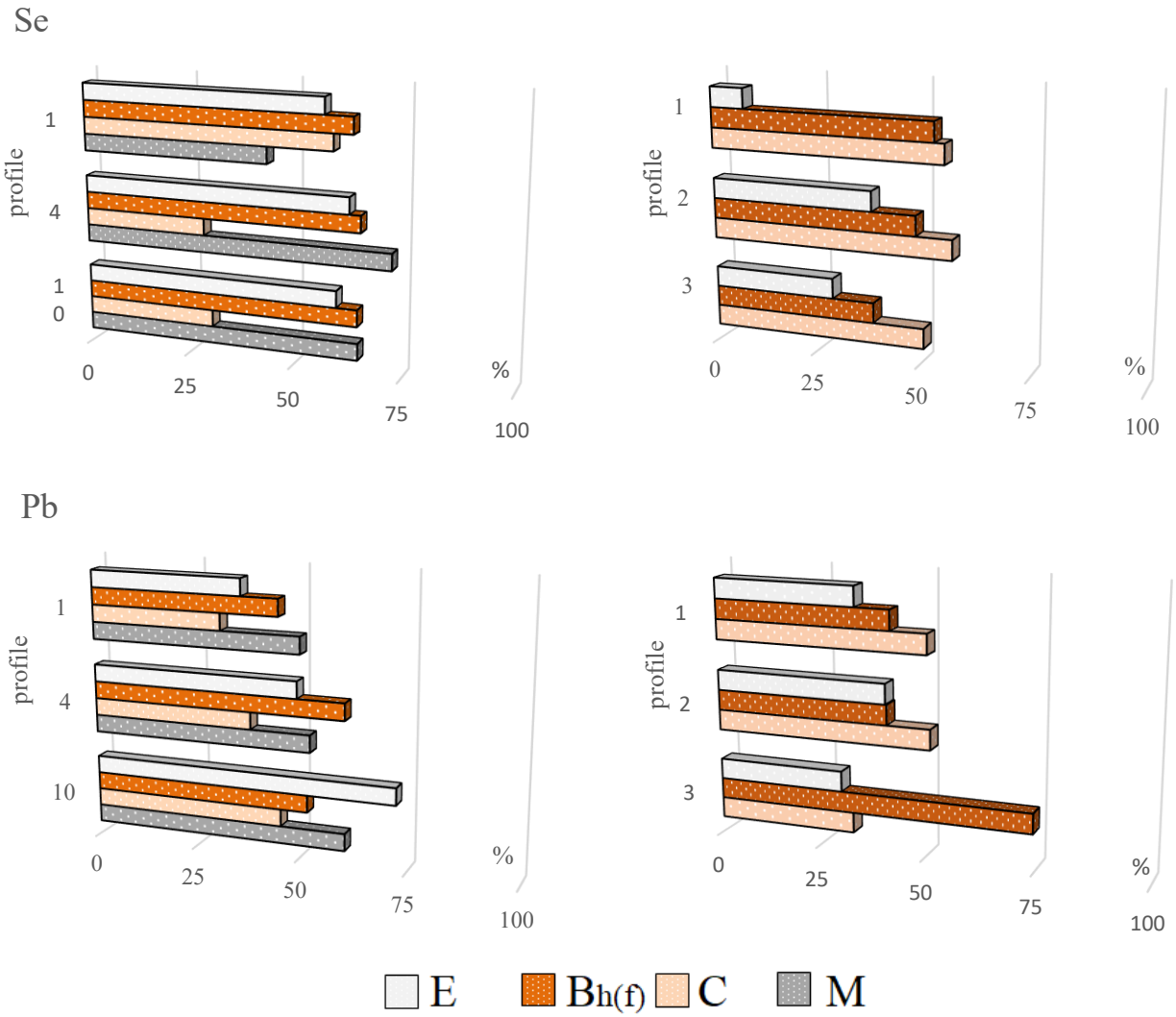


Fig. 16. Percentages of mobile form of gold, arsenic, copper, bismuth, selenium, lead in the horizons of loose sediments in the areas of Piilola (profiles No. 1, 4, 10) and Novye Peski (profiles No. 1, 2, 3).

The results presented in this section make it possible to substantiate the 1st statement:

In the study areas, mobile forms of gold and pathfinder elements have a significant percentage of the total content in the surface sediments and therefore can be used to characterize the migration patterns of chemical elements in secondary dispersion halos. For gold, the major mobile forms are water-soluble and bound to organic matter, and for pathfinders are bound to Fe-Mn (hydr-)oxides and bound to organic matter.

5.2 Distribution of gold and pathfinder elements in different forms in surface sediments

Since the proportion of the mobile form of elements is quite significant, but, as was shown above, gold and pathfinder elements have different distribution tendencies in horizons, we will consider in more detail their concentration in various forms in the horizons of the loose sediments.

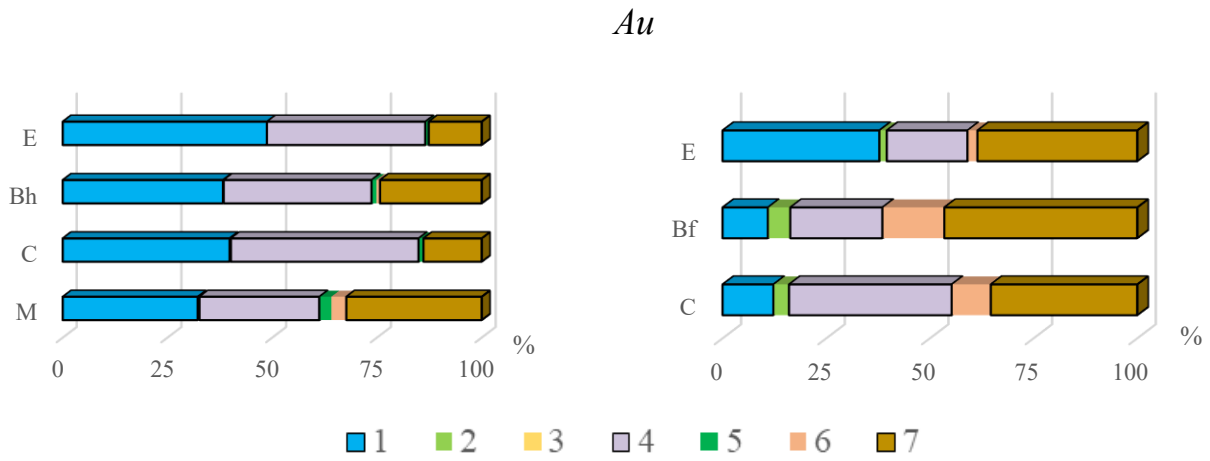


Fig. 17. Forms of gold in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – gold in residue.

The main forms of gold in both areas are water-soluble, bound to organic matter and "insoluble", and the predominance of the first two at the Novye Peski is less (Figure 17). Gold is mainly "insoluble" in the illuvial horizon, as well as in the moraine in the Piilola area. At the Figure 18 is the distribution of the element in water-soluble form in detail. The gold content in a water-soluble form is detected in in all horizons of each profile in the Piilola area, at the Novye Peski – in the E horizon of each profile and, in individual cases, in illuvial and C horizons. The highest gold content are typical for horizon E in profiles No.1 (profile above the mineralization zone in the Novye Peski area) in both areas.

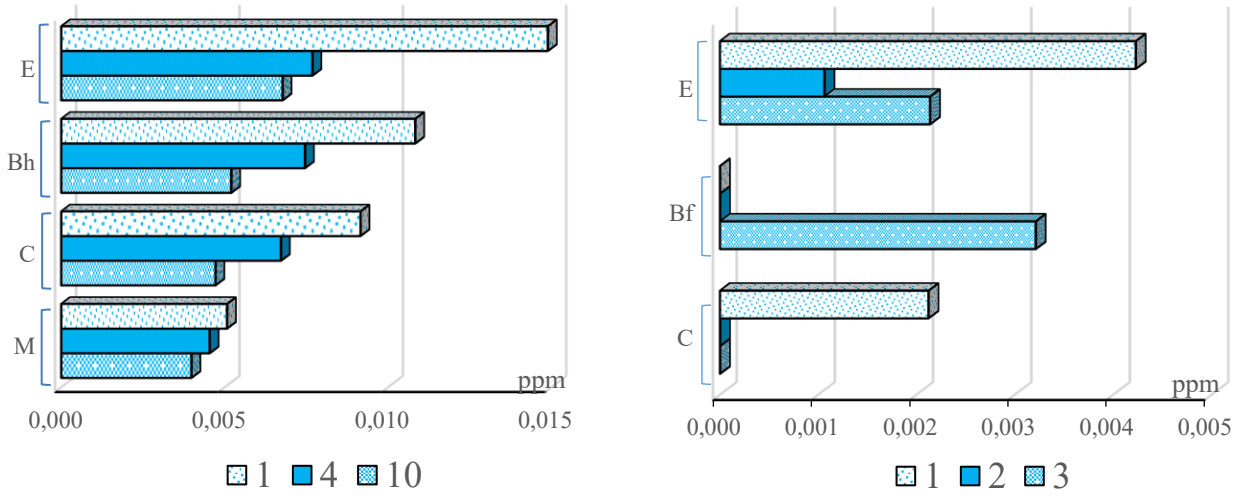


Fig. 18. Distribution of gold in water-soluble form in loose sediments. 1, 4, 10 – profiles of Piilola area; 1, 2, 3 – profiles of Novye Peski area.

The distribution of gold bound to organic matter is different in each area (Figure 19, left). In the Piilola area, the highest gold contents are in different horizons in each profile, however, there is a tendency of gold content decreasing in horizons E and B_h from profile No. 1 to No. 10. In the Novye Peski area, the highest gold contents in each profile are characteristic of horizon C, and the increase occurs from profile No. 1 to No. 3, so, this form in this area does not indicate a mineralization zone. Therefore, we will consider the change in the values characterizing the ratio of the gold concentration to organic carbon content (Au/C_{org}) in order to standardize samples with different C_{org} contents (Figure 19, right). In the Piilola area, there is also a tendency for the Au/C_{org} values to decrease from profile No. 1 to No. 10 in horizon E, while the highest value is already characteristic of horizon C in each profile, and in this horizon the Au/Corg values also decrease from profile No. 1 to No. 10.

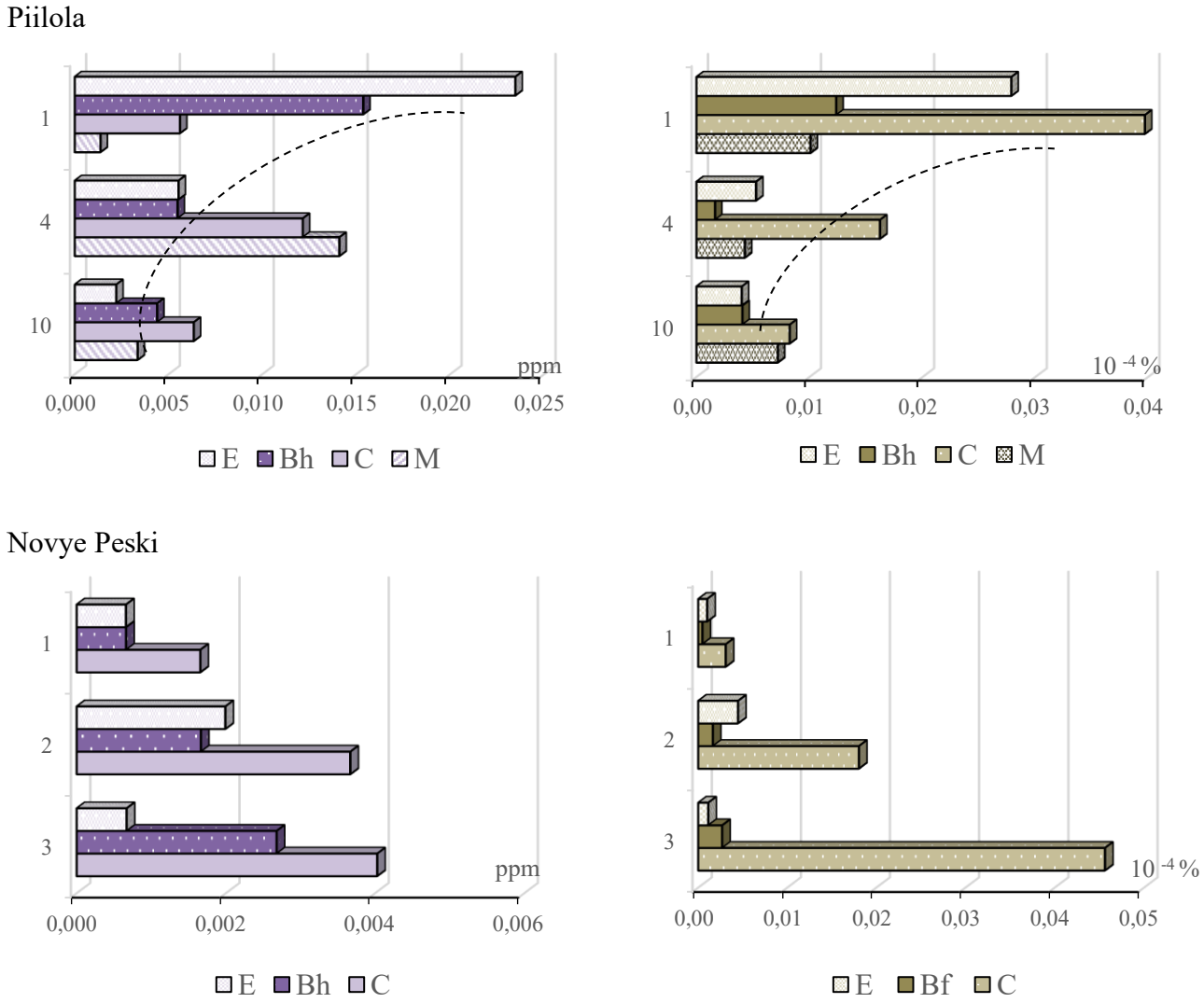


Fig. 19. Distribution of gold bound to organic matter (on the left) and Au/Corg ratio (on the right) in horizons of loose sediments in Piilola and Novye Peski areas.

In the Novye Peski area, when using the Au/C_{org} ratios, there is no change in the trend, which is possibly associated with a lower humus content in the horizons and, as a consequence, a decrease in the percentage of gold bound to organic matter, in contrast to that for Piilola.

As

The main forms of arsenic in the horizons of surface sediments in the Piilola area are strongly adsorbed and bound to Fe-Mn (hydr-)oxides (Figure 20).

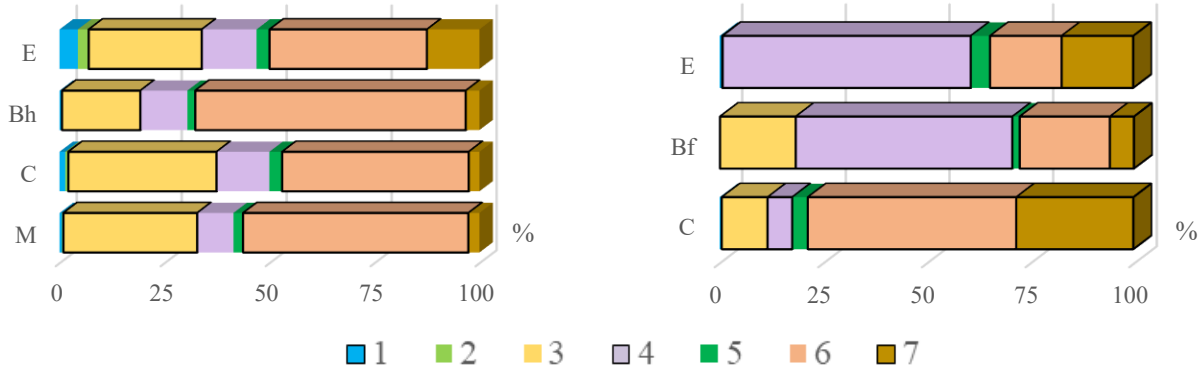
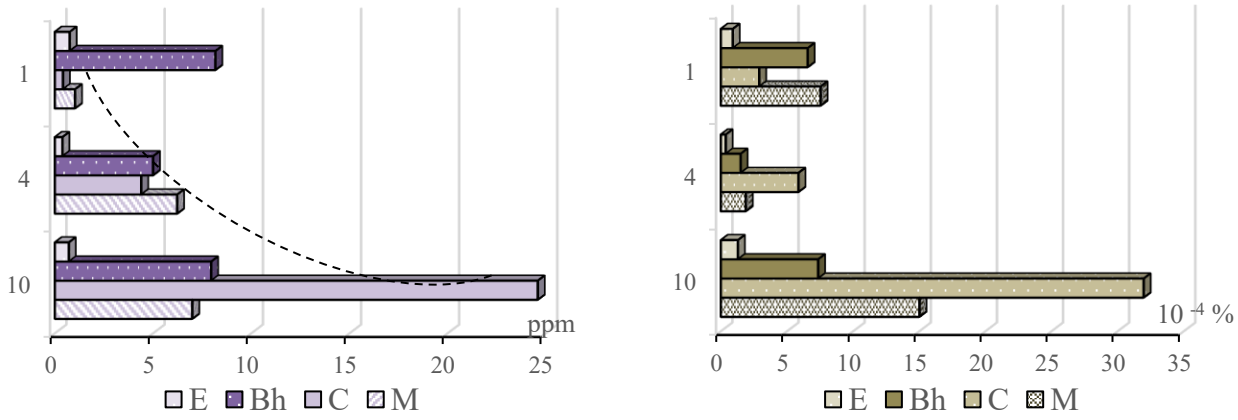


Fig. 20. Forms of arsenic in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – arsenic in residue.

An insignificant for arsenic is the form bound to organic matter, however, in the Novye Peski area this form becomes predominant in the upper horizons, in which is a decrease of percentage of arcenic bound to to Fe-Mn (hydr-)oxides. Also in the Novye Peski area, the strongly adsorbed form of arsenic becomes insignificant. Thus, for arsenic, a change of the concentration phase is observed: in the Piilola, these are mainly oxides and hydroxides of iron and manganese (the strongly adsorbed form is possibly sorbed onto Fe-Mn (hydr-)oxides), and at the Novye Peski - organic matter and oxides and hydroxides of iron and manganese. Let us consider in more detail the distribution of arsenic in the form bound to organic matter, since the element is presented in this form in both areas and this form is one of the major for gold (Figure 21).

Piilola



Novye Peski

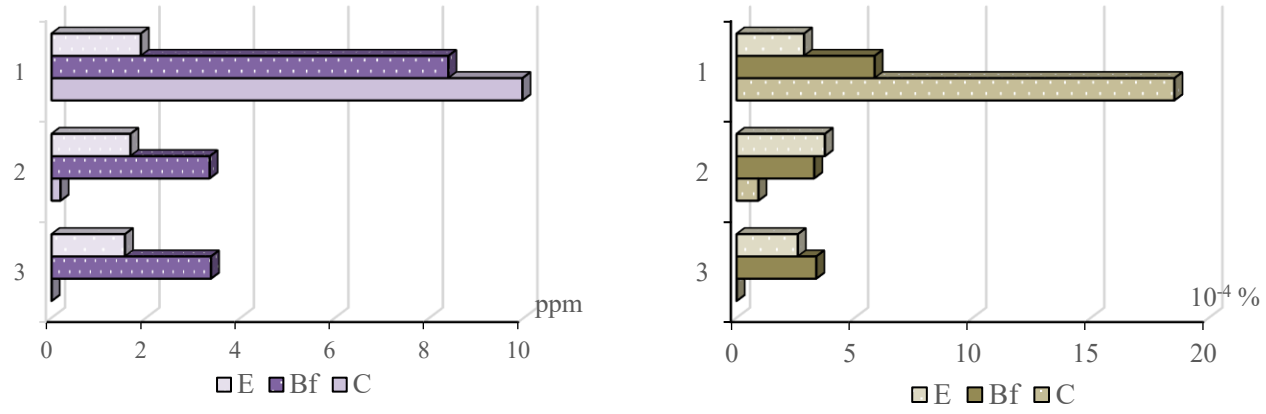


Fig. 21. Distribution of arsenic bound to organic matter (on the left) and As/Corg ratio (on the right) in horizons of loose sediments in Piilola and Novye Peski areas.

The distribution of arsenic bound to organic matter in the Piilola area is opposite to gold in both cases considered: the highest value is in profile No. 10. At the Novye Peski, arsenic in this form also differs from the distribution of gold: arsenic accumulates mainly in the Bf horizon, except for profile No. 1 above the ore zone, in which the highest content is in the C horizon, in contrast to gold, for which the same is established in the profile No. 3 (out the mineralization zone). When comparing the distribution of arsenic bound to organic matter in the horizons of the loose sediments and the As/C_{org} values, no significant changes, as for gold in the Piilola area, were found.

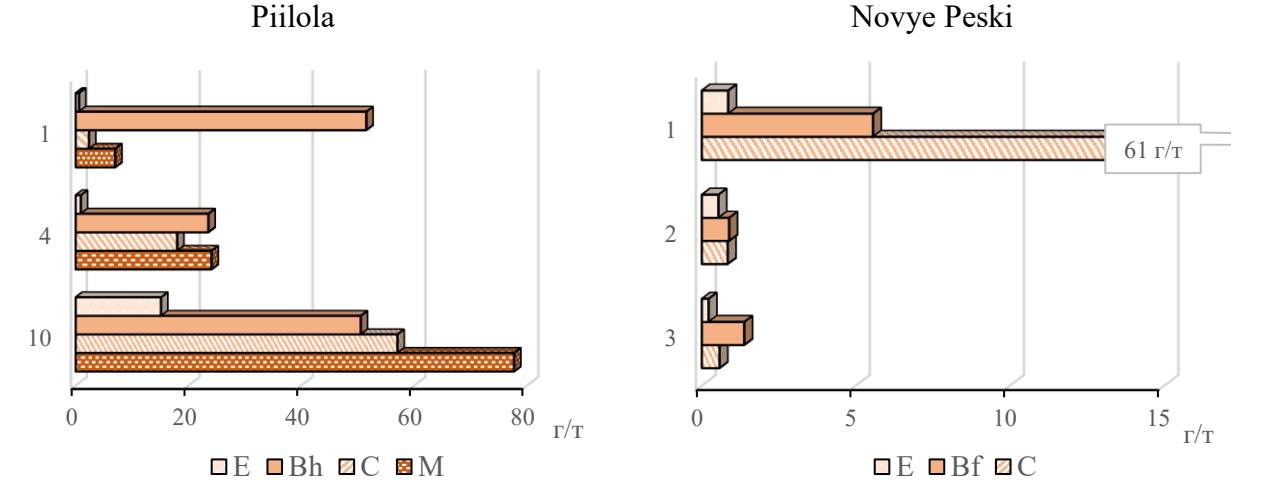


Fig. 22. Distribution of arsenic bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

The distribution of arsenic in the form bound to Fe-Mn (hydr-) oxides (Figure 22) is very similar to the distribution of this element bound to organic matter both in the Piilola and Novye Pesky areas.

Cu

The main form of copper is bound to Fe-Mn (hydr-)oxides in both study areas and "insoluble" form in Novye Peski (Figure 23).

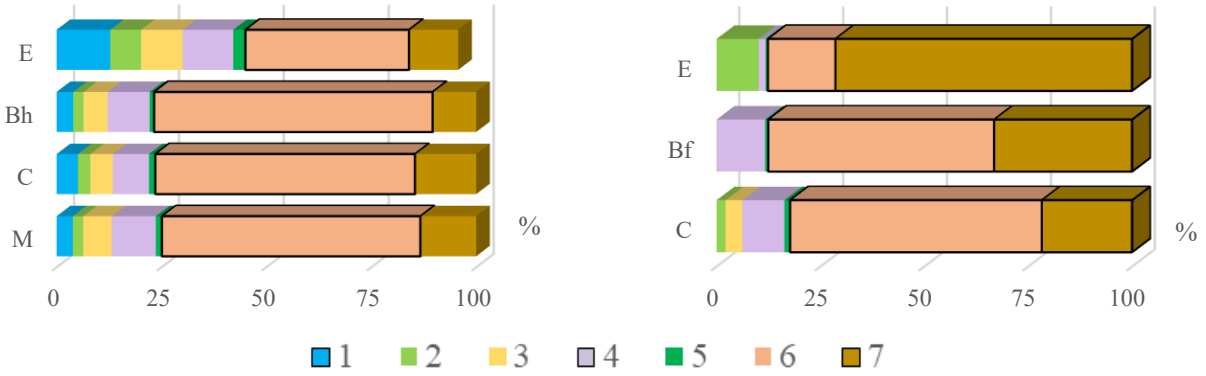


Fig. 23. Forms of copper in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – copper in residue.

Below the distribution of copper bound to Fe-Mn (hydr-)oxides is presented (Figure 24). The accumulation of this element in the horizons of loose sediments occurs from top to bottom within vertical profile, except for profiles No. 4 and No. 3, in which an increase in concentration is observed in the illuvial horizon.

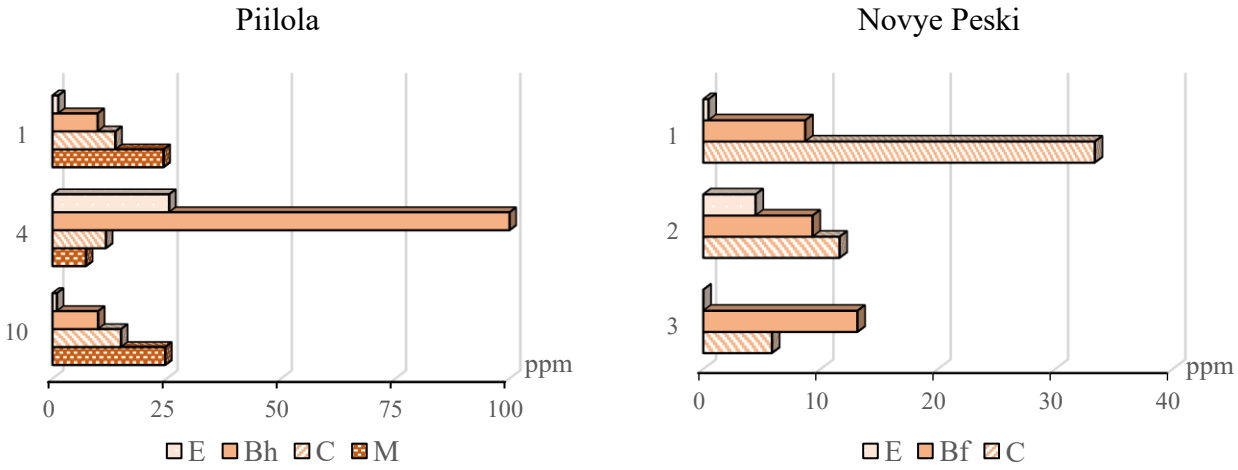


Fig. 24. Distribution of copper bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

Ag

The main form of silver in the Piilola area is bound to Fe-Mn (hydr-)oxides, and minor, but detected in all loose sediment horizons – bound to organic matter and "insoluble" (Figure 25). In the Novye Peski area, silver is also bound to Fe-Mn (hydr-)oxides, but mainly in the E horizon, in the B_f horizon – mainly in the "insoluble" and bound to organic matter, and in the C horizon – ‘insoluble".

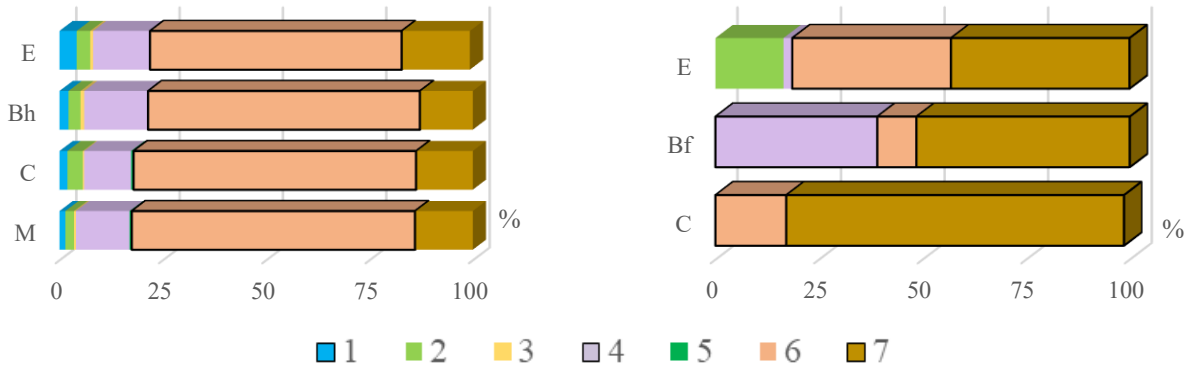


Fig. 25. Forms of silver in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – silver in residue.

Silver has a non-uniform distribution in the horizons of the loose sediments. If in the Piilola area in the eluvial horizon, silver bound to Fe-Mn (hydr-) oxides accumulates less, then in the Novye Peski area its highest concentrations in this form are in eluvial horizon, despite the fact that removal of iron mineral phases is characteristic for that horizon (Figure 26).

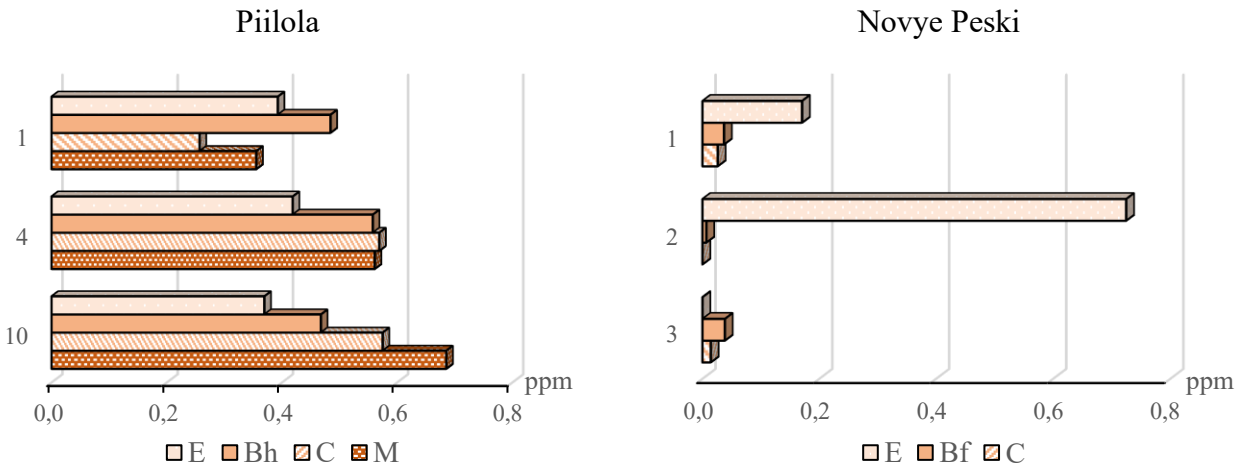


Fig. 26. Distribution of silver bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

Ni

The main forms of nickel in the horizons of the loose sediments in both areas are "insoluble" and bound to Fe-Mn (hydr-)oxides (Figure 27), and the percentage of the firs one is minimal in the illuvial and maximum in the eluvial horizons, although for gold is vice versa.

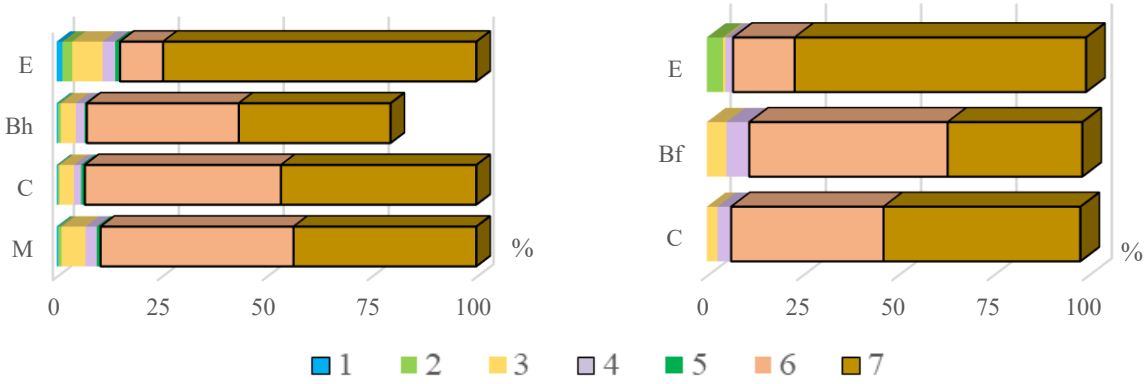


Fig. 27. Forms of nickel in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – nickel in residue.

The accumulation of nickel bound to Fe-Mn (hydr-)oxides in the Novye Peski area occurs mainly in the Bf horizon, and the increase in concentration in this horizon can be traced from profile No. 1 to No. 3 (from profile above the mineralized zone to the barren one) (Figure 28). In the Piilola area, in the same form, the highest nickel contents are in horizon C and moraine. Here, an increase in concentration, for example, in horizon C, occurs from profile No. 1 to No. 10.

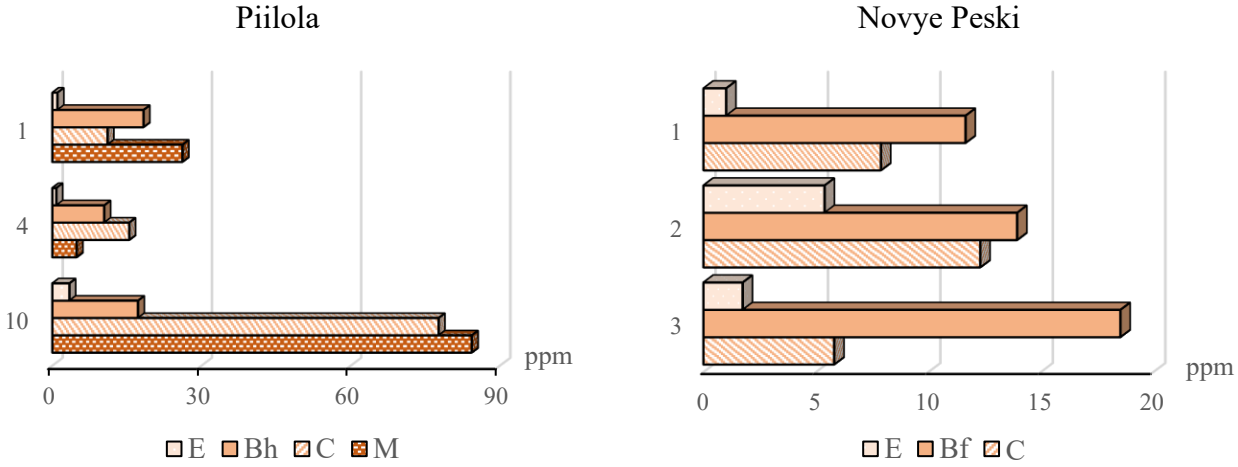


Fig. 28. Distribution of nickel bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

Mo

The main form of molybdenum in the Piilola area is the bound to organic matter and in a less grade strongly adsorbed, bound to Fe-Mn (hydr-)oxides. At the Novye Peski, the main form of molybdenum is bound to Fe-Mn (hydr-)oxides (Figure 29).

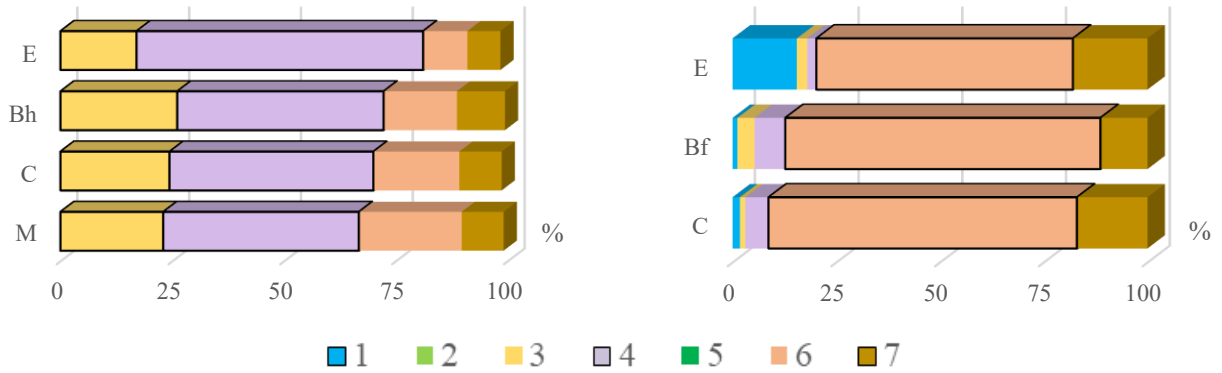


Fig. 29. Forms of molybdenum in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – molybdenum in residue.

The distribution of molybdenum in major forms is shown at the Figure 30. In the Novye Peski area, the concentration of molybdenum bound to Fe-Mn (hydr-)oxides is different within each profile, however, in the C and B_f horizons is some, but not obvious tendency of concentration decreasing from profile No. 1 to No. 3 (from profile above the mineralized zone to the barren one). In the Piilola area, where the form bound to Fe-Mn (hydr-)oxides is a minor one, a weak tendency of concentration decreasing is in horizon C from profile No.1 to No.10 and in the moraine vice versa: from profile No.10 to No.1 (Figure 30a).

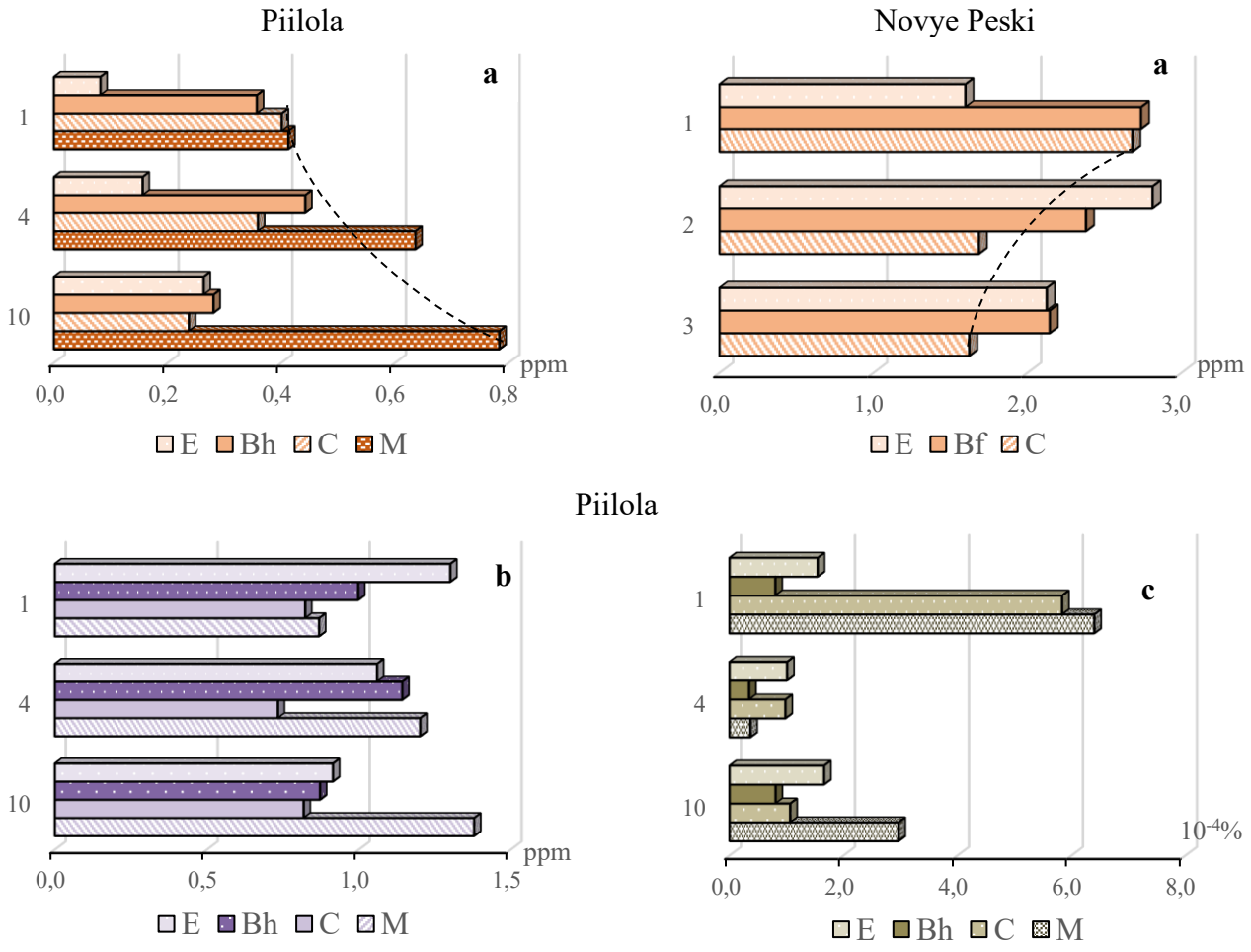


Fig. 30. Distribution of molybdenum bound to Fe-Mn (hydr-)oxides (a) and bound to organic matter (b) and Mo/Corg ratio changes (c) in loose sediments of Piilola and Novye Peski areas.

Since the one of the major molybdenum forms in the Piilola area is bound to organic matter, let us consider the distribution of the element in this form in the horizons of the loose sediment in more detail (Figure 30 b). A decrease in the concentration of the element from profile No.1 to profile No.10 is observed in horizon E, as well as for gold, however, the maximum concentration of molybdenum occurs in the moraine, in which a decrease in concentration occurs from profile No.10 to profile No.1. If we consider the Mo/C_{org} ratio (Figure 30 c), then here, as well as for gold, the highest value is in profile No.1.

Sb

For antimony, the main forms, as for molybdenum, are bound to organic matter and in a less grade, bound to Fe-Mn (hydr-)oxides in the Piilola area and only bound to Fe-Mn (hydr-) oxides in the Novye Peski area (Figure 31).

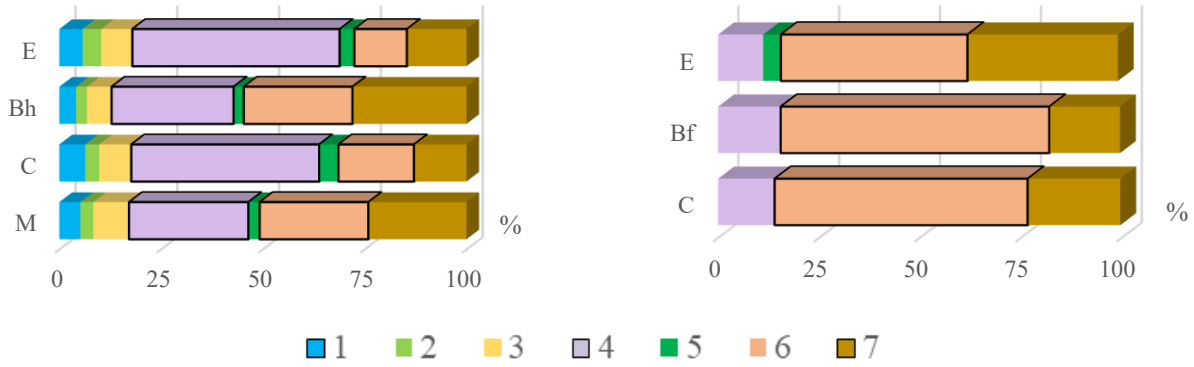


Fig. 31. Forms of antimony in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – antimony in residue.

Comparing the change in the proportion of forms of antimony bound to organic matter and bound to Fe-Mn (hydr-) oxides in the Piilola area, it can be noted that the proportion of the firs one increases in horizons with a low content of oxides and hydroxides of iron and manganese and decreases in horizons that are characterized by an increase in the content of these phases.

The highest content of antimony in the form bound to Fe-Mn (hydr-)oxides are mainly in the illuvial horizon in both areas and in the moraine in the Piilola (Figure 32). The highest concentrations were detected in profile No.1 at the Novye Peski and No.4 in the Piilola area.

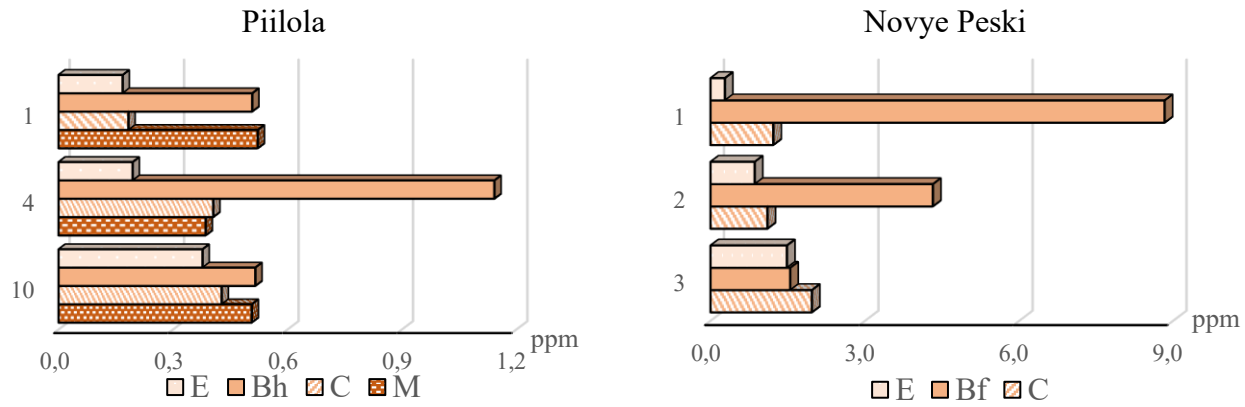


Fig. 32. Distribution of antimony bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

Antimony bound to organic matter has a distribution trend similar to gold in the horizons of the loose sediment in the Piilola area. Both elements are characterized by a decrease in concentration from profile No.1 to No. 10 in the E and Bh horizons, and when considering the distribution of Sb/C_{org} values, this tendency also remains for the eluvial horizon and C, but for C it is more contrast (Figure 33).

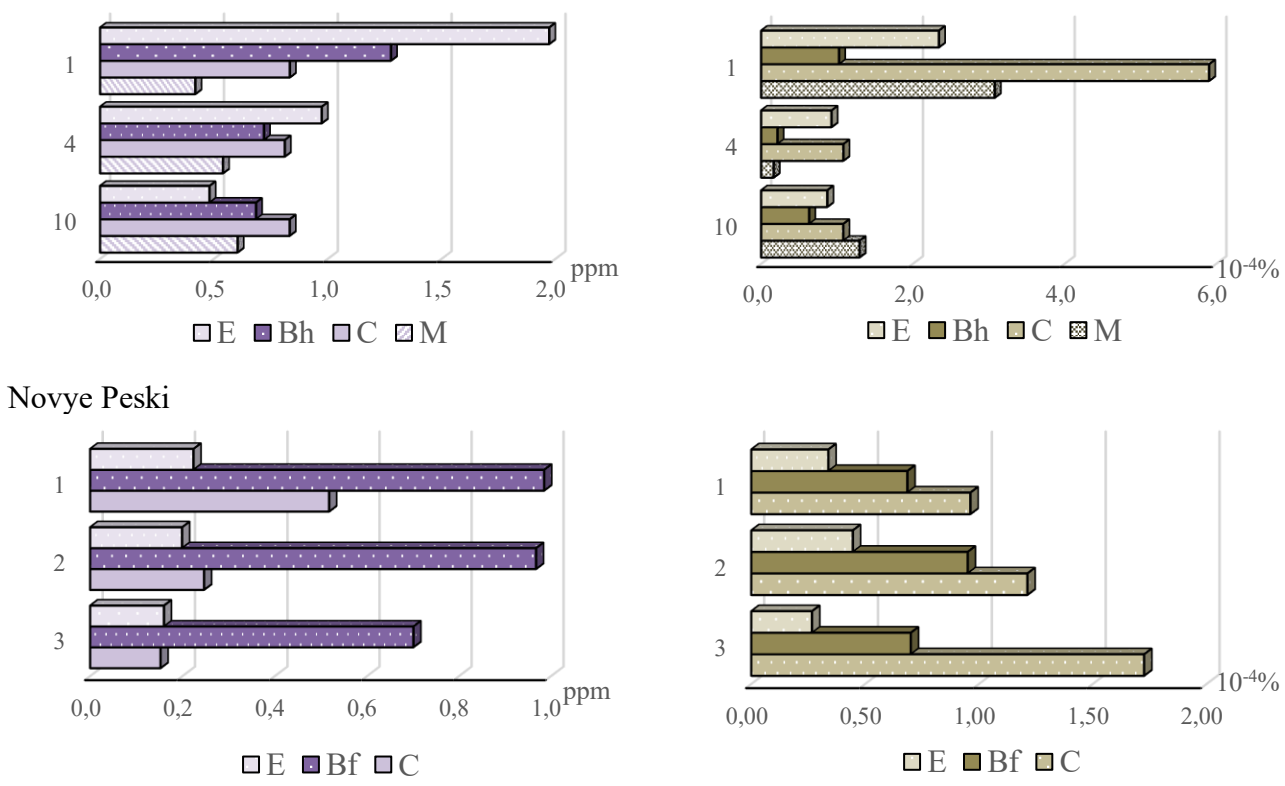


Fig. 33. Distribution of antimony bound to organic matter (on the left) and Sb/Corg ratio (on the right) in horizons of loose sediments in Piilola and Novye Peski areas.

At the Novye Peski area, antimony has a distribution tendency similar to gold only as of Sb/C_{org} ratio, in the same manner as for Au/C_{org} the highest values of Sb/C_{org} are in each profile are in horizon C and their increase goes from the profile over the mineralized zone to the profile over barren zone, but an increase in the concentration of antimony bound to organic matter goes from the barren zone to the ore zone in the B_f and C horizons, which is opposite to Au.

Se

In both areas, selenium is predominantly in the "insoluble" form. Among the mobile ones, the main forms are bound to organic matter and bound to Fe-Mn (hydr-)oxides (Figure 34).

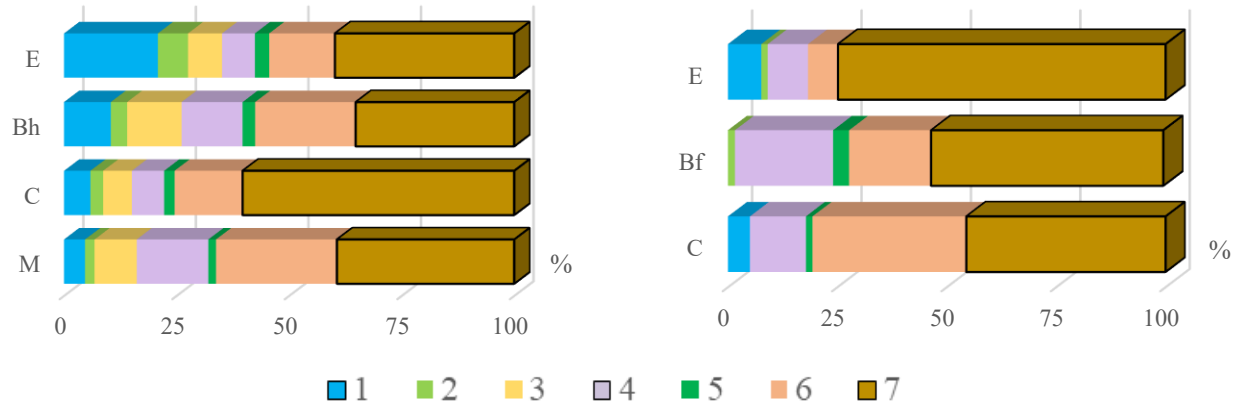


Fig. 34. Forms of selenium in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – selenium in residue.

The accumulation of selenium in the form bound to Fe-Mn (hydr-)oxides mainly is in the lower horizons: in moraine in the Piilola and horizon C in the Novye Pesky, in which the highest concentrations are found in profile No. 1 in both areas (Figure 35). A gradual increase in concentration from the barren zone to the mineralized zone occurs in the E and C horizons in the Novye Peski and in similar horizons in the Piilola area from profile No. 10 to No. 1.

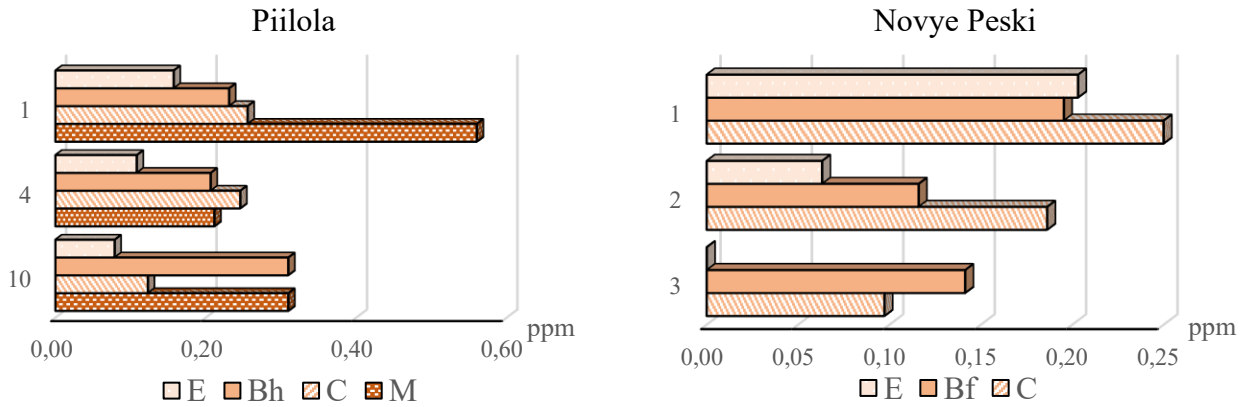


Fig 35. Distribution of selenium bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

The distribution of selenium bound to organic matter is shown at Figure 36. In the Novye Peski area, selenium accumulates in the Bf horizon, in which the highest concentrations are in the profiles above the mineralized and barren zones, however in the C horizon there is a tendency of an increase in concentration from profile No.3 to No.1, although it is not contrast. Also, when considering the values of the Se/C_{org} ratio, there is no distribution tendency that indicates the mineralized zone. In the Piilola area, selenium has different distribution trends in each profile. An increase in concentration in horizon

C occurs from profile No.1 to No.10, in horizon E – vice versa, but this tendency is insignificantly expressed. The Se/C_{org} ratio has the highest value in profile No1.

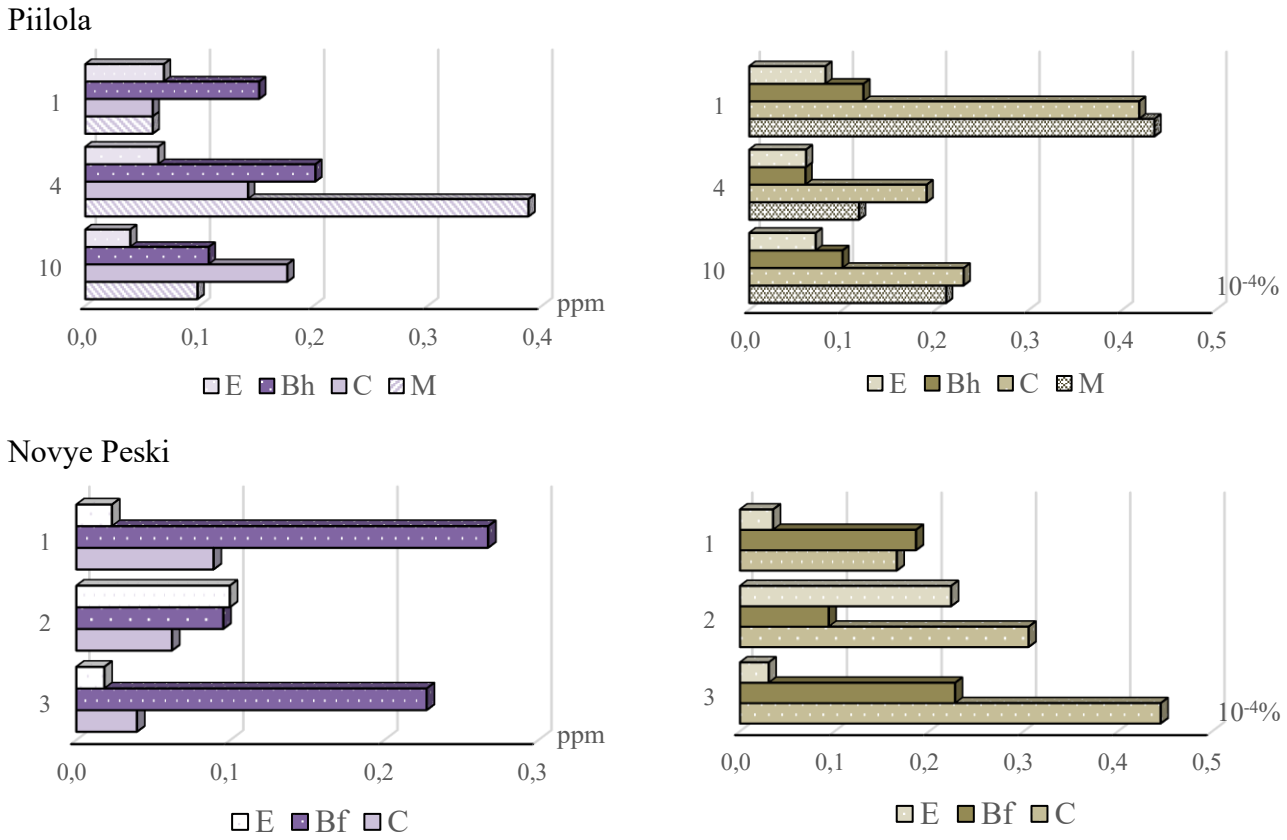


Fig. 36. Distribution of selenium bound to organic matter (on the left) and Se/Corg ratio (on the right) in horizons of loose sediments in Piilola and Novye Peski areas.

Bi

The main forms of bismuth occurrence in both areas are bound to Fe-Mn (hydr-)oxides and "insoluble" in less, while the percentage of the first one is maximal in the bottom horizon (Figure 37).

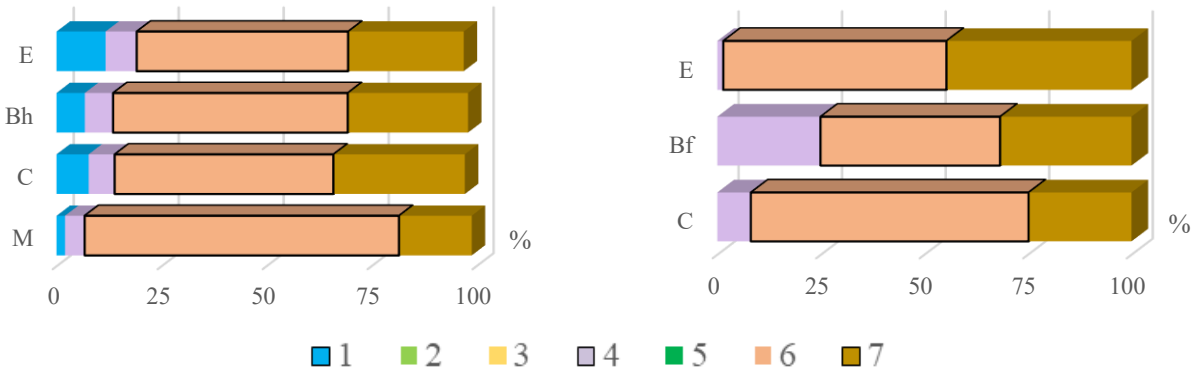


Fig. 37. Forms of bismuth in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – bismuth in residue.

The highest concentration of bismuth bound to Fe-Mn (hydr-)oxides is in the moraine in the Piilola area and in horizon C in the Novye Peski (Figure 38); however, in the last, in the profile over the

barren zone, the highest concentration of bismuth is in the horizon Bf. An increase in the content of bismuth from the barren zone to the ore zone is observed in horizon C and less in E, which is similar to the distribution of selenium in this form. At the Piilola site, the highest bismuth content was found in profile No. 4.

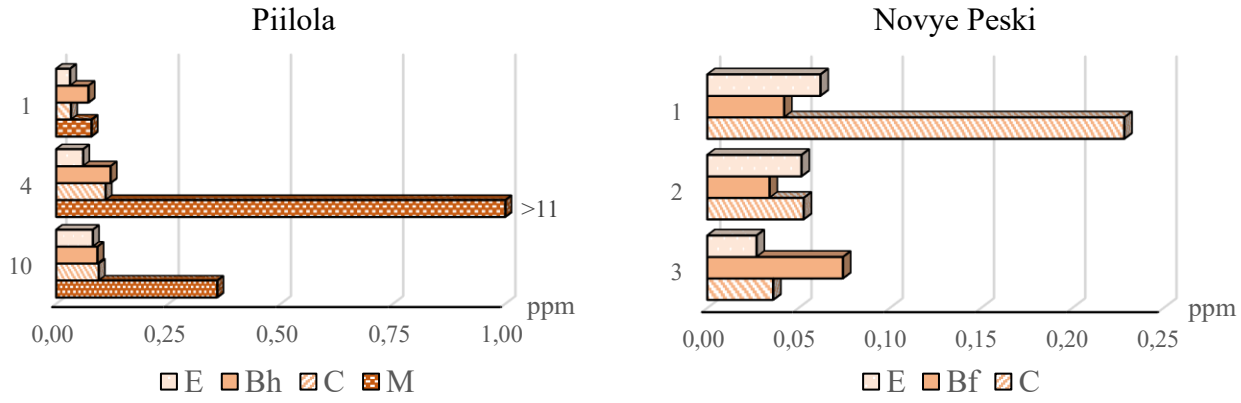


Fig. 38. Distribution of bismuth bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

Te

The distribution of tellurium in various forms is very complex (Figure 39). In the Piilola area, this element is more or less detected in all forms studied in this work. In the Novye Peski area, this element was not detected in form bound to Fe-Mn (hydr-) oxides. But among all forms the major for this element are strongly adsorbed and bound to organic matter in both areas.

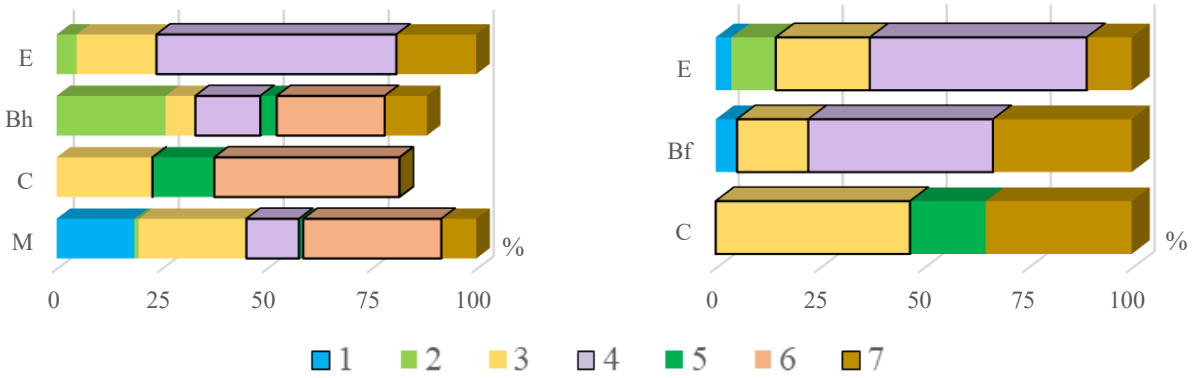


Fig. 39. Forms of tellurium in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – tellurium in residue.

Zn

In both study areas, the main form of zinc is bound to Fe-Mn (hydr-)oxides, and loosely adsorbed is also major for zinc but only in the Piilola area, it becomes minor at the Novye Peski (Figure 40).

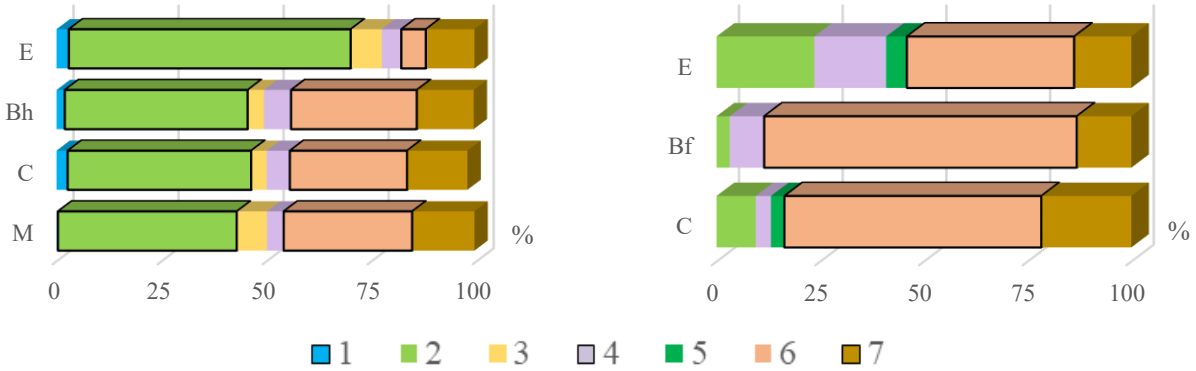


Fig. 40. Forms of zinc in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – zinc in residue.

The highest accumulation of loosely adsorbed zinc in both areas is observed in horizon E, and in the Novye Peski area, an increase in concentration of that form is from profile No.3 to No.1 (Figure 41). In the Piilola area, an increase in concentration occurs from profile No.10 to No.1 in each horizon, but it is more contrast in eluvial one.

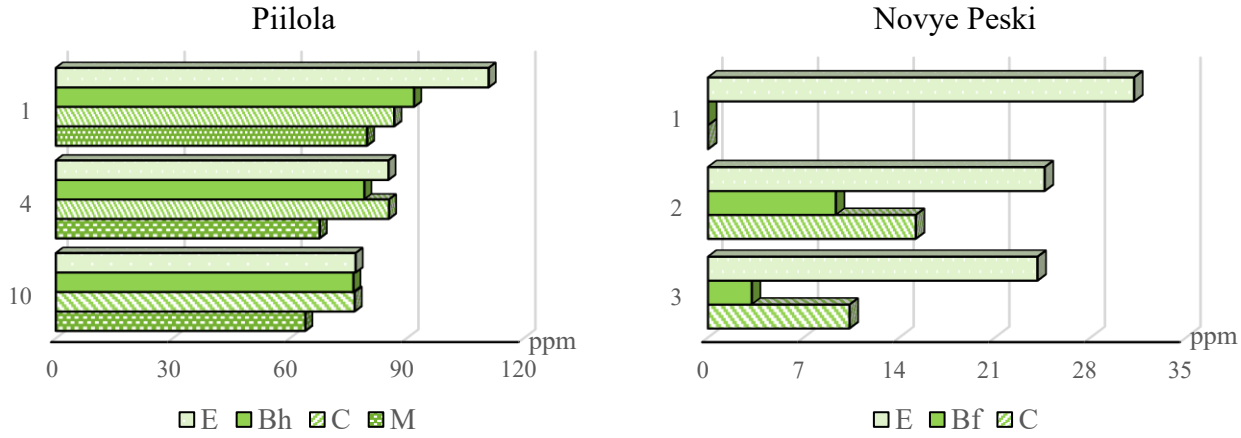


Fig. 41. Distribution of loosely adsorbed zinc within profiles in Piilola and Novye Peski areas.

The distribution of zinc bound to Fe-Mn (hydr-) oxides has different trends in both territories (Figure 42). In the Novye Peski area, the highest concentration of this element was detected in the Bf horizon of profile above the barren zone, however, an increase in concentration from profile No.3 to No.1 (above the mineralized zone) can be traced in horizon C. In the Piilola area, the highest zinc concentration was detected in profile No. 1 in horizon C. In this territory it is impossible to distinguish one horizon in which zinc bound to Fe-Mn (hydr-) oxides preferably concentrate, since the highest zinc contents are detected in a different horizon within each profile.

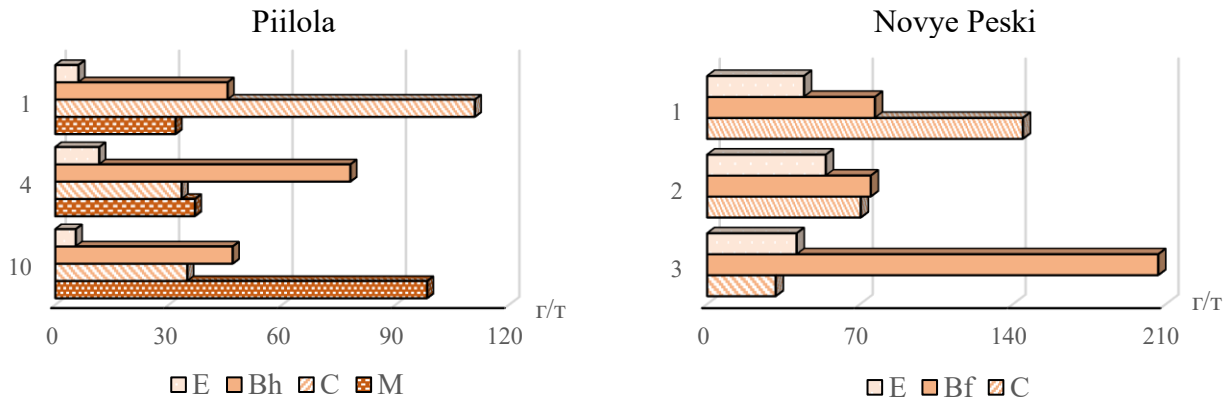


Fig. 42. Distribution of zinc bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

Pb

The main forms of lead in both areas are "insoluble" and bound to Fe-Mn (hydr-) oxides. (Figure 43). In the Novye Peski area, an increase in the interaction of the element with humus acids can be noted in the B_f horizon, in which the percentage of the form bound to organic matter increases and the percentage of "insoluble" decreases.

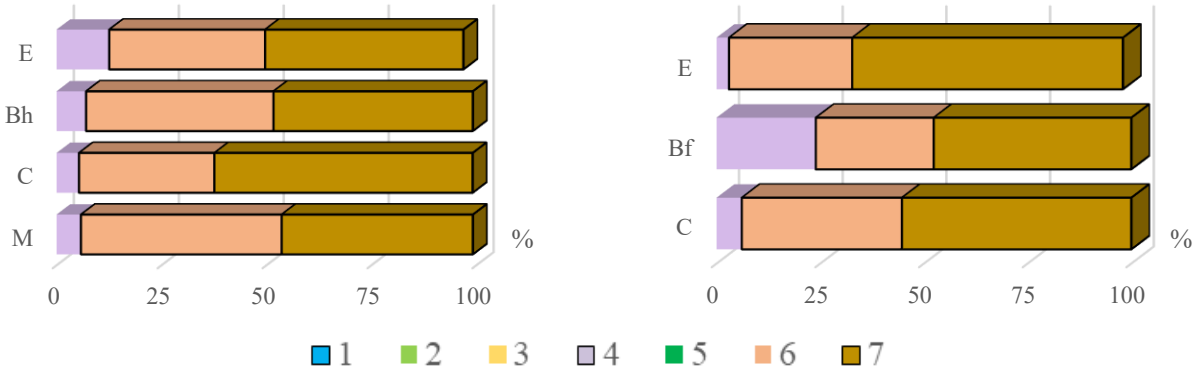


Fig. 43. Forms of lead in loose sediment in the Piilola (on the left) and Novye Peski (on the right) areas. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – lead in residue.

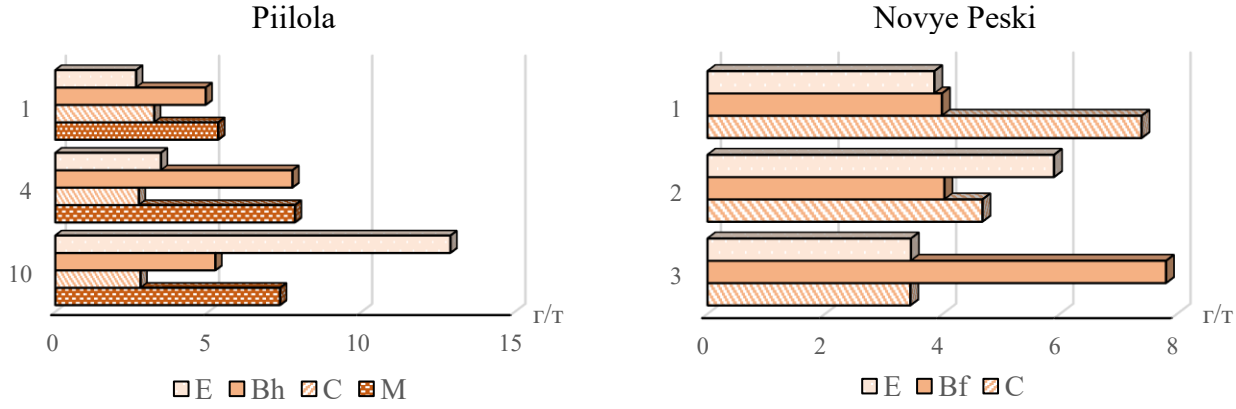


Fig. 44. Distribution of lead bound to Fe-Mn (hydr-)oxides within profiles.

The distribution of lead lead bound to Fe-Mn (hydr-) oxides in the loose sediment at the Novye Peski (Figure 44) has features in common with zinc: an increase in concentration from profile No. 3 to No. 1 in horizon C is also traced, accumulation in horizon Bf in the profile above the barren zone. In the Piilola area, lead accumulates in the Bh and C horizons, however, its maximum concentration is detected in the E within profile No.10, althought the accumulation in this horizonon in this form should be insignificant.

Having considered the main features of gold and pathfinders distribution in the horizons of the loose sediments in the Piilola and Novye Peski areas, the following can be noted:

- among the studied elements, a significant percentage of water-soluble form is characteristic for gold only, and it is in both areas. The informative horizon[3] for water-soluble form is the eluvial one.

- a significant percentage of loosely adsorbed form is characteristic only for zinc in the Piilola area and less in the loose sediment in the Novye Peski area. The informative horizont for loosely adsorbed zinc is E horizon in both areas, as for water-soluble gold.

- a strongly adsorbed form is more typical for elements in the loose sediment of the Piilola area than in Novye Peski, especially for arsenic and molybdenum.Tellurium in this form is detected in both study areas, where horizon C is informative for this element and moraine in the Piilola area. The maximum As concentrations in this form are in horizon C in both areas (profile No.10 and profile No.1 in the Novye Peski area), however, in profiles No.1 and No.4 in the Piilola area, this element accumulates to mainly in the illuvial horizon and moraine. Strongly adsorbed molybdenum accumulates in the Bh horizon and moraine in the Piilola area. Even though the percentage of molybdenum in a strongly adsorbed form is very small in the Novye Peski, this element also has the highest concentrations in the B_f horizon in this area.

The main part of the studied elements is more or less bound to organic matter, especially gold. However, the predominance of this form of elements does not always make it possible to identify a zone of ore mineralization, for instance: gold bound to organic matter in the Novye Peski area. If we consider the change in the concentrations of elements from profile No.3 to No.1, in the form bound to organic matter (meaning even those for which the percentage of this form is insignificant), then in the Novye Peski area the elements, for which the considered form will be informative in any of the horizons, can be unified (Table 12). In the Piilola area, elements can also be grouped depending on the

[3] that is, in which there is an accumulation of a chemical element and increased content of this element is an indicator of the ore mineralization presence.

change in their content from profile No.10 to No.1, since in this sequence the concentration of gold in major mobile forms increase (Table 12).

Table 12. Informativeness of content of elements bound to organic matter in different horizons of the loose sediments. For a chemical element in brackets, the informativeness is poor.

Horizon	**Piilola**	**Novye Peski**
E	Au, Sb, Te, (Zn), (Mo)	Ag, (Sb), (Cu)
$B_{h(f)}$	(Au), Sb, (Bi)	Bi, Sb, (As)
C		Sb, Se, As
M		-
Not informative	Pb, As, Cu, Ag, Se, Ni	Pb, Te, Mo, Zn, Ni, Au

In the Novye Peski area, the form bound to organic matter is not informative for gold, however, in this form, some of the pathfinder elements have a tendency in concentration increase from the profile above the barren zone to the profile above the mineralized zone, for which this form is not the main one (except As, Se), therefore, the concentrations in this form have low values: Sb, Ag, Cu in the eluvial horizon, Bi in the illuvial horizon and Sb, Se, As in the C horizon. In the Piilola area, Sb and Te have a distribution similar to gold in the form bound to organic matter in the eluvial horizon and in the B_h horizon – Bi, Sb, Te.

- bound to carbonates form is not typical for the studied elements and mainly it percentage is a few % of the gross content.

- bound to Fe-Mn (hydr-)oxides is the main form for almost all pathfinder elements. Their accumulation in this form in the Piilola area is mainly in the Bh horizon and/or moraine. In this area, the informativeness of pathfinder elements was also based on increasing the concentrations from profile No10 to No.1 (Table 13). In the Novye Peski area, the informativeness value of a chemical element bound to Fe-Mn (hydr-)oxides was based on the highest concentration in the profile over the mineralized zone compare to other profiles (Table 13).

Table 13. Informativeness of content of elements bound to Fe-Mn (hydr-)oxides in different horizons of the loose sediments. For a chemical element in brackets, the informativeness is poor.

Horizon	Novye Peski	Piilola	
		Elements, whose concentration increases similarly to gold from profile No. 10 to No. 1	Elements, whose concentrations increase is drifted away from gold and which accumulate in profiles No. 4 and No. 10
E	Se, (Bi)		Pb
$B_{h(f)}$	Sb, (As), (Au)		Cu, Sb, Te
C	As, Cu, Zn, Bi, (Pb)	Mo	Ni
M	-	Zn (Se)	As, Ni, Ag, Mo, Te, Bi
Not informative	Ni, Mo, Ag	Au, As, Ni, Sb, Cu, Te, Ag, Bi, Pb	

For the elements bound to Fe-Mn (hydr-)oxides in Novye Peski, the informative horizons are the illuvial and C. In the Piilola area, the pathfinder elements concentrate mainly in the illuvial horizon and moraine; however, these concentrations seem to be moved in a distance from profile No. 1 to profile No. 4, No. 10, but the value of informativeness was based on high gold content in profile No.1, that is why only a few elements bound to Fe-Mn (hydr-)oxides are informative.

The generalized results of the sequential extraction experiment for mobile forms determination demonstrate differences and similarities in the concentration of elements in the loose sediments, depending on the type of form. In the Novye Peski area, the most informative horizons are the illuvial and C. In the Piilola area, the concentration of pathfinder elements is in the illuvial horizon and moraine, however, depending on the form the maximum concentration of these elements can drift away from the area with high gold concentrations. In gold mobile forms analysis, the most informative is horizon E in both study areas.

The results presented in this section make it possible to substantiate the 2nd statement:

Mobile forms of gold and pathfinder elements have different distribution tendencies in the horizons of the surface sediments. When considering the prevailing mobile forms the most informative (i.e., to locte the mineralization zone) for gold is the eluvial horizon, and for pathfinder elements - the illuvial and the horizon developing over the bedrock. When analyzing the mobile forms of pathfinders in surface sediments, one should consider the possibility in their anomalous concentrations offset away from gold.

Chapter 6. Fulvates and humates of gold and pathfinder elements

6.1 Characteristics of humic substances

Humic substances are a special class of natural high-molecular heterogeneous nitrogen-containing organic compounds of dark brown color, characterized by an amorphous state and the absence of a strict constancy of chemical composition (Martynova, 2011). Humic substances are extracted from the soil by alkali solutions, neutral salts or organic solvents (Kononova, 1963).

Humic substances in the biosphere perform a number of diverse functions, among which the main are accumulative, transport, regulatory, protective, and physiological (Orlov, 1993).

Despite numerous attempts to classify humic substances, questions about the nomenclature and the corresponding terminology of these compounds have not yet been fully resolved (Popov, 2004). Humic substances include humic (humus) acids, humin (non-hydrolyzable residue) and prohumic substances (otherwise melanins or praguminous) (Figure 45).

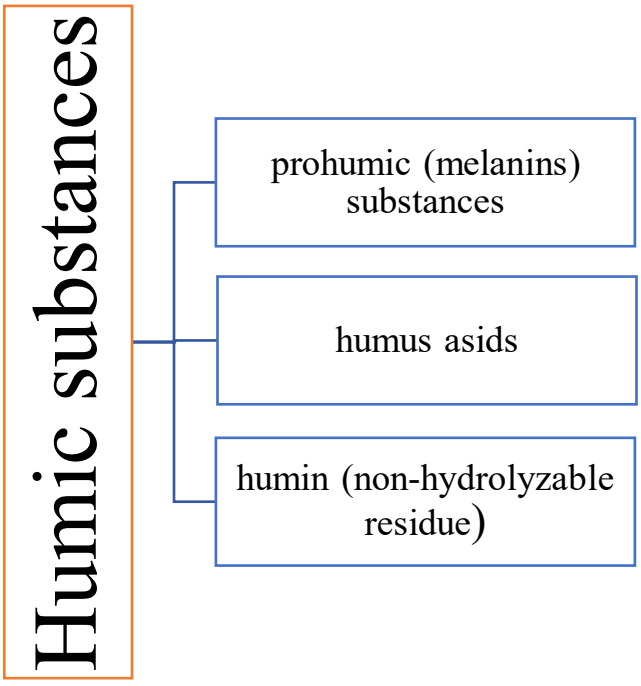


Fig. 45. Classification of humic substances (Popov, 2004).

Humus acids have a significant ability to form complex and inner-complex compounds with iron and aluminum, as well as with copper and other polyvalent cations. Humic substances actively react with cations and metal oxides and hydroxides and complex soil minerals, forming chemically diverse and biologically stable compounds (Popov, 2004). The coordination bond of humic substances with metals is formed through nitrogen, oxygen, sulfur. Oxygen-containing functional groups (–COOH, phenolic and alcohol –OH, as well as >C=O), which are part of humic substances, can form stable

complexes with metal ions. There is evidence that amine ($–NH_2$), amide ($–CO – NH_2$), and imine (>C=NH) groups are involved in the formation of organometallic complexes (Popov, 2004). Since humus acids contain differently charged functional groups: acidic (for example, –COOH and $–OH_f$) and basic (for example, $–NH_2$, > NH and > N–), these substances can be attributed to ampholytic compounds. Depending on the pH of the medium, ampholytic compounds have anionic or cationic properties. During the sorption of metal ions by a humic substance, they can enter both the cationic and anionic parts of humus acids (Popov, 2004)

The most common methods for studying humus acids are based on their different solubility in solutions of alkalis and acids, and sometimes some salts or in organic solvents. Humus acids of natural objects, depending on the extraction method, are subdivided into humic acid, fulvic acid, himatomelanic acid (Figure 46) (Popov, 2004), but the percentage of the last one in the composition of humic substances is very small (Orlov, et al., 1996).

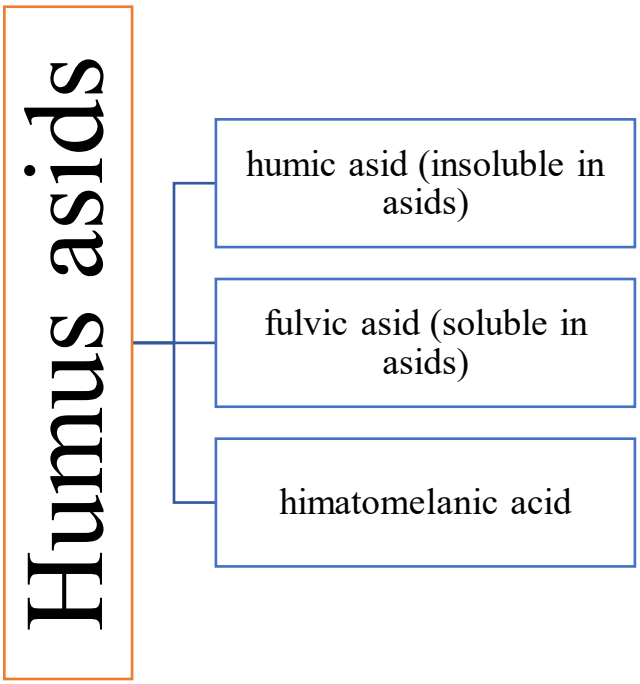


Fig. 46. Humus acids of natural objects (Popov, 2004).

Humic acid (HA) is a fraction of humus acids, which are considered to be soluble in alkalis and insoluble in acids. Salts of humic acid - humates. Humic acid are high-molecular-weight, amorphous, dark-colored organic substances, the structure of which has not been finally established (Martynova, 2011). HA are capable of ion exchange reactions, form soluble and insoluble humates, and are a powerful geochemical agent that contribute the decomposition of rocks and minerals, concentration, dispersion, and redeposition of elements in the earth's crust (Martynova, 2011).

Humic acid form inner-complex compounds with many metals, which, depending on the pH of the medium, become mobile or form strong compounds insoluble in water. In this case, humic acid form complex compounds with metals mainly at low pH values, while fulvic acid – in neutral and alkaline

media. For example, the optimal pH zone for binding copper sulfate with humic acid extracted from peat is in the range of 2.5 – 3.5, and with fulvic acid - about 6.0 (Popov, 2004).

Fulvic acid (FA) is a fraction of humus acids soluble in water, alkalis and acids. Due to the strongly acidic reaction and good solubility in water, FA vigorously destroy the mineral part of the soil. At the same time, the degree of the destructive effect of FA on minerals also depends on the HA content in the soil; the less HA in it, the stronger the effect of the FA (Martynova, 2011). When migrating through the soil, fulvic acid form water-soluble fulvates of alkali and alkali-earth metals, complex salts with sesquioxides, washed out from the upper part of the soil profile by downward stream. As fulvic acid is saturated with sesquioxides, these complex organo-mineral compounds precipitate (Kaurichev et al., 1969).

In 1879 Julien (Julien, 1879) put forward a suggestion about the effect of humic substances on the deposition of gold in placer deposits, then Lungwitz (1900) showed that the migration ability of gold in surface water increases if dissolved organic matter is present. Freise (1931) presented experimental proof of the ability of humus acids to dissolve gold. Since then, various results of studies of the interaction of gold and organic matter have been published (Ong, et al., 1974; Machesky, et al., 1992; Bowel, et al., 1993; Varshal, et al., 2000; Fedoseeva, 2000; Kubrakova, et al., 2011). G.M. Varshal and coauthors (Varshal et al., 1990) note that the interaction of gold with humus acids and products of their diagenesis at different stages is the most important factor influencing on element behavior in a supergene zone. This interaction occurs at the stages of dissolution and transfer of gold (Zvyagintsev, 1941; (Ong, et al., 1969), as well as its concentration and the formation of gold deposits in weathering crusts, sedimentary, low-temperature hydrothermal (Roslyakov, 1981; Varshal, et al., 1990). In studies of fulvate systems at temperatures of 25 – 250 ° C, the authors (Varshal et al., 1983) showed that fulvate complexes of gold are stable in solutions for a long time at temperatures below 150 ° C, at higher temperatures precipitation occurred due to condensation of high molecular weight organic ligands and concentration of gold on this sediment (Varshal, et al., 1983; Varshal, et al., 1984).

The interaction of gold with organic matter can contribute to both its migration and concentration: interaction with FA conducts mainly to the formation of soluble complex compounds and an increase in the migration of gold in the supergene zone; interaction with humic acid contributes to the deposition of gold and, therefore, its concentration. G.M. Varshal and coauthors (Varshal et al. 1990) demonstrated that fulvate complexes of gold are the main migration form of this element in many types of near-surface water.

6.2 Determination of gold and pathfinder elements bound to humic and fulvic acids

In this work, the gold in water-soluble form and bound to organic matter was identified. The higher content of gold bound to organic matter is in the eluvial horizon in the Piilola area, while in the Novye Peski area, the highest concentration of the element in this form is in C horizon. In both cases, there is no correlation with the trend of C_{org} distribution within the profile, and these facts require more detailed consideration to explain the reasons of this. According to the review presented above, such a distribution of the element may be associated with the formation of complexes with humic and fulvic acids (Korshunova et al., 2018).

The identification of migration features of the gold and pathfinder elemens bound to different organic fractions was carried out by determining those elements concentrations in the extracts of HA and FA obtained from samples of the loose sediments. Exreaction of HA and FA was carried out by the pyrophosphate express method of Kononova and Belchikova (Kononova et al., 1961) modified by V.V. Ponomareva and T.A. Plotnikova (Novitsky et al., 2009). The amount of HA and FA carbon was determined by the method of I.V. Tyurin modified by V.N. Simakova (Novitsky et al., 2009). The concentrations of the chemical elements in the extracts of FA and HA were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry using an ELAN 6100 DRC device (analytical laboratory of VSEGEI), the analysis results are presented in Appendix No. 2, section 2.2. The results of determining the amount of carbon HA and FA are presented in Table 14.

Table 14. The content of HA and FA in the horizons of the loose sediments in the Piilola and Novye Peski areas.

Piilola				**Novye Peski**			
Profile	**Horizon**	**C_{HA}, mass. %**	**C_{FA}, mass. %**	**Profile**	**Horizon**	**C_{HA}, mass. %**	**C_{FA}, mass. %**
1	E	0,24	0,66	1	E	0,41	1,07
	B_h	0,15	1,05		B_f	0,25	1,13
	C	0,17	0,01		C	0,15	0,39
	M	0,10	0,10				
4	E	0,36	0,33	2	E	0,15	0,29
	B_h	0,50	5,50		B_f	0,16	1,09
	C	0,18	0,78		C	0,10	0,00
	M	0,66	2,54				
10	E	0,29	0,01	3	E	0,25	0,25
	B_h	1,25	1,20		B_f	0,16	0,67
	C	0,25	0,74		C	0,10	0,05
	M	0,25	1,43				

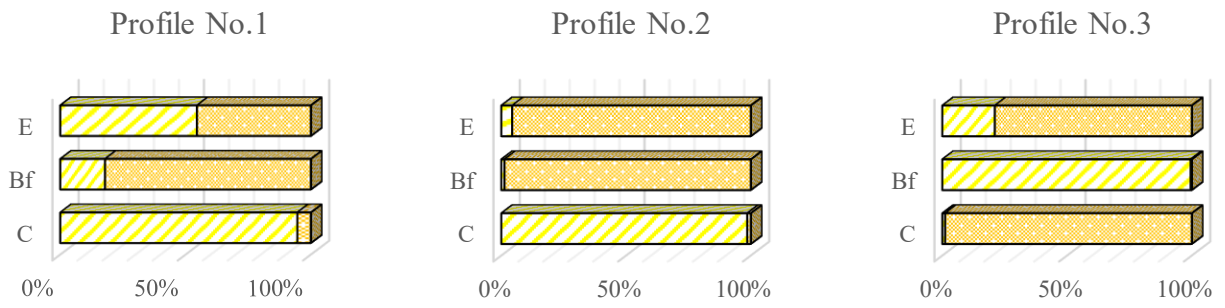
From the results presented in Table 15, it can be noticed that the soils of both sites have a predominantly fulvate humus composition, which does not contradict the characteristics of podzols

(Shishov, et al., 2004). In both areas, the highest fulvic acid content is characteristic of the illuvial horizon. The distribution of humic acid has a different character and is different at each area: for example, in the Novye Peski, the content of humic acid decreases from top to bottom within the profile, and in the Piilola area, this acid accumulates mainly in the B_h horizon and moraine, except for profile No.1, where the content decreases from top to bottom, as in Novye Pesky.

Au

Gold bound to humic acid is mainly in the upper soil horizons in both areas (Figure 47). In the bottom horizon, gold is bound to fulvic acid, except for profile No. 3. It can also be noted that the change in the percentage of gold bound to humic or fulvic asid does not correlate with the change in the contents of these fractions in the horizons of loose sediments. The highest gold contents were detected in the humic acid extracts of profiles No.1 in the illuvial horizon in the Novye Peski area and in the eluvial horizon in Piilola. As above, FA contribute to an increase in the migration of gold and formation of soluble complexes with this element, and HA - to its precipitation; therefore, let us compare the distribution of this element in "mobile" forms (Figure 48) with the distribution in the form bound to FA and HA (Figure 47). The form of gold bound to FA will be considered as water-soluble, since these forms are the most mobile.

Novye Peski



Piilola

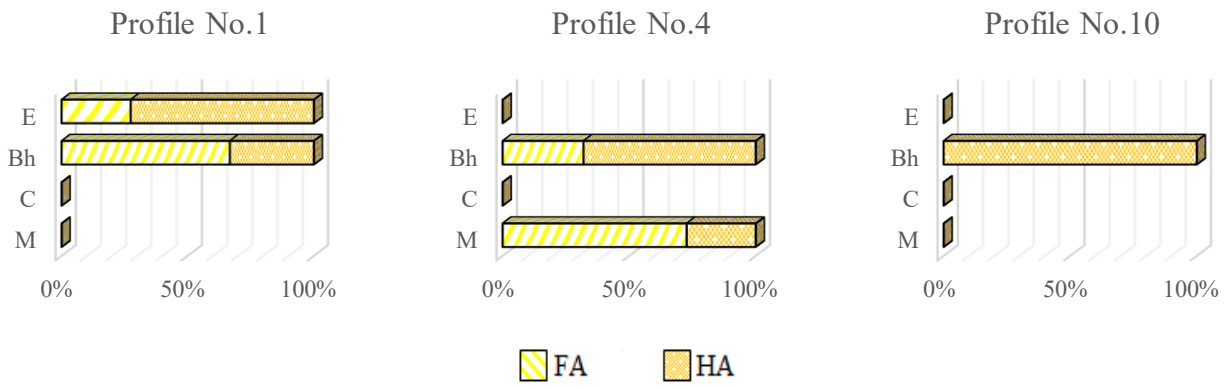


Fig. 47. Percentages of gold in extracts of fulvic (FA) and humic acids (HA).

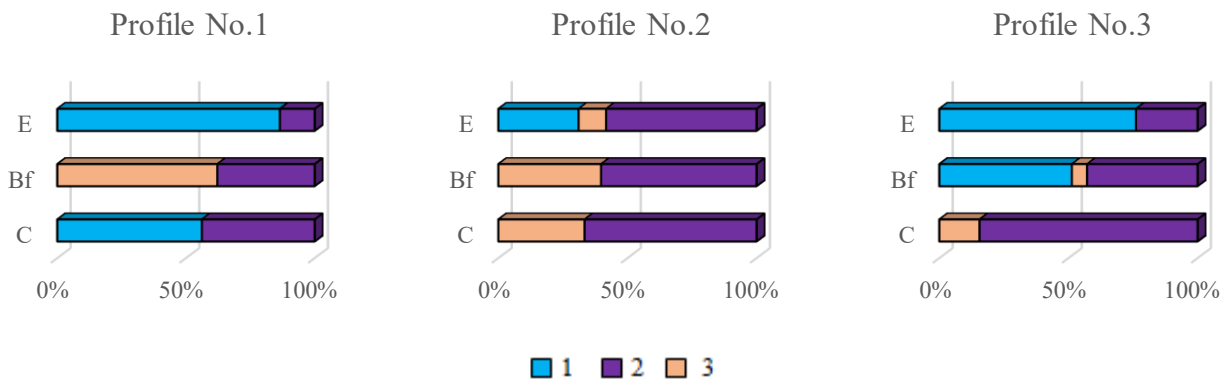


Fig. 48. Distribution of gold in mobile forms in Novye Peski area. 1 – water-soluble form, 2 – bound to organic matter, 3 - bound to Fe-Mn (hydr-)oxides.

Water-soluble forms are most typical for the E horizon in all the profiles, in the C horizon only over the mineralized zone and in the Bf horizon - over the barren zone. This distribution of water-soluble forms of gold does not correlates with the distribution of FA in soil profiles, but in some cases, it is similar to the distribution of gold bound to FA. Possibly, this specifity related to features of the interactions of FA with sesquioxides (Fe_2O_3, Al_2O_3) and gold with oxides and hydroxides of iron and manganese contained in soils. Depending on the environmental conditions, FA forms compounds with sesquioxides that are dissolved or precipitate. The more FA per unit of sesquioxides and the more diluted the solution, then the greater the mobility of the compounds. Such conditions are observed in the eluvial horizon E of podzols. With a significant predominance of iron and aluminum compounds in solutions, precipitation of components is observed. This is typical for illuvial horizons (Valkov, et al., 2004). In addition, the reason for such specifity can be the reduction and deposition of gold by iron oxides; also, the sorption of gold on iron oxides can occur without its reduction (Greffie, et al., 1996). If we compare the distribution of gold bound to Fe-Mn (hydr-)oxides, FA, HA, and water-soluble form, then in most cases, while a percentage of gold bound to Fe-Mn (hydr-)oxides decreases, the content of the water-soluble form and bound to FA increases. Also, in cases where the proportion of gold bound to FA and water-soluble decreases, the persentage of gold bound to HA and Fe-Mn (hydr-)oxides increases.

In the Piilola area, goldbound to FA and HA was detected, unfortunately, only in a few samples, based on the results of which it is not possible to make any conclusions.

Let us consider the distribution of the other chemical elements in the extracts of humic and fulvic acids.

As

In the Novye Peski area, arsenic bound only to FA, the accumulation of which is in the B_f and C horizons in the profiles above the mineralized and circum-ore zones, in the profile above the barren zone only in the B_f horizon (Figure 49). The highest arsenic contents are in the profile above the mineralized zone, where the concentration values are in several times higher than those in other profiles.

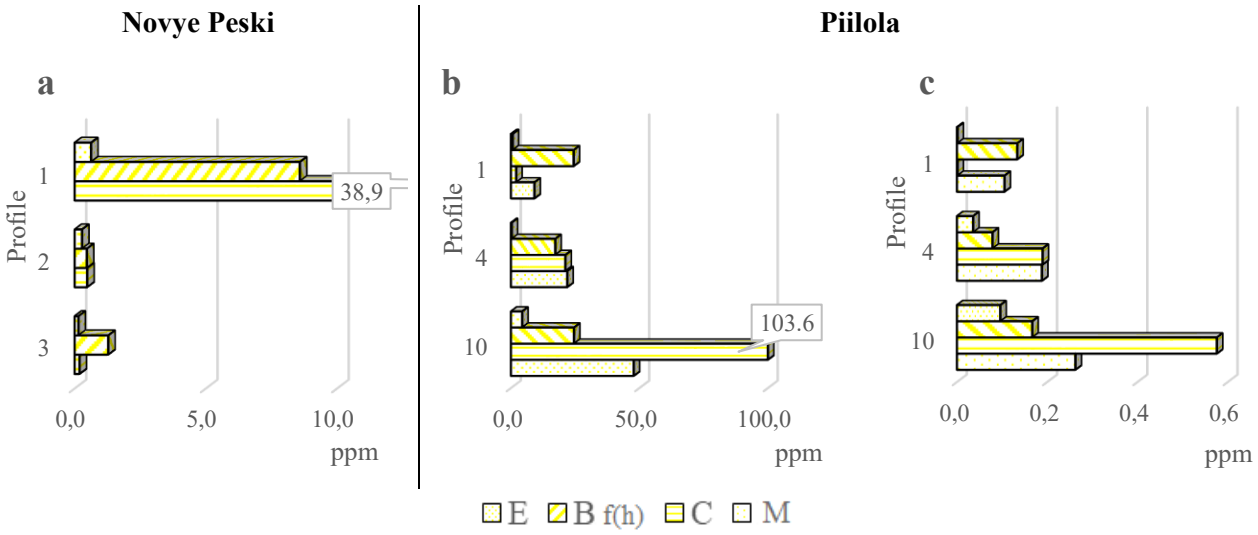
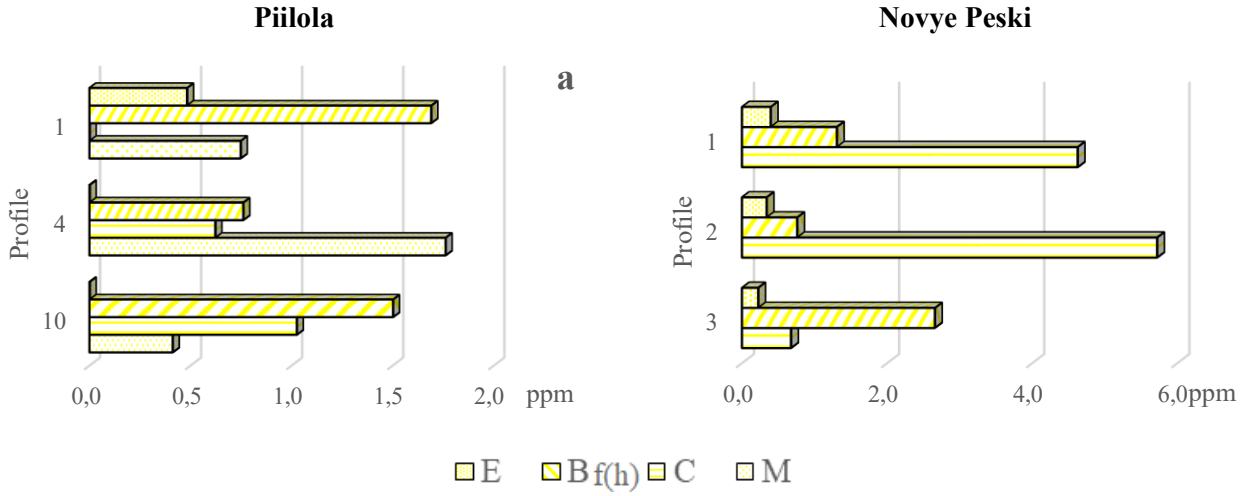


Fig. 49. Arsenic in HA (c) and FA (a,b) extracts of loose sediments in Piilola and Novye Peski area.

In the Piilola area, arsenic is also bound to fulvic acid; only insignificant amounts of this element are detected in the HA extracts. The accumulation of arsenic bound to fulvic acid are in horizon C of profiles No.4 and No.10 and in the illuvial horizon of profile No. 1. The high arsenic contents in the FA extracts in both areas, which exceed the previously obtained values for the form bound to organic matter, are most likely due to dissolution of strongly adsorbed forms.

Cu

Copper in the horizons of the loose sediments in both areas accumulates mainly in the form bound to FA (Figure 50). In the Novye Peski area, copper has a distribution similar to arsenic (Figure 49 a): the highest concentrations are in the C horizon in the profiles above the mineralized and circum-ore zones and in the illuvial horizon – outside them.



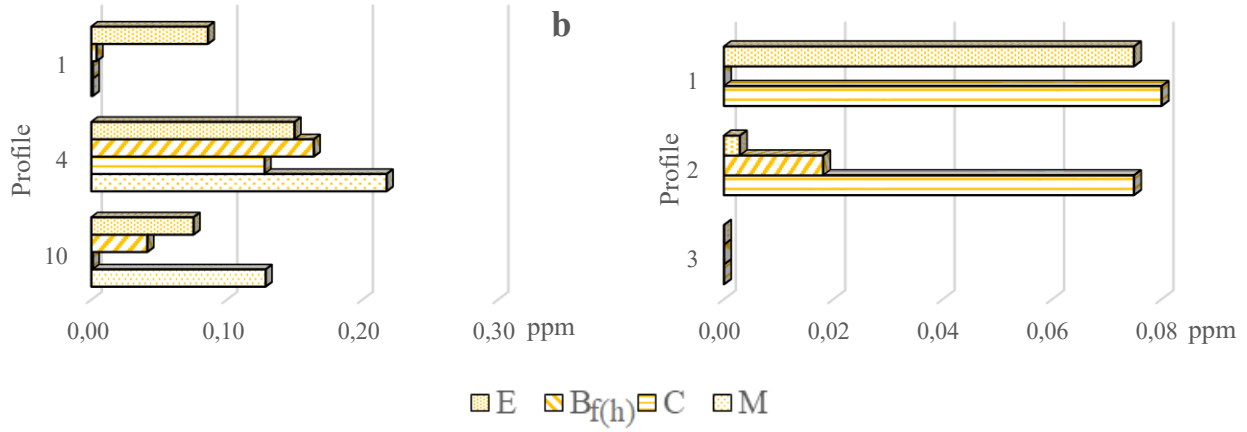


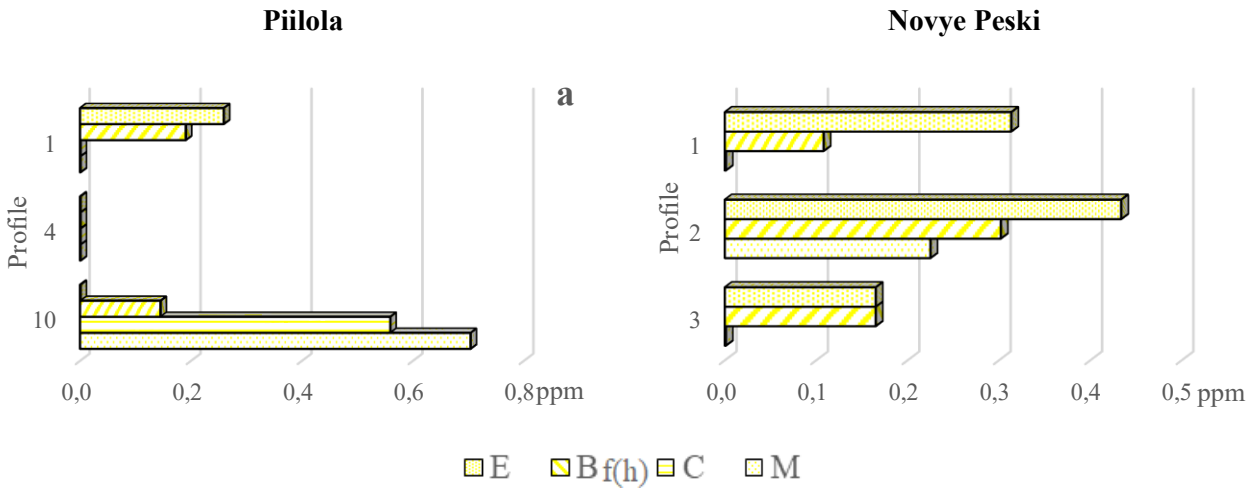
Fig. 50. Distribution of copper bound to FA (a) u HA (b) in horizons of loose sediments.

The distribution of copper bound to FA in the horizons of the loose sediment of the Novye Peski correlate to the distribution of C_{HA} only in the profile above the barren zone, in the Piilola area – in profiles No.1 and No.4. The highest copper contents in FA extracts were detected in the bottom horizons of profiles No.2 and No.4. The highest copper contents in HA extracts were detected in profiles No.1 of the Novye Peski and No.4 of the Piilola.

Ni

In the loose sediments of the study areas, nickel bound to both fractions of humus acids – in the Novye Peski area, approximately equally with FA and HA, in the Piilola area – mainly with HA (Figure 51). In the Novye Peski area, the accumulation of the element in both fractions mainly is in the eluvial horizon, which may be associated with the lowest content of oxides and hydroxides of iron and manganese in it.

In the Piilola area, nickel is bound to HA in a greater degree than to FA and accumulates in different profiles in different horizons, but this element practically does not accumulate in those forms in horizon C in both areas.



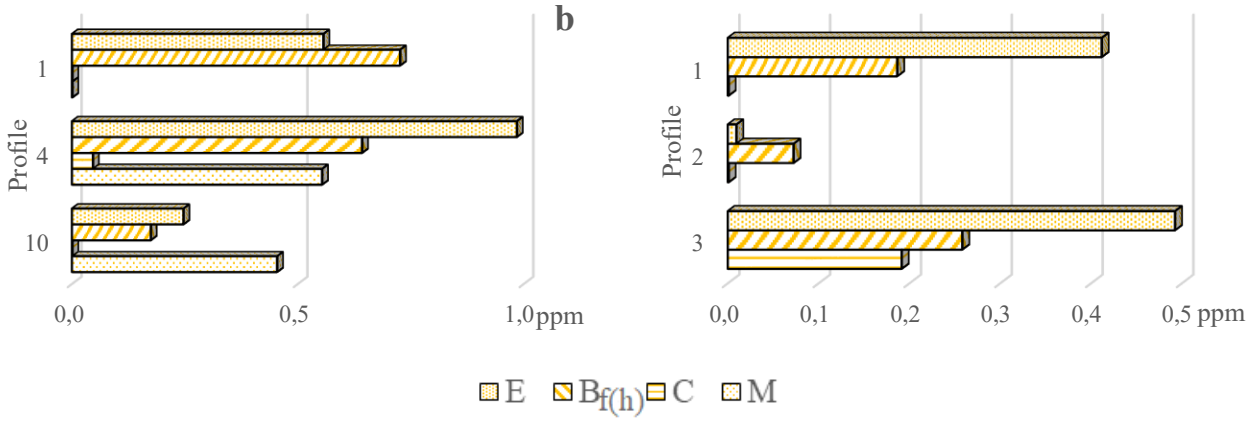
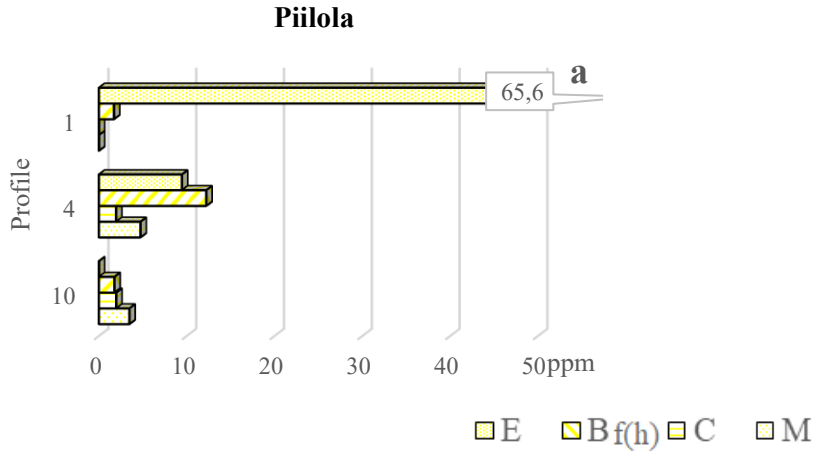


Fig. 51. Distribution of nickel bound to FA (a) u HA (b) in horizons of loose sediments.

Zn

In the Piilola area, zinc bound preferably to FA, but in the samples of Novye Pesky this element was detected in only one sample of the FA extract (Figure 52). In both areas, zinc is bound to HA extracts and the level of concentration of zinc in this form is approximately the same and does not exceed 1.5 ppm. The presence of zinc in the form bound to FA in the Piiola area and the absence of this form in Novye Pesky may be due to the fact that partly this form can contain a loosely adsorbed form of zinc, the percentage of which in the Novye Peski is lower than in Piilola. The highest content of zinc bound to FA in the Piilola area was detected in profile No. 1 in horizon E, which is characterized by the highest content of C_{FA}.



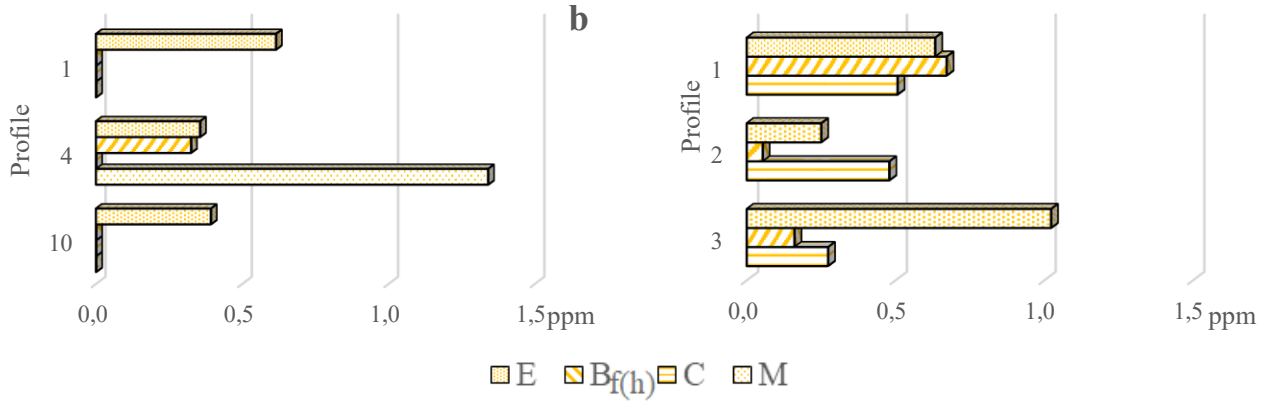


Fig. 52. Distribution of zinc bound to FA (a) u HA (b) in horizons of loose sediments.

Se

Selenium is predominantly bound to FA in both areas (Figure 53), and it is accumulated in this form in greater degree in the profile above the circum-ore zone in the Novye Peski area, but above the mineralized zone in the form bound to HA.

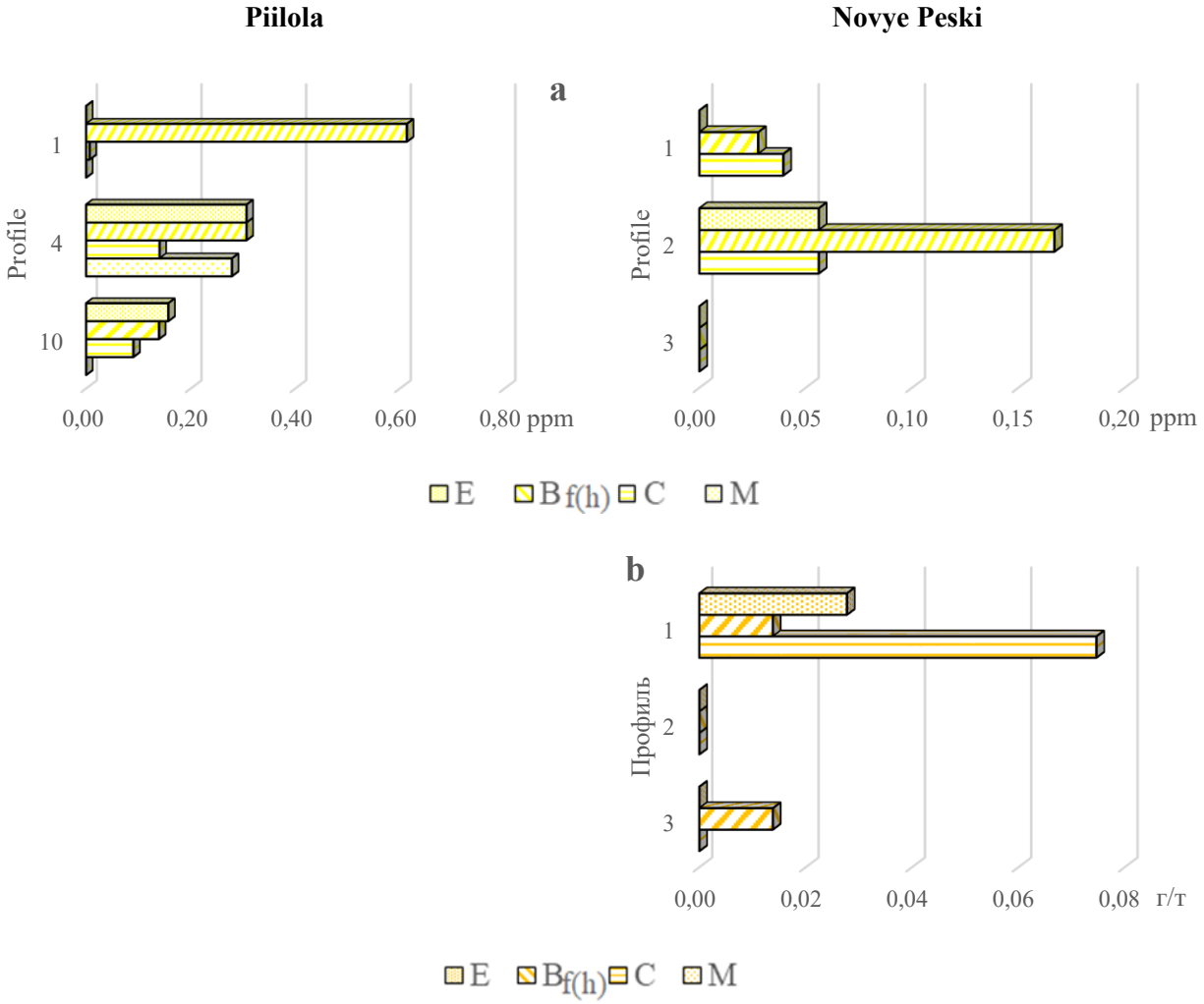


Fig. 53. Distribution of zinc bound to FA (a) u HA (b) in horizons of loose sediments.

Mo

Molybdenum is bound to FA in loose sediments in both areas. The content of this element in HA extracts was detected only in one sample from the Novye Peski (Figure 54). The accumulation of molybdenum bound to FA in the horizons of the loose sediment of the Novye Peski occurs in the C horizon of the profile above the mineralized zone, and in the illuvial horizon in the profiles above the circum-ore zone and outside it. In the Piilola area, molybdenum accumulates to a greater degree in the moraine of profiles No.1 and No.4, in profile No.10 the content of this element becomes insignificantly higher in the illuvial horizon than in the moraine.

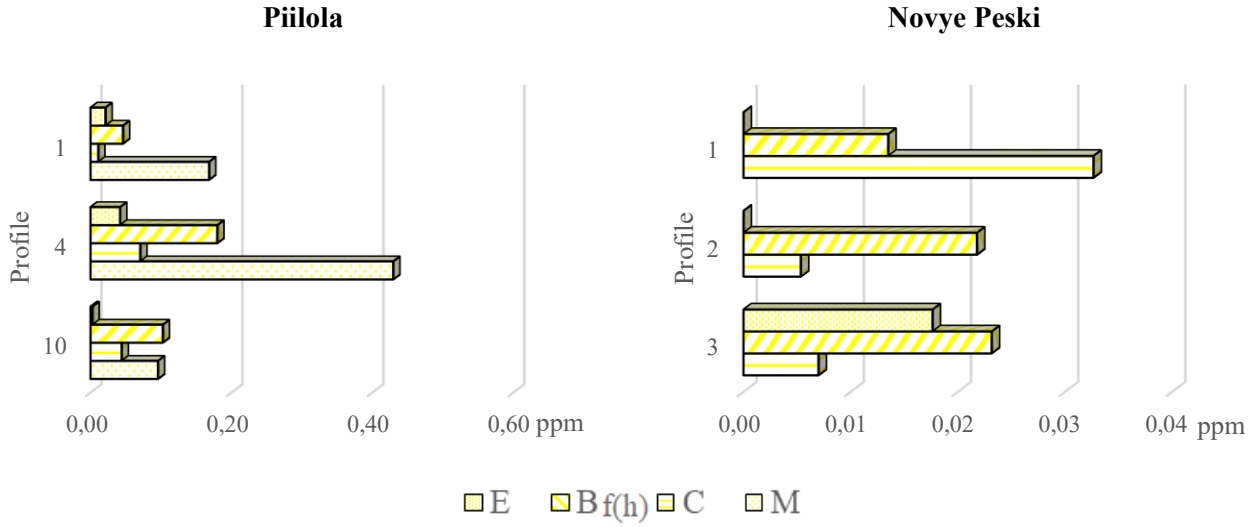


Fig. 54. Distribution of molybdenum bound to FA in horizons of loose sediments.

Ag

The main fraction of humus acids that binds silver in the loose sediments in both study areas is humic acid. Silver was not detected in the extracts of fulvic acid. The accumulation of silver bound to HA in the Novye Peski area occurs to a greater extent in the E horizon, in the Piilola area – in the moraine (Figure 55).

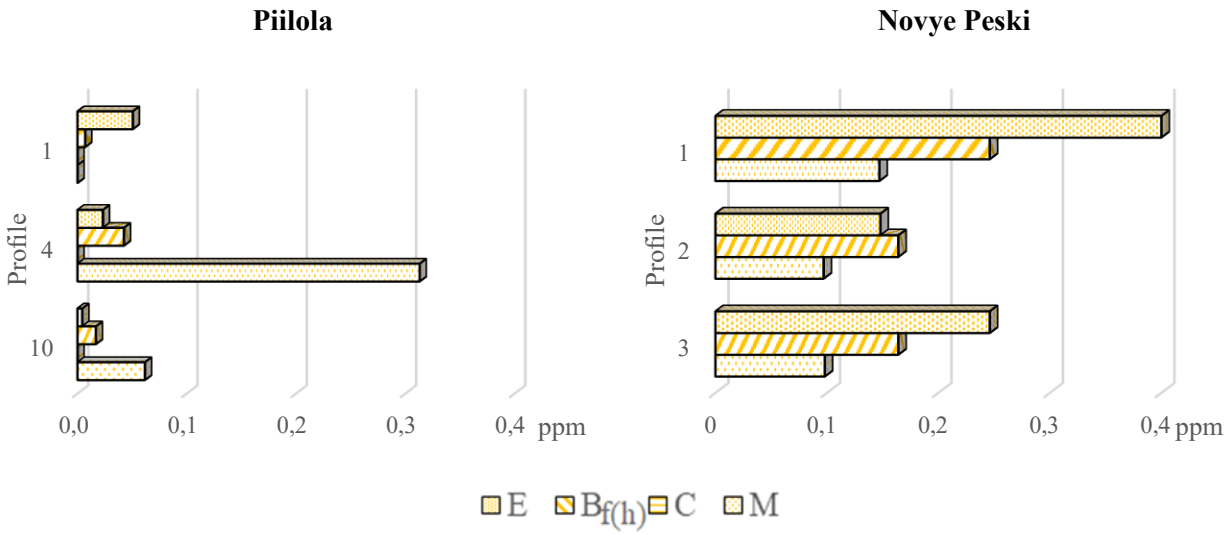
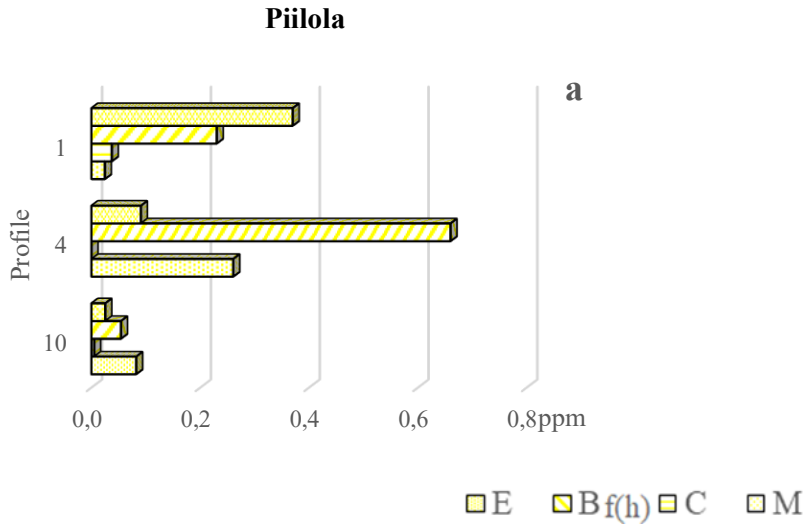


Fig. 55. Distribution of silver bound to HA in horizons of loose sediments.

Sb

In the Novye Peski area, antimony bound preferably to humic acid. The maximum content of antimony in the form bound to HA is in the illuvial horizon in the profile above the mineralized zone (Figure 56). the content of this element in the extracts of fulvic acid was detected only in two samples.

In the Piilola area, antimony was detected in the samples of FA and HA extracts, but this element accumulates mainly in the form bound to FA. The maximum concentrations of antimony in both forms were detected in the illuvial horizon of profile No.4, in which are the highest concentrations of C_{FA} and C_{HA}.



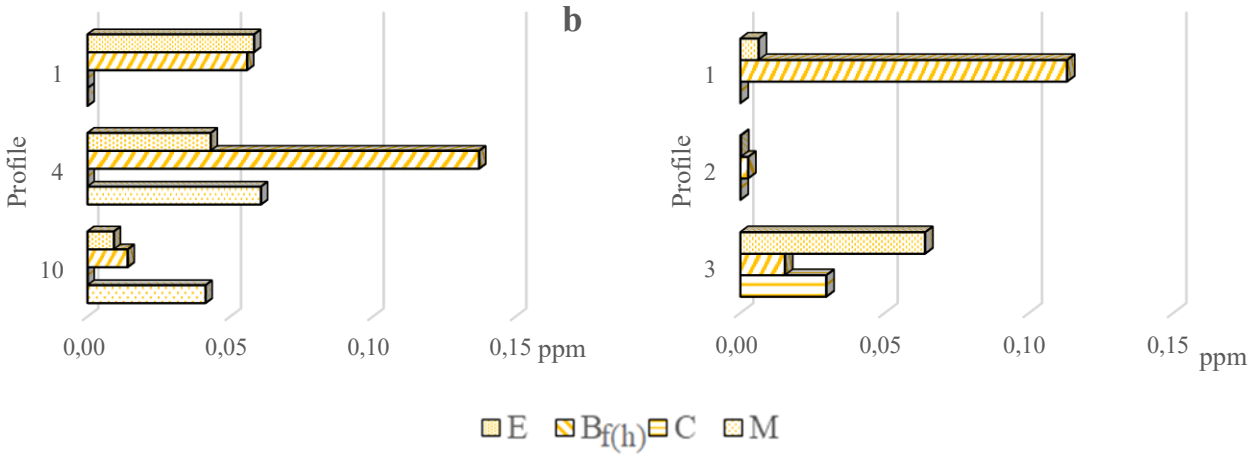


Fig. 56. Distribution of antimony bound to FA (a) u HA (b) in horizons of loose sediments.

Pb

In the Piilola area, lead bound to FA accumulates in the upper horizons (Figure 57). The content of lead in HA extracts was detected in only one sample.

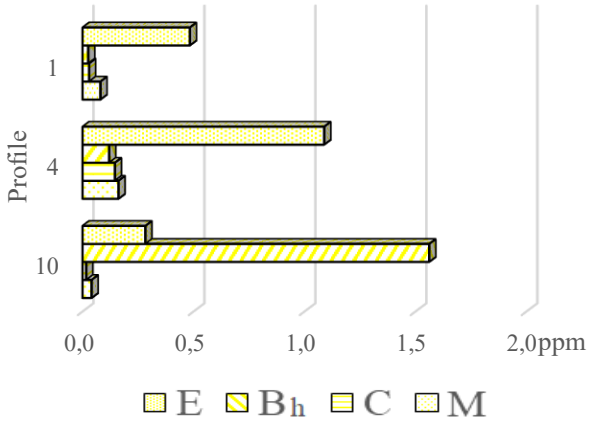


Fig. 57. Distribution of lead bound to FA in horizons of loose sediments in Piilola area.

In the Novye Peski area, lead concentrations were detected in only a few samples of HA and FA extracts, and the element is present in both forms simultaneously only in one sample, in the rest – either FA or HA. Concentrations of lead in the form bound to FA are higher than to HA.

The Bi contents in the Piilola area were detected in several samples of FA and HA, but the highest concentrations are characteristic of the form bound to HA. In Novye Peski, bismuth is also only in a few samples of FA and HA, and here the element also accumulates to a greater extent with HA.

Te, as well as bismuth, was detected only in several samples of FA and HA in both areas, but this element accumulates preferably in a form bound to to FA and not simultaneously in both forms in one sample.

Based on obtained resalts about the elements interaction with different humus acids' fractions the elements can be divided into two groups:

- the form bound to **HA** is a major:

In the Piilola area - Au, Ag, Ni, Bi

In the Novye Peski area - Au, Ag, Ni, Bi, Zn, Sb

- the form bound to **FA** is a major:

In the Piilola area - As, Cu, Se, Te, Mo, Pb, Zn, Sb

In the Novye Peski area - As, Cu, Se, Te, Mo, Pb

6.3. Modeling the processes of gold and arsenic sorption by the solid humic acid

Let us consider in more detail the interaction of gold with humic acid and, for comparison,− arsenic, as one of the main pathfinder in the study areas. The form bound to humic acid is major for gold and minor for arsenic in loose sediments.

The main components used in the experiment were the solid HA and standard solutions of gold (GSO 8429-2003) and arsenic (III) (GSO 7976-2001). The background of gold standard solution is 2M HCl, therefore, gold ions obviously presentы in the form of chloride complexes; however, there are different opinions in the literature regarding the types of complex ions – $[AuCl_4]$ –, $[AuCl_2]$ –, $[AuCl_xOH_y]$ – (Baker, 1978; Vlassopoulus, et al., 1990; Ran, et al., 2002).

The solid HA was prepared by the staff of the Department of Soil Science of St. Petersburg State University and transferred to the author for this experiment. The solid HA preparation was dan as follows: HA was extracted from an air-dry soil sample by double extraction with a 0.1 mol/dm^3 NaOH solution (soil solution ratio 1:10). Then, a saturated Na_2SO_4 solution (20% of the extract volume) was added to the alkaline extract to coagulate colloidal particles and centrifuged for 1h at 12000 rpm. HA was precipitated in the purified extract by the gradual addition of a 10% H_2SO_4 solution, bringing the pH of the solution to 2. The HA was purified by dialysis, then transferred into porcelain dishes, dried in an oven at 40 ° C, pulverized and sieved through 0.25 mm sieve.

To study the sorption of metal ions on HA, solutions containing gold and arsenic ions with concentrations of 5, 10, 25, 35, 50, 75, and 100 μg/cm^3 were prepared separately by diluting the standards solutions with 1 mmol/dm^3 HCl. The pH of the prepared solutions was in the range 3.0–3.1. Weights of 50 mg of an air-dry HA were introduced into a flasks, then adding 25 cm^3 of gold ions solutions with a concentration from 5 to 100 μg/cm^3, thus a 7 flasks with solutions, each containing the same amount of HA, but different gold content. The solutions were mixed for 1 hour using a shaker. After the adsorption equilibrium was established, suspended particles were separated from the solution by

filtration through a membrane filter with a pore diameter of 0.22 μm. Similar operations were carried out for solutions of arsenic ions. The determination of gold and arsenic ions concentrations in the filtrate was carried out by inductively coupled plasma mass spectrometry on an ELAN 6100 DRC device (Central Laboratory of VSEGEI). The results of the analysis of solutions are presented in Appendix No. 2, section 2.3.

Based on the obtained results of chemical analysis, the specific excess Gibbs adsorption was calculated using the following equation:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$$

$\frac{x}{m}$ – the quantity of sorbed ions per unit mass of HA, mol/g;

C_p – equilibrium molar concentration of ions in solution after sorption, mol/dm^3;

V – solution volume, dm^3.

The results of the equilibrium concentrations calculating and amounts of adsorbed gold and arsenic ions per 1 g of HA are shown in Table 15 (a, b,).

Table 15. Data on the sorption of gold (a) and arsenic (b) ions; the values of the total concentration of As ions are given, the forms of which, depending on the experimental conditions, can be different:$H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3, H_3AsO_4 и др.).

a)

Initial concentration of gold in solution, μg/cm^3	Equilibrium concentration of ions, mmol/dm^3	Quantity of adsorbed ions per unit mass of HA, mmol/g	Au recovery rate from solution, %
5	0,00003	0,0127	99,9
10	0,00085	0,0250	98,3
25	0,07816	0,0244	38,4
40	0,15989	0,0216	21,3
50	0,22080	0,0165	13,0
76	0,38730	0,0003	0,1
104	0,52588	0,0003	0,1

b)

Initial concentration of gold in solution, μg/cm^3	Equilibrium concentration of ions, mmol/dm^3	Quantity of adsorbed ions per unit mass of HA, mmol/g	As recovery rate from solution, %
5	0,055	0,005	15,3
10	0,124	0,006	8,8
25	0,300	0,017	10,0
40	0,431	0,018	7,7
50	0,565	0,051	15,2
75	0,879	0,061	12,1
100	1,148	0,093	13,9

The sorption isotherm of As ions does not reach a plateau, which indicates an insufficient concentration of ions (up to 100 μg/cm^3) for limiting sorption (Figure 58).

Unlike arsenic, gold interacts more actively with HA, which is indicated by the high values of recovery degree from solution. The highest gold recovery degree from solution within 1 hour of interaction occurs at concentrations of 5 and 10 μg/cm^3 (Figure 59). However, with an increase in the concentration of gold, the recovery degree decreases, while for arsenic it remains within the range of 8 – 15% at any concentration level.

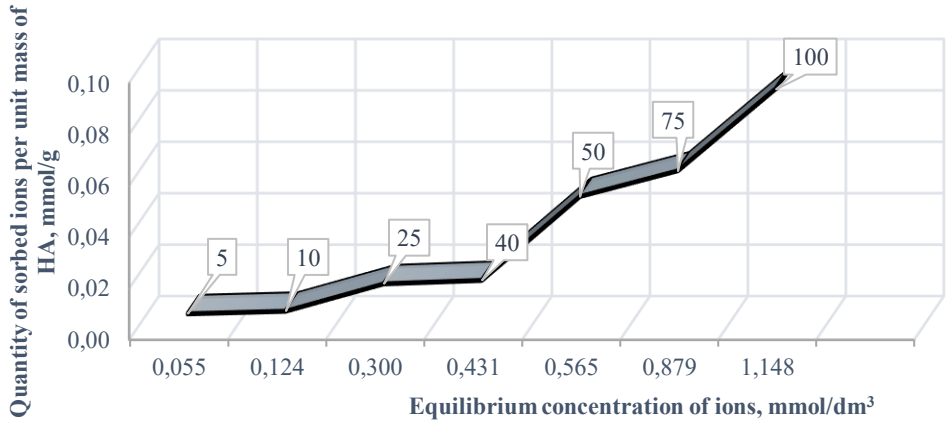


Fig. 58. Isotherms of arsenic ions sorption on HA. The footnotes indicate the initial concentrations of the element in solutions.

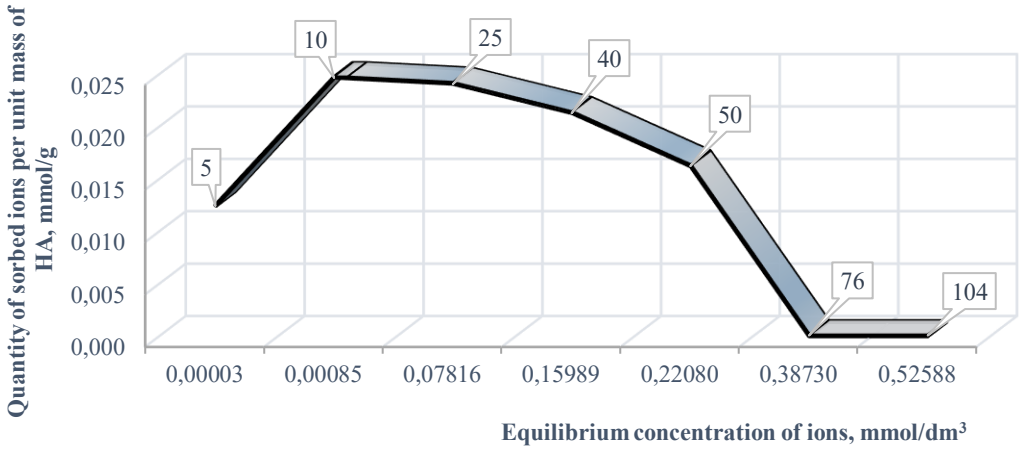


Fig. 59. Isotherms of gold ions sorption on HA. The footnotes indicate the initial concentrations of the element in solutions.

In paper (Radomskaya et al., 2014), the authors present the results of Au sorption study from a 0.05 M HCl solution with a volume of 20 ml, containing 65 mg/L of gold (solution pH of 1.3; HA weight is 40 mg). The minimum (practically zero) sorption was observed during the 1st hour of sorption.

Equilibrium in the distribution of gold between the solution and HA was established within 24 hours. Also, the authors determined the gold recovery degree close to 100% at solution pH from 1 to 10 (gold concentration 46.1 mg/l, solution volume – 20 ml, sorbent mass 20 – 30 mg). At pH 1 – 3, gold (III) is in the form $[AuCl_4]^-$, $[AuCl_3OH]^-$, $[AuCl_4 (H_2O)_2]^-$ (Radomskaya et al., 2014). Taking this fact into account, it can be assumed that for the sorption of high concentrations of gold by humic acid, an increase in the time of their interaction is necessary, which can be caused either by a change in the form of the element or by a change in the balance of its forms, where the one that is sorbed worse begins to prevail.

In natural conditions, competing ions have a significant effect on the migration features of chemical elements and on their sorption properties. This aspect is important for studying the simultaneous migration of elements in loose sediments at weathering of bedrock with the formation of secondary dispersion halos. For a better understanding of this process, a model experiment was carried out on the effect of iron (III) ions on the gold ions sorption on HA, which is important in determining the forms of gold in loose sediments in the presence of iron oxides and hydroxides. For this experiment, a standard solution of Fe (III) ions (GSO 7835-2000) was used t. As the predominant forms of Fe (III) in equilibrium solutions, various forms of this element are possible: in an acidic medium, these can be free ions Fe^{3+} or hydroxo complexes $[FeOH]^{2+}$ (Lurie, 1971), and in the presence of hydrochloric acid, chloride complexes of various compositions can be formed from $[FeCl]^{2+}$ to $[FeCl_4]^-$ (Korshunova et al., 2020).

To study the sorption of gold ions on HA in the presence of iron ions, solutions were prepared with different ion ratios of iron and gold, which were diluted with a mixture of 1 mmol/dm^3 HCl and 1 mmol/dm^3 HNO_3 (the ratio of HCl to HNO_3 is 1: 1). The pH of the prepared solutions was in the range 3.0–3.1. A weights of 50 mg of an air-dry solid HA were introduced into a flask, and then 25 cm^3 of gold and iron solutions with various concentrations were added. The solutions were mixed for 1 hour using a shaker. After the adsorption equilibrium was established, suspended particles were separated from the solution by filtration through a membrane filter with a pore diameter of 0.22 μm. The determination of equilibrium concentrations of gold and iron ions in the filtrate was carried out by inductively coupled plasma mass spectrometry (Central Laboratory of VSEGEI). Calculations of equilibrium concentrations and amounts of adsorbed ions were carried out similarly to the previous experiment, the results obtained are presented in Table 16.

Table 16. Data on the sorption of gold and iron ions.

Molar ratio	Initial concentration of gold in solution, μg/cm^3		Equilibrium concentration of ions, mmol/dm^3		Quantity of adsorbed ions per unit mass of HA, mmol/g		Recovery rate from solution, %	
Au:Fe	Au	Fe	Au	Fe	Au	Fe	Au	Fe
1:1	4,5	1,2	0,08	15,18	0,0114	0,0030	99,7	28,6
1:3	4,2	3,9	0,08	20,00	0,0107	0,0249	99,6	71,4
1:12	4,4	14,9	0,05	117,68	0,0112	0,0738	99,8	55,7
1:27	4,7	37,0	0,06	447,32	0,0118	0,1064	99,8	32,2
1:42	12,4	149,3	4,81	2495,71	0,0290	0,0201	92,3	6,4
1:1	25,6	6,2	17,29	70,36	0,0563	0,0384	86,7	36,3
1:2	29,9	19,5	21,16	271,79	0,0654	0,0430	86,1	22,0
1:8	29,9	64,6	11,51	1067,32	0,0703	0,0854	92,4	7,5

The results of the study show that iron ions have no effect on the sorption of gold by humic acid from a solution containing about 5 μg/cm^3 of the element: at a constant gold concentration and an increasing iron concentration, the amount of adsorbed gold ions remains at the same level and is comparable to the value obtained for a solution containing 5 μg/cm^3 of gold in the previous experiment. The amount of gold sorbed from a solution with a concentration of 12 μg/cm^3 is comparable to the value obtained for a solution containing 10 μg/cm^3 of this element in the previous experiment, therefore it can be assumed that iron also does not affect the sorption of gold at a given concentration level, or it insignificantly.

Considering the sorption of gold from solutions containing 25 – 30 μg/cm^3 of this element, in the presence of iron ions, it can be noted a significant change in the the sorption of gold in comparison with the results obtained in the previous experiment without the participation of iron ions: at a given concentration of gold, the quantity of sorbed ions per HA unit does not decrease, on the contrary, it more than doubles and continues to grow with an increase in the concentration of iron ions in the solution. At this stage of research, it is not possible to speak with complete confidence about the causes of the observed phenomenon, since this requires more detailed studies using other methods of analysis. However, as one of the options for explaining this behavior of gold, it can be assumed that at higher concentrations of this element in a solution containing iron (III) ions, gold is sorbed on iron hydroxide, the precipitation of which begins at pH> 3 (Figure 60).

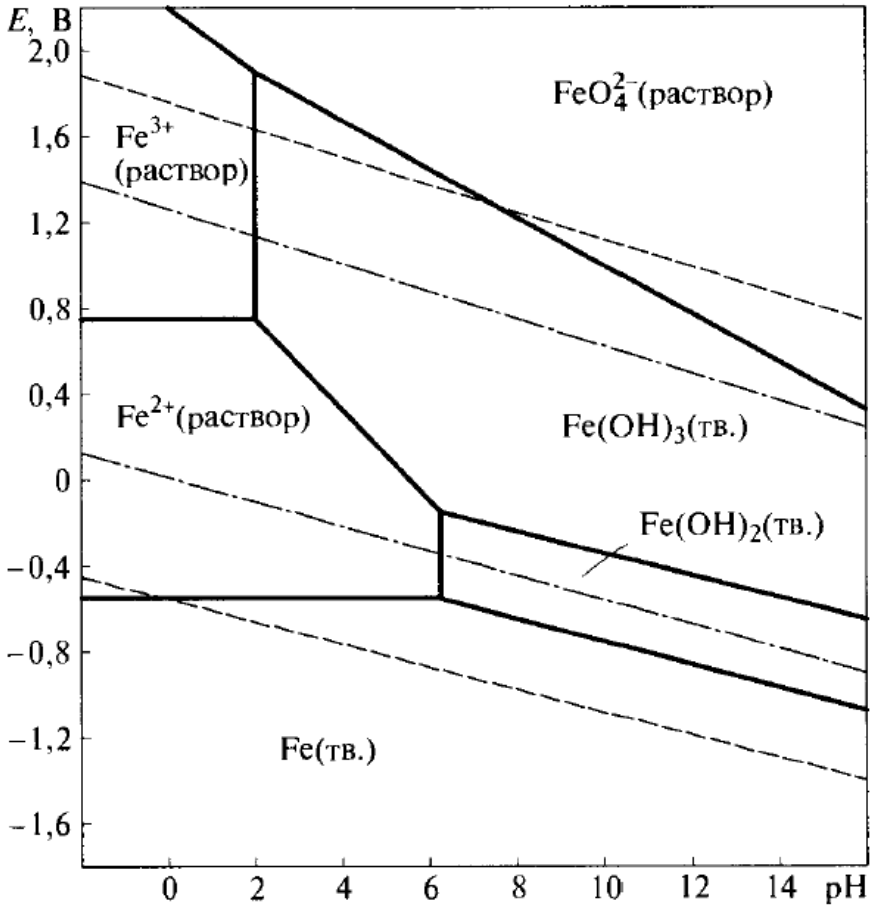


Fig. 60. E-pH diagram (Purbet diagram) for iron. The dash-dotted line shows the region of thermodynamic stability of water to oxidation and reduction, the dashed line - the region of kinetic stability (Drozdov et al., 2007).

The obtained isotherms of gold adsorption indicate a change in the mechanism of gold sorption depending on its concentration in solution, as well as on the presence of iron (III) ions, which indicates the complexity of this process. The experiment showed that in the study system, iron (III) does not affect on the sorption of low gold concentrations and has a significant effect at a gold concentration of more than 25 μg/cm^3.

The results presented in this chapter make it possible to substantiate the 3rd statement:

In the horizons of the surface sediments, most of the pathfinder elements bound preferably to fulvic acid. On the contrary, gold, silver, bismuth and nickel bound preferably to humic acid. Gold can be very actively sorbed by humic acid in a model hydrochloric acid solution, in which the precious metal recovery degree can exceed 90% of its initial quantity.

Main results

As a result of conducted experiments the following was established:

1. The main mobile forms pathfinder elements in the loose sediments of the Piilola and Novye Peski areas are bound to oxides and hydroxides of iron and manganese and bound to organic matter. For gold, it is water-soluble and bound to organic matter. The presence of gold in a water-soluble form is its distinctive feature, since this form is not predominant for any of the other studied elements.
2. In both study areas, the percentages of the mobile form in the total contents of elements are very significant, therefore, the analysis of the former can be used when carrying out geochemical works. The informative horizon in determining the mobile forms of pathfinder elements is the illuvial, and for gold – the eluvial.
3. When considering the interaction of chemical elements with humus acids, it was found that most of pathfinder elements in the horizons of the loose sediments bound mainly with fulvic acid, while gold – with humic acid.
4. The study of the gold sorption by the solid humic acid from hydrochloric acid solutions demonstrated the effectiveness of this sorbent even in the presence of iron (III) ions at a concentration of gold ions in the solution up to 10 μg/cm^3.

The results of chemical elements form research presented in this work indicate the similarity of the behavior of pathfinder elements in the loose sediments in both areas: Piilola and Novye Peski, the same is observed for gold, although the gold ore occurrences themselves have distinctive features.

The results of chemical elements form research presented in this work showed that gold has a sufficient number of differences with pathfinder elements: in the prevailing forms in the loose sediments and in the informativness of horizons. The mechanism of sorption of this element by a humic acid is also complex. All this determines the behavior of gold in natural systems and is the reason for such a behavior different from the pathfinder elements, as a result of which different horizons are informative for gold and pathfinders when considering the main mobile forms of these elements in both areas.

The research results presented in this work contribute to a better understanding of the geochemistry of gold in the supergene zone and can be used to improve modern methods of prospecting for gold deposits by secondary dispersion halos. The data obtained on the interaction of gold with the solid humic acid can be used for the development of concentration methods.

References

1. Alekseyev, S. G., Voroshilov, N. A., Veshev, S. A., Shtokalenko, M. B. Opyt ispolzovaniya nalozhennykh oreolov rasseyaniya pri prognoze i poiskakh mestorozhdeniy na zakrytykh territoriyakh // Razvedka i okhrana nedr. - 2008. - №4-5. - P. 93-99 (in Russian).
2. Alekseyev, S. G., Veshev, S. A., Voroshilov, N. A., Kas'yankova, N. A., Putikov, O. F., Shtokalenko, M. B. Geoelektrokhimicheskiye tekhnologii prognoza i poiskov rudnykh neftyanykh ob"yektov // Prikladnaya geokhimiya. - 2002. - V. 3. - P. 365 (in Russian).
3. Antropova, L. V. Formy nakhozhdeniya elementov v oreolakh rasseyaniya rudnykh mestorozhdeniy. - Leningrad : Nedra, 1975. - 144 p (in Russian).
4. Aptikayev, R. S. Soyedineniya mysh'yaka v pochvakh prirodnykh i antropogennykh landshaftov : Ph.D. Thesis: 03.00.27. - Moscow : MSU, 2005. - 195 p (in Russian).
5. Baranovskaya, A. V., Perevozchikova, E. M. Kratkaya kharakteristika usloviy pochvoobrazovaniya i prirodnykh rayonov yuzhnoy Karelii / Pochvy yuzhnoy Karelii i meropriyatiya po povysheniyu ikh plodorodiya / ed. by Baranovskaya A V. - Petrozavodsk : Karelia ASSR, 1958. - 186 p (in Russian).
6. Biske, G. S. Chetvertichnyye otlozheniya i geomorfologiya Karelii. - Petrozavodsk : Karelia ASSR, 1959. - 305 p (in Russian).
7. Bogush, A. A., Anoshin, G. N. Formy nakhozhdeniya elementov v okruzhayushchey srede i metody ikh issledovaniya/ Khimicheskiy analiz v geologii i geokhimii / ed. by Anoshin, G. N. - Novosibirsk : Geo, 2016. - P. 125-146 (in Russian).
8. Botnaru, V. B., Moraru, O. K. O geokhimii donnykh otlozheniy karstovoy sistemy “Yemil Rakovitse” // Buletinul Institutului de Geologie şi Seismologie al AŞM. - 2008. - №1. - P.52-65 (in Russian).
9. Buryak, V. A., Bakulin, Yu. I. Metallogeny of gold. - Vladivostok: Dalnauka, 1998.- 403 p (in Russian).
10. Valkov, V. F., Kazeyev, K. SH., Kolesnikov, S. I. Pochvovedeniye: uchebnik dlya vuzov. - Rostov : MarT, 2004. - 496 p (in Russian).
11. Varshal, G. M., Velyukhanova, T. K., Baranova, N. N. Kompleksoobrazovaniye zolota (III) s ful'vokislotami i geokhimicheskaya rol' etogo protsessa //Geochemistry - 1984. -№ 3. - P. 413-420 (in Russian).
12. Varshal, G. M., Velyukhanova, T. K., Baranova, N. N. Interaction of gold with humus materials of waters, soils and rocks (geochemical and analytical aspect) // Geochemistry. - 1990. -№ 3. - P. 316-327 (in Russian).
13. Varshal, G. M., Velyukhanova, T. K., Baranova, N. N. Soveshchaniye po khimii, tekhnologii i analizu zolota i serebra. - Novosibirsk : INF SO Academmy of Science USSR, 1983. - P. 38- (in Russian).
14. Vodyanitsky, Yu. N. Soyedineniya zheleza i ikh rol' v okhrane pochv. - Moscow : SSU Pochvennyy institut V.V. Dokuchayeva, 2010. -155 p (in Russian).

15. Garkusha, I. F. Pochvovedeniye s osnovami gologii. - Moscow - Leningrad : Selhozizdat, 1963. - 260 p (in Russian).

16. Gorkovets, V. Ya., Rayevskaya, M. B. Geologicheskiye osobennosti kristallicheskogo fundamenta v prigranichnoy polose Finlyandii i respubliki Kareliya // Trudy KarRC Russian Academy of Science. - Petrozavodsk. - 2009. -V. №2. - P. 24 - 38 (in Russian).

17. Grippa, S. P. Polevaya praktika po geomorfologii i geografii pochv : uchebno-metodicheskoye posobiye. - Petrozavodsk : KSPU, 2006. - 40 p (in Russian).

18. Dokuchaev, A. Ya., Nosova, A. A., Tytyk, V. M. Novye Peski mesothermal gold deposit in the amphibolite-facies rocks Central Karelia: Its mineraligical features and possible analogues at the Baltic shield // In Gold of the Fennoscandian Shield, Proceedings of the International Conference; Institute of Geology, KarRC, RAS: Petrozavodsk. - 2013. - P. 56-60 (in Russian).

19. Drozdov, A. A., Zlomanov, V. P., Mazo, G. N., Spiridonov, F. M. Neorganicheskaya khimiya / ed. by Tretyakov YU. D.,- Moscow: Academy, 2007. - V. 3. book 2 : 3. - 400 p (in Russian).

20. Zvyagintsev, O. E. Geokhimiya zolota. Academy of Science USSR, 1941. - 113 p (in Russian).

21. Ivaschenko, V. I., Bushmin, S. A., Ruchev, A. M., Kornakov, A. S., Bogomolov, E. S., Savva, E. V., Ivanov, M. V. , Tytyk, V. M., Frolov, P. V. Pervoye svidetel'stvo arkheyskogo vozrasta orogennogo zolota v rossiyskoy chasti Karel'skogo kratona(Fennoskandinavskiy shchit): mineraly Sm-Nd izokhrona dlya zolotorudnykh metasomatitov mestorozhdeniya Novye Peski // Reports of Academy of Science. - 2018. -№ 6 : V. 480. - P. 703-708 (in Russian).

22. Ivaschenko, V. I., Golubev, A. I. Zoloto i platina Karelii: formatsionno-geneticheskiye tipy. - Petrozavodsk, 2011. - 369 p (in Russian).

23. Ivaschenko, V. I., Frolov, P. V. Mineralogo-geokhimicheskiye i geneticheskiye osobennosti zolotorudnogo mestorozhdeniya Novye Peski (Kareliya) // XII All-Russian Petrographic Conference. - Petrozavodsk. - 2015. - P. 422-424 (in Russian).

24. Carlos, A. Sh. Geokhemicheskie poiskovye priznaki zolotorudnoi mineralizatsii vistochnoi chasti Baltiskogo schita : Ph.D. Thesis: 25.00.09. - Saint-Petersburg : Saint-Petersburg Mining University, 2002. - 182 p (in Russian).

25. Kevlich, V. I., Tytyk, V. M., Frolov, P.V., Kervinen, A. V., Mastryukova, S. R. Morfostrukturnyye kharakteristiki raspredeleniya zolota pri prognoznoy mineralogo-tekhnologicheskoy otsenke rud mestorozhdeniya Novye Peski // Geology and minerals of Karelia. - Petrozavodsk. - 2016. - №18. - P. 65-71 (in Russian).

26. Kozhevnikov, V. N. Arkheyskiye zelenokamennyye poyasa Karelii kak akkretsionnyye orogeny : PhD thesis : 04.00.01. - Petrozavodsk, 1999. - 417 p (in Russian).

27. Kononova, M. M., Belchikova, N. P. Uskorennyye metody opredeleniya sostava gumusa mineral'nykh pochv // Pedology. - 1961. - №10. - P. 75-85 (in Russian).

28. Kononova, M. M. Organicheskoye veshchestvo pochvy, yego priroda, svoystva i metody izucheniya - Moscow : Academy of Scoence USSR, 1963. - 315 p (in Russian).

29. Kuznetsov, V. A., Shimko, G. A. Metod postadiynykh vytyazhek pri geokhimicheskikh issledovaniyakh. - Minsk : Nauka i tekhnika, 1990. - 65 p (in Russian).

30. Kuzminykh, V. M., Sorokin, A. P. Migration and accumulation of gold in hypergene processes // Amur Scientific Center, FEB RAS. - 2004. - №2. - P. 113-119 (in Russian).

31. Kuimova, N. G., Pavlova, L. M., Sorokin, A. P., Noskova, L. P., Sergeeva, A. G. Experimental modeling of gold concentrating processes in peat // Lithosphere. - 2011. - V. 4. - P. 131-136 (in Russian).

32. Kuleshevich, L. V. Evolyutsiya endogennykh rezhimov formirovaniya zolotogo orudeneniya Karelii // Geology and minerals of Karelia. - 2006. - №9. - P. 81 - 99 (in Russian).

33. Kulishevich. L. V., Dmitrieva, A. V., Eliseev, M. A., Lavrov, O. B., Lrkina, N. Yu., Pudovkin, V. G., Raevskaya, M. B. Mineralogiya rudnykh mestorozhdeniy Karelii: mineral'nyye assotsiatsii, tipomorfizm i usloviya obrazovaniya // Main results of researches at Institute of Geology, KarRC, RAS. - 2009 - 2012. - Petrozavodsk. - 2012. - P. 35-40 (in Russian).

34. Kulishevich, L. V., Tytyk, V. M. Metamorfogenno-metasomaticheskiye preobrazovaniya i Au-S-As mineralizatsiya na mestorozhdenii Novye Peski // Geology and minerals of Karelia. - 2014. - V. 17. - P. 59 - 73 (in Russian).

35. Lurie, J. Analytical Chemistry Handbook. - Moscow : Khimia, 1971. - 456 p (in Russian).

36. Makarova, Yu. V. Vtorichnyye litokhimicheskiye oreoly i potoki rasseyaniya na poluzakrytykh i zakrytykh territoriyakh i ikh ispolzovaniye pri poiskakh rudnykh mestorozhdeniy (na primere uchastkov Karelo-Kol'skogo regiona i Dalnego Vostoka): author's abstruct:25.00.09. - Saint-Petersburg : St.-Petersburg Mining University, 2008. - 20 p (in Russian).

37. Makshakov, A. S., Kravtsova, R. G. Briolitokhimicheskiye issledovaniya pri prognoze i poiskakh zoloto-serebryannoy mineralizatsii po potokam rasseyaniya (Severo-Vostok Rossii) // Bulletin of the Siberian Branch of the Earth Sciences Section of the Russian Academy of Natural Sciences. - 2010. - №1: V. 36. - P. 103-111 (in Russian).

38. Martynova, N. A. Khimiya pochv: organicheskoye veshchestvo pochv: study guide. - Irkutsk : ISU, 2011. - 255 p (in Russian).

39. Matrenichev, V. A., Lobach-Zhuchenko, S. B., Arestov, N. A., et al. Petrologiya arkheyskikh vulkanitov Karelii(k voprosu o geodinamike zelenokamennykh poyasov Karelii) // Geologiya i geokhronologiya dokembriya Vostochno-Yevropeyskoy platformy. - 1990. - P. 187 - 198 (in Russian).

40. Miller, Yu. V. Nekotoryye obshchiye zakonomernosti strukturnoy evolyutsii regional'no-metamorfizovannykh kompleksov // Geotektonika. - 1973. - V. 5. - P. 83 - 93 (in Russian).

41. Nikolsky, B. P. Spravochnik khimika. - Moscow.-Leningrad. : Khimia, 1965. - 1005 p (in Russian).

42. Novitsky, M. V., Donskikh, I. N., Chernov, D. V., et al. Laboratorno-prakticheskiye zanyatiya po pochvovedeniyu: training guide. - Saint-Petersburg : Prospect Nauki, 2009. - 320 p (in Russian).

43. Novoselov, K. A., Belogub, E. V., Ermolina-Kutsie, O. S., Mikhailov, A. B., Kotlyarov, V.A. Mineralogy of gold occurrences from the Kuhmo greenstone belt (Finland) // Lithosphere. - 2014. - №2. - P. 115-124 (in Russian).

44. Novoselov, K. A., Belogub, E. V., Ermolina, O.S. Predvaritel'nyy otchet po rezul'tatam revizii skvazhin litsenzionnoy ploshchadi Piilola. - Miass : Institute of Mineralogy, Ural Branch of RAS, 2011. - 26p (in Russian).

45. Olejnikova, G. A., Panova, E. G. Dializ vodnykh ekstraktov gornykh porod kak sposob izucheniya podvizhnykh form elementov // Geokhimiya. - 2014. - 8. - P. 764-768 (in Russian).

46. Orlov, D. S. Svoystva i funktsii guminovykh veshchestv // Guminovyye veshchestva v biosfere. - Moscow : Nauka, 1993. - P. 16-27 (in Russian).

47. Orlov, D. S., Biryukova, O. N., Sukhanova, N. I. Organicheskoye veshchestvo pochv Rossiyskoy Federatsii. - Moscow : Nauka, 1996. - 256 p (in Russian).

48. Pat. RF RU 2 651 353 C1 Geochemical method for mineral deposit field research / Panova, E. G., Mikhajlov-Kiselevskij, A.B., Vasilev, I.V., Khvorov, P.V., Kulik, N.V. - 2018. - No. 11(in Russian).

49. Pat. RF RU 2370764 C2 Nanotechnological method of determining presence and quantitative content of rare and dispersed chemical elements in rocks, ores and products from their processing / Olejnikova, G.A., Panova, E.G., Shishlov, V.A., Rusanova, L . I. - 2009. - No. 29 (in Russian).

50. Pat. RF RU 2150723 C1 Hydrogeochemical method of search / Zagoskin, V.A., Narseev, V.A., Popov, M. Yu. -2000. - No. 16 (in Russian).

51. Podzoly illyuvial'no-gumusovyye (podzoly illyuvial'no-mnogogumusovyye) [Electronic resource] / V.V. Dokuchaev Soil Institute. - 2020 г.-http://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil057.html (in Russian).

52. Popov, A. I. Guminovyye veshchestva: svoystva, stroyeniye, obrazovaniye / ed.by Ermakov E. I. - Saint-Petersburg: SPbSU, 2004. - 248 p (in Russian).

53. Popov, A. L., Khmel, E. V. VI All-Russian Scientific and Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists "Youth and Science: the Beginning of the XXI Century"// Kharakter raspredeleniya zolota i mysh'yaka v zone gipergeneza mestorozhdeniya Zolotoye. [Electronic resource]. - Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2011. - http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2010/section4.html (in Russian).

54. Radomskaya, V. I., Pavlova, L. M., Noskova, L. P., Kotelnikov, V. Yu., Ivanov, V. V., Poselyuzhnaya, A. V. Sorption properties of peat and humic acids towards precious metals // Khimiya rastitelnogo syrya. - 2014. - №3. - P. 279-288 (in Russian).

55. Razin, L. V., Rozhkov, I. S. Geokhimiya zolota v kore vyvetrivaniya i biosfere zolotorudnykh mestorozhdeniy Kurnakhskogo tipa. - Moscow : Nauka, 1966. - 233 p (in Russian).

56. Robonen, V.I. K stratigrafii proterozoya rayona Khautovaara-Chalka (Yuzhnaya Kareliya) // Tr. Kar. FAS USSR. - 1960. - V. 26. - P. 93 - 105 (in Russian).

57. Roslyakov, N. A. Geokhimiya zolota v zone gipergeneza. - Novosibirsk : Nauka, 1981. - 238 p (in Russian).

58. Ruchev, A. M., Nilov, M. Yu. Novye Peski gold-sulphide occurrence: ore controlling shear displacements and their geophysical traits // KarRC, RAS. - 2014. - №1. - P. 90-102 (in Russian).

59. Rybakov, S. I. Metamorfizm osadochno-vulkanogennykh formatsiy rannego dokembriya Karelii. - Petrozavodsk, 1980. - 135 p (in Russian).

60. Rybakov, S. I. Stratigrafiya dokembriya Karelii. Opornyye razrezy verkhnearkheyskikh otlozheniy. - Petrozavodsk, 1992. - 190 p (in Russian).

61. Ryss, Yu. S., Goldberg, I. S., Alekseev, S. G., Dukhanin A. S. Struynaya migratsiya veshchestva v obrazovanii vtorichnykh oreolov rasseyaniya // DAS USSR. - 1987. - №4: V. 297. - P. 956 - 958 (in Russian).

62. Svetov, S. A. Drevneyshiye adakity Fennoskandinavskogo shchita. - Petrozavodsk, 2009. - 115 p (in Russian).

63. Svetov, S. A. Magmaticheskiye sistemy zelenokamennykh struktur tsentral'noy Karelii - Markery sushchestvovaniya arkheyskikh zon perekhoda okean-kontinent // SPbSU Bulletin Ver. 7. - 2004. - P. 22-35 (in Russian).

64. Sergeev, A. V., Korshunova, V. A., Semenova, V. V., Charykova, M. V. Species of As and Au in secondary dispersion halos of the Piilola gold occurrence in East Finland // Zapiski RMO. - 2015. - №6: V. 144. - P. 61-74 (in Russian).

65. Sivaev, V.V., Goroshko, A. F. Geologicheskoye stroyeniye i poleznyye iskopayemyye Ulyalegskogo massiva granitov rapakivi i yego obramleniya: Otchet o rezul'tatakh gruppovoy geologicheskoy s"yemki masshtaba 1 : 50 000 i srednemasshtabnogo geologicheskogo kartirovaniya, provedennykh Vedlozerskoy partiyey : TGF funds. Inv. № 228-1. - Petrozavodsk, 1988 (in Russian).

66. Sokolov, S. V., Makarova, Yu. V., Yurchenko, Yu. Yu. Metod analiza sverkhtonkoy fraktsii: rezul'taty, effektivnost' // Razvedka i okhrana nedr. - 2013. - P. 54-58 (in Russian).

67. Sokolov, S.V., Marchenko, A.G., Makarova, Yu.V. Geologicheskaya effektivnost' geokhimicheskikh poiskov metodom analiza sverkhtonkoy fraktsii // Razvedka i okhrana nedr. - 2008. - V. 4-5. - P. 87 - 92 (in Russian).

68. Team of Authors. National atlas of soils of the Russian Federation. - Moscow: Astrel, AST, 2011. - 632 p (in Russian).

69. Trofimov, S. Ya., Gorshkova, E. I., Salpagarova, I. A. Ionnyy obmen i adsorbtsiya v pochvakh. Training Guide. - Moscow : KDU, 2008. - 98 p (in Russian).

70. Fedorets, N. G., Bakhmet, O. N. Osobennosti formirovaniya pochv i pochvennogo pokrova Karelo-Kol'skogo regiona // KarRC, RAS. - 2016 г.. - V. 12. - P. 39-51 (in Russian).

71. Fedoseeva, V. I. Fiziko-khimicheskiye zakonomernosti migratsii khimicheskikh elementov v merzlotnykh gruntakh i snege : author's abstract: 02.00.04, 25.00.09. - Tomsk, 2000. - 44 p (in Russian).

72. Cheremazova, E. V. Geokhimicheskiye osobennosti vtorichnykh oreolov zolotorudnoy mineralizatsii v zelenokamennykh poyasakh Vostochnoy Finlyandii(na primere litsenzionnykh ploshchadey Piilola i Paasivaara) : Master's thesis / SPbSU. - Saint-Petersburg, 2012. - 76 p (in Russian).

73. Shishov, L. L., Tonkonogov, V. D., Lebedeva, I. I., Gerasimova, M. I. Klassifikatsiya i diagnostika pochv Rossii. - Smolensk : Oykumena, 2004. - 342 p (in Russian).

74. Yashin, I. M. Kashansky, A. D. Landshaftno-geokhimicheskaya diagnostika i genezis pochv Yevropeyskogo Severa Rossii. - Moscow : K.A. Timiryazev RSAU-Moscow Agricultural Academy, 2015. - 202 p (in Russian).

75. Baker, W. E. The role of humic acid in the transport of gold // Geochimica at Cosmochimica Acta. - 1978. - V. 41. - P. 645-649.

76. Baker, W. E. The role of humic acids from Tasmania podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization // Geochimica at Cosmocimica Acta. - 1973. - 2 : V. 37. - C. 269-281.

77. Bethe, C. M. Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling. - Cambridge University Press, 2008. - 543 p.

78. Blute, N. K., Jay, J. A., Swartz, R. H., Brabander, D. J., Hemond, H.F. Aqueous and solid phase arsenic speciation in the sediments of a contaminated wetland and riverbed // Applied Geochemistry. - 2009. - V. 24. - P. 346-358.

79. Bowel, R. J., Gize, A. P., Foster, R. P. The role of fulvic acid in the supergene migration of gold in tropical rain forest soils // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1993. - V. 57. - P. 4179-4190.

80. Bowell, R. J. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana. Implications for the supergene behaviour of gold // Mineralogical Magazine. - 1992. - 385 : V. 56. - P. 545-560.

81. Boyle, R. W., Alexander, W. M., Aslin, G. M. Some observations on the solubility of gold // Geological Survey of Canada Paper. - 1975. - P. 24-75.

82. Campbell, I. H., Griffiths, R. W. Implications of mantle plume structure for the evolution of flood // Earth Planet. Science Letters. - 1990. - V. 99. - P. 79 - 93.

83. Campbell, I. H., Griffiths, R. W., Hill, R. I. Melting in a Archaean mantle plume // Nature. - 1989. - V. 4. - P. 697 - 699.

84. Clevenger, T. E. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes // Water, Air, and Soil Pollution : Kluwer Academic Publishers, 1990. - V. 50. - P. 241-254.

85. Delaney, T. A., Fletcher, W. K. Size distribution of gold in some soils associated with selected gold mineralization in Canada and United States og America // Journal of Geochemical Exploration . - 1993. - V. 48. - P. 309-327.

86. Dudka, S., Chlopecka, A. Effect of soil-phase speciation on metal mobility and phyto avaliability in sludge-amended soil. - 1990. - V.51. - P. 153 - 160.

87. Eilu, P. Brief descriptions of all drilling-indicated gold occurrences in Finland − the 2007 data. - Geological Survey of Finland, Report of Investigation V.166, 2007. - 35 p.

88. Eilu P., Ahtola, T., Äikäs, O., Halkoaho, T., Heikura et. al Metallogenic areas in Finland // Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia / Ed. Eilu P. - Geological Survey of Finland, Special Paper 53, 2012. - 401 p.

89. Eilu, P., Bergman, T., Bjerkgård, T., Feoktistov, V., Hallberg, A., Ihlen, P. M., Korneliussen, A., Korsakova. M., Krasotkin, S., Muradymov, G., Nurmi, P. A., Often, M., Perdahl, J.-A., Philippov, N., Sandstad, J. S., Stromov, V. & Tontti, M. (comps.) Metallogenic Map of the Fennoscandian Shield, 1:2,000,000 / Geological Survey of Finland, Geological Survey of Norway, Geological Survey of Sweden, The Federal Agency of Use of Mineral Resources of the Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation. - 2009. -

90. Etheridge, M. A., Symonds, P. A., Powell, T. G. Application of the detachment model for continental // The Apea Journal. - 1988. - P. 167-187.

91. Fedoseyeva, V. I., Fedoseyev, F. N., Zvonareva, G. N. Interaction of some gold complexes with humic and fulvic acids // Geochemistry International. - 1986. - 3 : V. 23. - P. 106-110.

92. Fetzer, W. G. Humic acids and true organic acids as solvents of minerals // Economic Geology. - 1946. - V. 41. - P. 47-56.

93. Fetzer, W. G. Transportation of gold by organic solutions // Economic Geology. - 1934. - V. 29. - P. 599-604.

94. Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples // The Royal Society of Chemistry, 2002. - V. 4. - P. 823-857.

95. Förstner, U., Stoffers P. Chemical fractionation of transition elements in Pacific pelagic sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1981. - №7: V. 45. - P. 1141-1146.

96. Freise, F. W. The transportation of gold by organic undeground solutions // Economical Geology. - 1931. - V. 26. - P. 421-431.

97. Freyssinet, P., Itard, Y. Geochemical Mass Balance of Gold Under Various Tropical Weathering Conditions: Application to Exploration // Exploration Geochemistry. - 1997. - Paper 42. - P. 347-354.

98. Gray, D. J., Lintern, M. J., Longman, G. D. Chemistry of gold-humic interactions - CSIRO Division of Exploration Geoscience Restricted Report 128R, Second Impression, 1998. - 31p.

99. Gray, D. J., Sergeev, N. B., Britt, A. F. Supergene mobilization of gold and other elements in the Yilgarn craton - final report. - CRC LEME open file report 228. - Perth : CRC LEME.- 2008. - 79 p.

100. Gray, D. J., Wildman, J. E., Longman, G. D Selective and partial extraction analyses of transported overburden for gold exploration in the Yilgarn Craton, Western Australia // Journal of Geochemical Exploration. - 1999. - V. 67. - P. 51 - 66.

101. Greffie, C., Benedetti, M.F., Parron, C., Amouric, M. Gold and iron oxide associations under supergene conditions: An experimental approach // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1996. - №9 : V. 60. - P. 1531-1542.

102. 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 // Organic Geochemistry - 1995. - V. 23. - P. 379-390.

103. Guy, R. D., Chakrabarti, C. L. McBain, D. C. En evaluation of extraction techniques for the fractination of cupper and lead in model sediments system // Water Research. - 1977. - V. 12. - P. 21-24.

104. Halkoaho, T., Koistinen, E., Luukkonen, E., Niskanen, M., Pietikäinen, K., Tenhola, M. The Vaara–Kauniinlampi komatiitic nickel prospects in Suomussalmi, Eastern Finland (register numbers of claims 5376/1, 5376/2, 5789/1, 5789/2, 6171/1, 6271/1, 6273/1, 6676/1, 6770/1, 6938/1) - Geological Survey of Finland, unpublished, 2000. - 37p.

105. Hansk, I. E. The Gabbro-Wehrlite Association in the Eastern Part of the Baltic Shield // Special Publication No. 4 of the Society for Geology Applied to Mineral : Berlin Heidelber. - 1986. - P. 151-170.

106. Haus, K L., Hooper, R. L., Strumness, L.A., Mahoney, J. B. Analysis of arsenic speciation in mine contaminated lacustrine sediment using selective sequential extraction, HR-ICPMS and TEM // Applied Geochemistry. - 2008. - V. 23. - P. 692-704.

107. Howard, J. L., Shu, J. Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent(NTA) to counteract resorption // Environmental Pollution : Elsevier. - 1996. - №1 : V. 91. - P. 89-96.

108. 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 // Computer & Geosciences. - 2002. - T. 28. - P. 587-596.

109. Hyppönen, V. Kallioperäkarttojen selitykset, 4411 Ontojoki, 4412 Hiisijärvi ja 4413 Kuhmo. Pre-Quaternary rocks of the Ontojoki, Hiisijärvi, and Kuhmo map-sheet areas. Explanation to the maps of Pre-Quaternary rocks, Sheets 4411, 4412 and 4413, 1:100 000 - Geological Survey of Finland. - 1983. - 60p.

110. Jeongyi, An. Natural attenuation of arsenic in the wetland system around abandoned mining area // Environmental Geochemistry and Health. - 2011. - V. 33. - P. 71-80.

111. Julien, A. A. On the geological action of humus acids. - Salem Press, 1879. - 311p.

112. Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants. - New York : CRC Press, 2011. - 505p.

113. Kellaway, B. Updated review of the mineral potential of the Piilola Group of licences, Eastern Finland. - SRK Exploration Services, 2013 - 60 p.

114. Keon, N. E. Swartz, C. H., Brabander, D. L., Harvey, C., Hemond, H. F. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments // Environmental Science and Technology. - 2001 - V. 35. - P. 2778-2784.

115. Korsakova, M., Krasotkin, S., Stromov, V., Iljina, M., Lauri, L., Nilsson, N. P. Metallogenic areas in Russian part of the Fennoscandian shield / Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia. / Ed. Eilu, P. - Geological Survey.Special Paper 53, 2012.- 401 p.

116. Korshunova V. A., Lodygin, E. D., Charykova, M. V., Chukov, S. N. Sorption interaction of gold and its pathfinder elements with humic acids of peat-podzolic soils // Theoretical and applied ecology. - 2020. - №3. - P.66-71 (in Russian).

117. Korshunova, V. A., Charykova, M. V. Mobile Forms of Gold and Pathfinder Elements in Surface Sediments at the Novye Peski Gold Deposit and in the Piilola Prospecting Area (Karelia Region) // Minerals : MDPI.- 2019. - №9(1): V. 34. - P. 1-16.

118. 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 St.- Petersburg University. Earth Sciences. - 2018. - №1: V. 63. - P. 22-35 (in Russian).

119. Korshunova, V. A., Sergeev, A. V., Charykova, M. V. Mobile forms of gold and pathfinder elements in the secondary dispersion halo of novyepes ky gold ore outcroppin GS (South Karelia) // Vestnik of St.- Petersburg University, 2017. - №1: V. 62. - P. 45-62 (in Russian).

120. Krishnamurti, G. S. A., Huang, P. M., Van Rees, K. S. J., Kozak, L. M., Rostad, H. P. V Speciation of particulate-bound Cadmium of soils and its bioavailability // Analyst. - 1995. - №3. - P. 659-665.

121. Kubrakova, I. V., Fortygin, A. V., Lobov, S G., Koshcheeva, I. Ya., Tyutyunnik, O. A., Mironenko, M. V. Migration of platinum, palladium and gold in the water system of Platinum deposits // Geochemistry International. - 2011. - №11 : V. 49. - P. 1072-1084.

122. Lakin, H. W., Gray, C. C., Hubert, A. E. Geochemistry of gold in the weathering cycle. - US Goverment Printing Office, 1974. - 80 p.

123. Landrum, J.T., Bennett. P.C., Engel, A.S., Alsina, M.A., Pastén, P.A., Milliken, K. // Partitioning Appl.Geochem. - 2009. - V. 24. - P. 664 - 676.

124. Lintern, M. J. The association of gold with calcrete // Ore Geology Reviews. - 2015. - V. 66. - P. 132-199.

125. Lombi, E., Sletten, R. S., Wenzel, W. W. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils // Water, air and soil pollution: Kluer Academic Pablisher. - 2000. - V. 124. - P. 319-332.

126. Lukonin, D. Archean and Proterozoic gold deposits of the Fennoscandian Shield : Master's Thesis / Luleå University of Technology. - 2008. - 47 p.

127. Lungwitz, E. E. The lixiviation of gold deposits by vegetation // Engeneering and Mining Journal. - 1900. - №17 : V. 69. - P. 500-502.

128. Lunkka, L. P., Johansson, P., Saarnisto, M., Sallasmaa, O. Glaciation of Finland // Quarternary Glaciations - Extent and Chronology. - 2004. - P. 93-100.

129. Luukkonen,. E J. Late Archaean and early Proterozoic structural evolution in the Kuhmo-Suomussalmi terrain, Eastern Finland // Turun Yliopiston julkaisuja. Annales Universitatis Turkuensis. sarja-Ser. A. II, 1991. - 78 p.

130. Luukkonen, E. Lentiiran kartta-alueen kallioperä. Suumary: Pre-Quaternary rocks of the Lentiira map-sheet area. Geological Map of Finland 1:100 000, Explanation to the Maps of Pre-Quaternary Rocks, Sheets 4414 and 4432. - Geological Survey of Finland, 2001. - 68 p.

131. Luukkonen E., Halkoaho, T., Hartikainen, A., Heino, T., Niskanen, M., Pietikäinen, K., Tenhola, M. Itä-Suomen arkeeiset alueet -hankkeen (12201 ja 210 5000) toiminta vuosina 1992-2001 Suomussalmen, Hyrynsalmen, Kuhmon, Nurmeksen, Rautavaaran, Valtimon, Lieksan, Ilomantsin, Kiihtelysvaaran, Enon, Kontiolahden, Tohmajärven ja Tuupovaaran alueella. - Geological Survey of Finland, unpublished report M19/4513/2002/1(in Finnish), 2002. - 265 p.

132. Machesky, M. L., Andrade, W. O., Rose, A. W. Interactions of gold (III) chloride and elemental gold with peat-derived humic substances // Chemical Geology. - 1992. - V. 102. - P. 53-71.

133. Mann, A. W., Birrell, R. D., Mann, A. T., Humphreys,D. B., Perdrix J. L. Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration // Journal of Geochemical Exploration. - 1998. - V. 61. - P. 87-102.

134. Martin, H., Auvray, B., Blais, S., Capdevila, R., Hameurt, J., Jahn, B. M., Piquet, D., Quérre, G., Vidal, Ph. Origin and geodynamic evolution of the archaean crust of eastern Finland. - Bulletin of The Geological Society of Finland, 1984. - P. 135 - 160.

135. Martin, H. Petrogenesis of Archaean trondhjemites, tonalites and granodiorites from eastern Finland: Major and Trace Element Geochemistry// Journal of Petrolojy. - 1987. - V. 28. - P. 921-958.

136. Matisto, A. Kivilajikartan selitys D5 Suomussalmi.The general geological map of Finland. - 1958. - 115 p.

137. McLaren, R. G., Craswford, D. V. Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils // Journal of Soil Science. - 1973. - V.4.- P. 172-180.

138. Mokma, D., L, Yli-Halla, M., Lindqvist, K. Podzol formation in sandy soils of Finland // Geoderma. - 2004. - V. 120. - P. 259-272.

139. Nissenbaum, A. Trace elements in Dead sea sediments // Israel Journal of Earth Sciences. - 1974. - №4 : V.24. - P. 111-116.

140. Nordstrom, D. K., Campbell, K. M. Modeling Low-Temperature Geochemical Processes // In J.I. Drever (ed) Treatise on Geochemistry. Environmental Geochemistry. - Amsterdam : Elsevier. - 2014 г.. - V. 7. - P. 27 - 68.

141. Ong, H. L., Swanson, V. E. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold // Colorado School of Mines Quarterly. - 1969. - P. 395-425.

142. Ong, H.. L Swanson, V. E. Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold // Colorado School of Mines Quarterly. - 1974. - V. 69. - P. 395-425.

143. 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. - V. 47. - P. 195-200.

144. Papunen, H., Kopperoinen, T., Tuokko, I. The Taivaljärvi Ag-Zn deposit in the Archean greenstone belt, eastern Finland // Economic Geology. - 1989. - V. 84. - P. 1262–1276.

145. Papunen, H., Halkoaho T., Liimatainen, J., Tulenheimo, T. Komatiite geology of the Siivikkovaara and Kellojärvi areas of the Kuhmo greenstone belt : Technical Report 6.2. - Turku University, 1998. - 51 p.

146. Perude, E. M., Reuter, J. H., Parrish, R. S. A statistical model of proton binding by humus // Geochimica at Cosmochimica Acta. - 1984. - V. 48. - P. 1257-1263.

147. Pietikäinen, K., Hartikainen, A., Niskanen, M., Tenhola, M. The gold prospects: Kuikka, Syrjälä N, Syrjälä S and Tupakkiloma in Kiannaniemi, Suomussalmi, Eastern Finland (register numbers of claims 6318/1, 6318/2,6318/3, 6748/1, 6841/1, 6880/1, 6880/2, 6912/1 and claim reservation 77/2000. - Geological Survey of Finland, unpublished, 2000. - 25 p.

148. Piilola Group [Electronic resource] - http://kareliangold.com/kuhmo-group/piilola/

149. Piirainen, T. The geology of the Archaean greenstone - granitoid terrain in Kuhmo, eastern Finland. - Archean geology of the Fennoscandian Shield. Geol. Sur. Finland Spec. Paper.- 1988. - P. 39 - 51.

150. Plant, J. A., Bone, J., Voulvoulis, N., Kinniburgh, D. G., Smedley, P. L., Fordyce, F. M., Klinck, B. Arsenic and Selenium .- Treatice on Geochemistry : Elsevier, 2014. - V. 9.- P. 17-66.

151. Puticov, O. F., Wen, B. Geoelectrochemistry and Stream Dispersion / Handbook of Exploration geochemistry / M. Hale. - Amsterdam : Elsevier, 2000. - V. 7.- 549 p.

152. Ran, Y., Fu, J., Rate, A. W., Gilkes, R. G. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid // Chemical Geology. - 2002. - V. 185. - P. 33-39.

153. Rudnik, R. L., Gao, S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. The Crust: Elsevier. - 2014. - V. 4. - P. 1-51.

154. Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, S. M., Ure, A. M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure //Analytica Chimica Acta. - 1999. - №3: V. 382. - P.317-327.

155. Selim Reza, A. H.M., Jean, Jiin-Shuh Lee., Ming-Kuo., Yang, Huai-Jen., Liu, Chia-Chuan. Arsenic enrichment and mobilization in the Holocene alluvial aquifers of the Chapai-Nawabganj district, Bangladesh: A geochemical and statistical study // Applied Geochemistry. - 2010. - V. 25. - P. 1280-1289.

156. Sverjensky, D. A. Physical surface-complexation models for sorption at the mineral-water interface // Nature. - 1993. - V. 364. - P. 776-780.

157. Taipale, K., Horneman, R., Hyvärinen, T. Puukari.Geological map of Finland 1:100000, Pre-Quaternary rocks, Sheet 4322. - Geological Survey of Finland, 1993.

158. Takeno, Naoto. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. - Research Center for Deep Geological Environments ; National Instituteof Advanced Indastrial Science and Technology : Geological Survey of Japan Open File Report №419, 2005. - 285 p.

159. Tenhola, M., Niskanen, M. Mineral Deposit Report. Jousijärvi. [Электронный ресурс] / Geological Survey of Finland, 2019 - Режим доступа: http://tupa.gtk.fi/karttasovellus/mdae/raportti/296_Jousij%C3%A4rvi.pdf

160. Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal // Analytical chemistry, 1979 . - №.7: V. 51. - P. 844-851.

161. Tipping, E., Hurley, M. A. A unifying model of cation binding by humic substances // Geochimica at Cosmochimica Acta. - 2002. - V. 56. - P. 3627-3641.

162. Ure, A. M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepinck, B. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. - 1993. - V. 51. - P.135-151.

163. Varshal, G. M., Velyukhanova, T. K., Chkhetiya, D. N., Kholin, Yu. V., Shumskaya, T. V., Tyutyunnik, O. A., Koshcheeva, I. Ya.,. Korochantsev, A V. Sorption on Humic Acids as a Basis for the Mechanism of Primary Accumulation of Gold and Platinum Group elements in Black Shales // Lithology and Mineral Resources. - 2000. - № 6 : T. 35. - P. 538-545.

164. Varshal, G. M., Velykhanova, T. K., Baranova, N. N. The geochemical role of gold(III) fulvate complexes // Geochemistry International. - 1984. - №3 : T. 21. - P. 139-146.

165. Vlassopoulus, D., Wood, S. A. Gold speciation in natural waters. I. Solubility and hydrolysis reactions of gold in aqueous solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1990. - V. 54. - P. 3-12.

166. Vlassopoulus, D., Wood, S. A., Mucci, A. Gold speciation in natural waters. II. The importance of organic complexing – Experiments with some simple model ligands // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1990. - V. 54. - P. 1575-1586.

167. Wagman, D. D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units // The Journal of Physical Chemistry. Reference Data. - 1982. - V. 11. Suppl 2. - 390 p.

168. Wang, S., Mulligan, C. N. Arsenic mobilization from mine tailings in the presence of a biosurfactant // Applied geochemistry. - 2009. - V. 24. - P. 928-935.

169. Wang, Xueqiu. Leaching of mobile forms of metals in overburden: development and application // Journal of Gochemical Exploration. - 1998. - V. 61. - P. 39 - 55.

170. Wang-Wang, T., Guang-Ming, Z., Ji-Lai, G., Jie, L., Piao, Xu., Chang, Z., Bin-Bin, H. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review // Science of the Total Environment. - 2014. - V. 468-469. - P. 1014-1027.

171. Webster, J. G. The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O_2-H_2O at 250C and 1 atm // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1986. - V. 50. - P. 1837-1845.

172. Welch, A. H., Lico, M. S. Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada // Applied Geochemistry: Elsevier. - 1998. - №4 : V. 13. - P. 521-539.

173. White, R., McKenzie, D. Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts //Journal of Geophysical Researches. - 1989 г.. - Т. 94. - стр. 7685-7729.

174. Wilkman, W. W. Vuorilajikartan selitys; Lehti D4, Nurmes. - Geological Survey of Finland., 1921. - 126 p.

175. 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 Reviews. - 1996. - V. 11. - P. 1-31.

176. Xiaoling, M., Hang, Z., Mengjing, T., Liyang, Z., Jia, M., Xuening, Z., Na, M., Xinyuan, Ch., Ying, L. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques // Chemosphere. - 2016. - V. 144. - P. 264-272.

177. Xie, Xuejing., Cameron E. M. Precision of the chinese analyses on samples from the Abitibi program // Report. - 1999 г. - 13 p.

178. 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. - V. 5. - P. 313-335.

179. Xueqiu Wang Zhizhong Cheng, Yinxiu Lu, Li Xu, Xuejing Xie Nanoscale metals in Earthgas and mobile forms of metals in overburden in wide-spaced regional exploration for giant deposits in overburden terrains // Journal of Gochemical Exploration. - 1997. - V. 58. - P. 63 - 72.

Appendix No. 1

1.1 Mineral and geochemical characteristics of loose sediments

Table 1.1.1 Results of CHN analysis and pH measurement of loose sediment samples from the Piilola area.

Profile	Horizon	pH	N, %	C, %	H, %
1	E	6,4	0,050	0,84	0,166
	B_h	5,1	0,069	1,24	0,477
	C	5,2	0,016	0,14	0,155
	M	5,5	0,024	0,14	0,157
4	E	6,9	0,061	1,05	0,220
	B_h	5,3	0,191	3,34	0,897
	C	5,5	0,059	0,75	0,347
	M	7,0	0,158	3,30	0,765
10	E	5,6	0,041	0,55	0,119
	B_h	5,6	0,064	1,08	0,442
	C	5,7	0,057	0,77	0,405
	M	5,3	-	-	-
	M	-	0,024	0,14	0,157

Table 1.1.2. Results of CHN analysis and pH measurement of loose sediment samples from the Novye Peski area.

Profile	Horizon	pH	N, %	C, %	H, %
1	E	4,9	0,059	0,66	0,136
	B_f	6,0	0,082	1,44	0,465
	C	6,4	0,041	0,54	0,324
2	E	4,9	0,038	0,45	0,135
	B_f	6,0	0,069	1,02	0,391
	C	5,2	0,030	0,20	0,186
3	E	5,4	0,048	0,60	0,139
	B_f	5,7	0,076	1,00	0,524
	C	5,5	0,013	0,09	0,091

1.2 Results of X-raydiffraction analysis

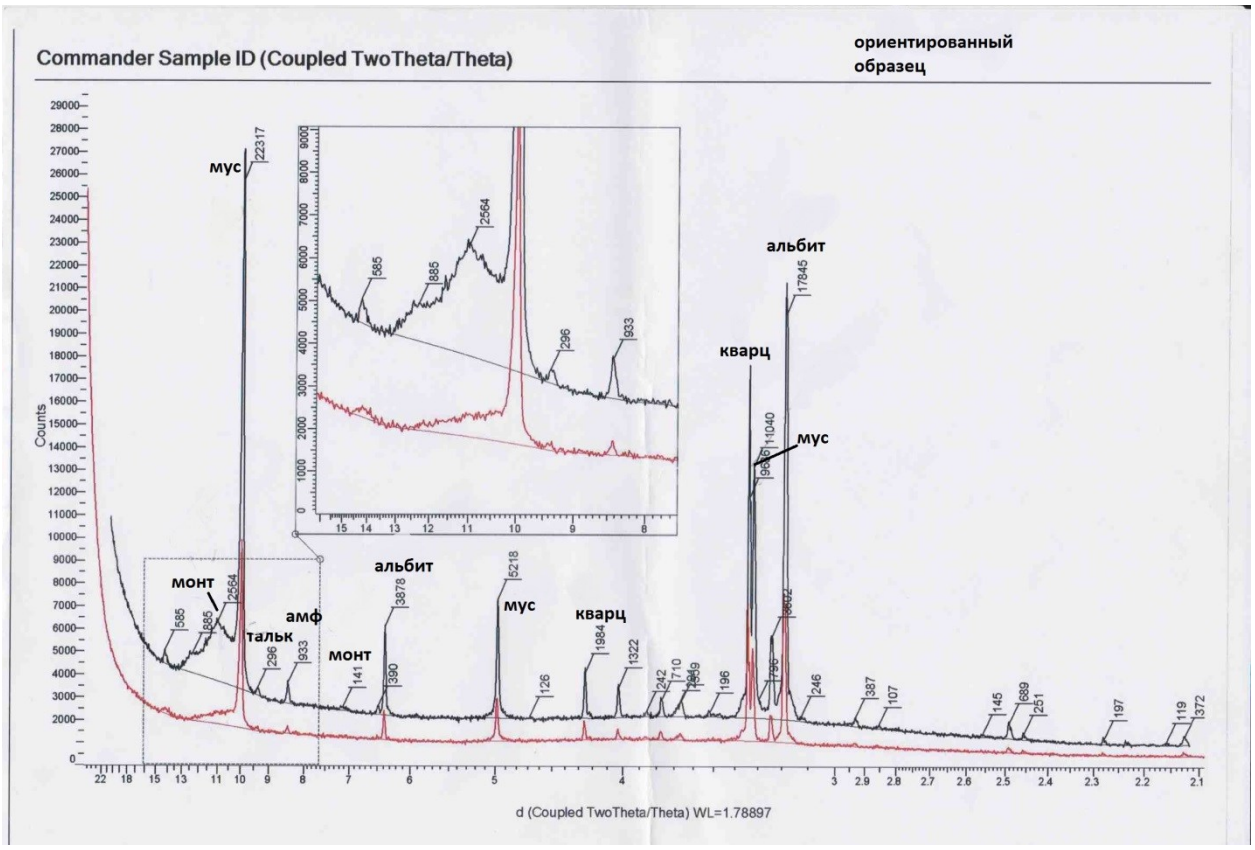


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of horizon E sample (Piilola area).

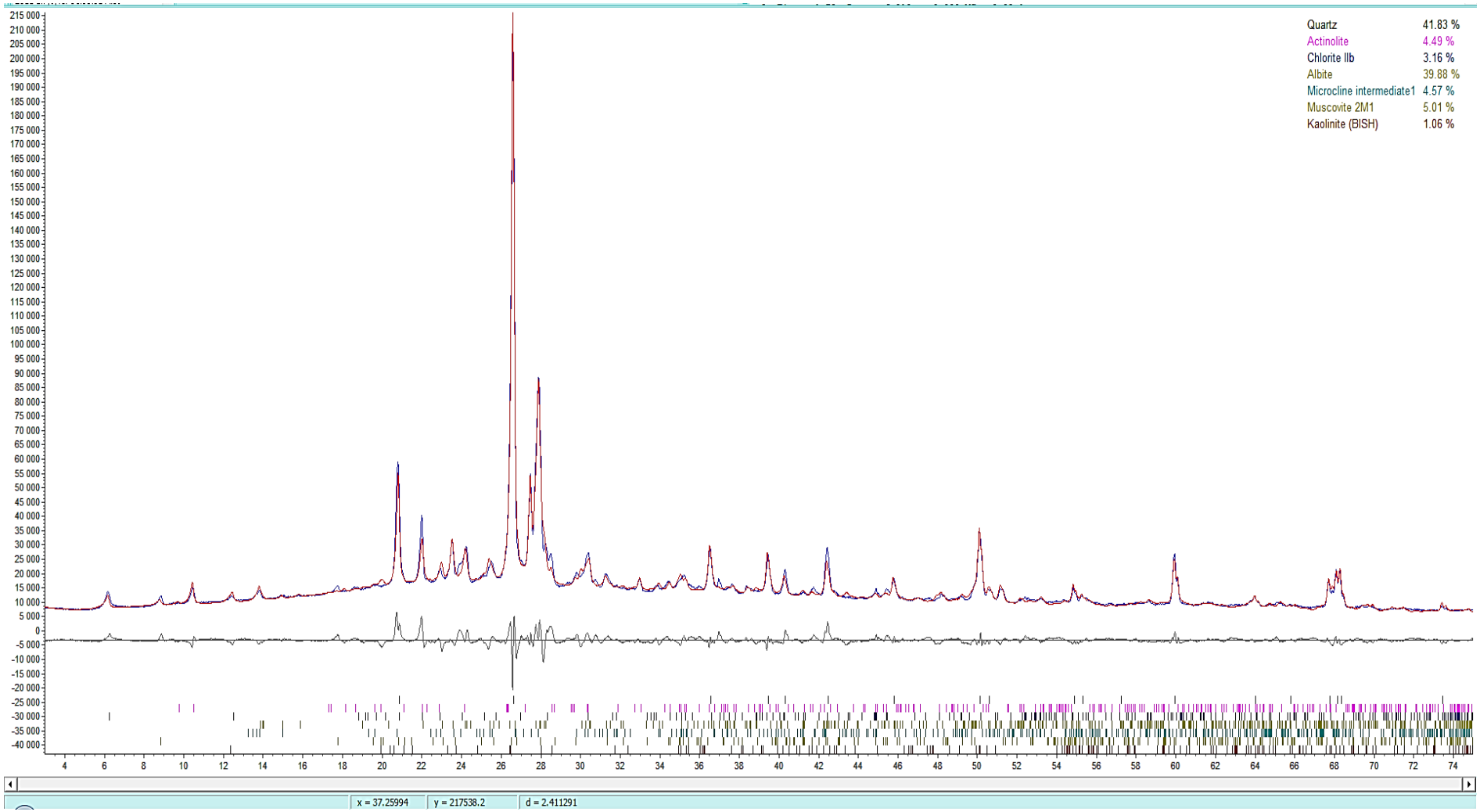


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the B_h horizon sample (Piilola area).

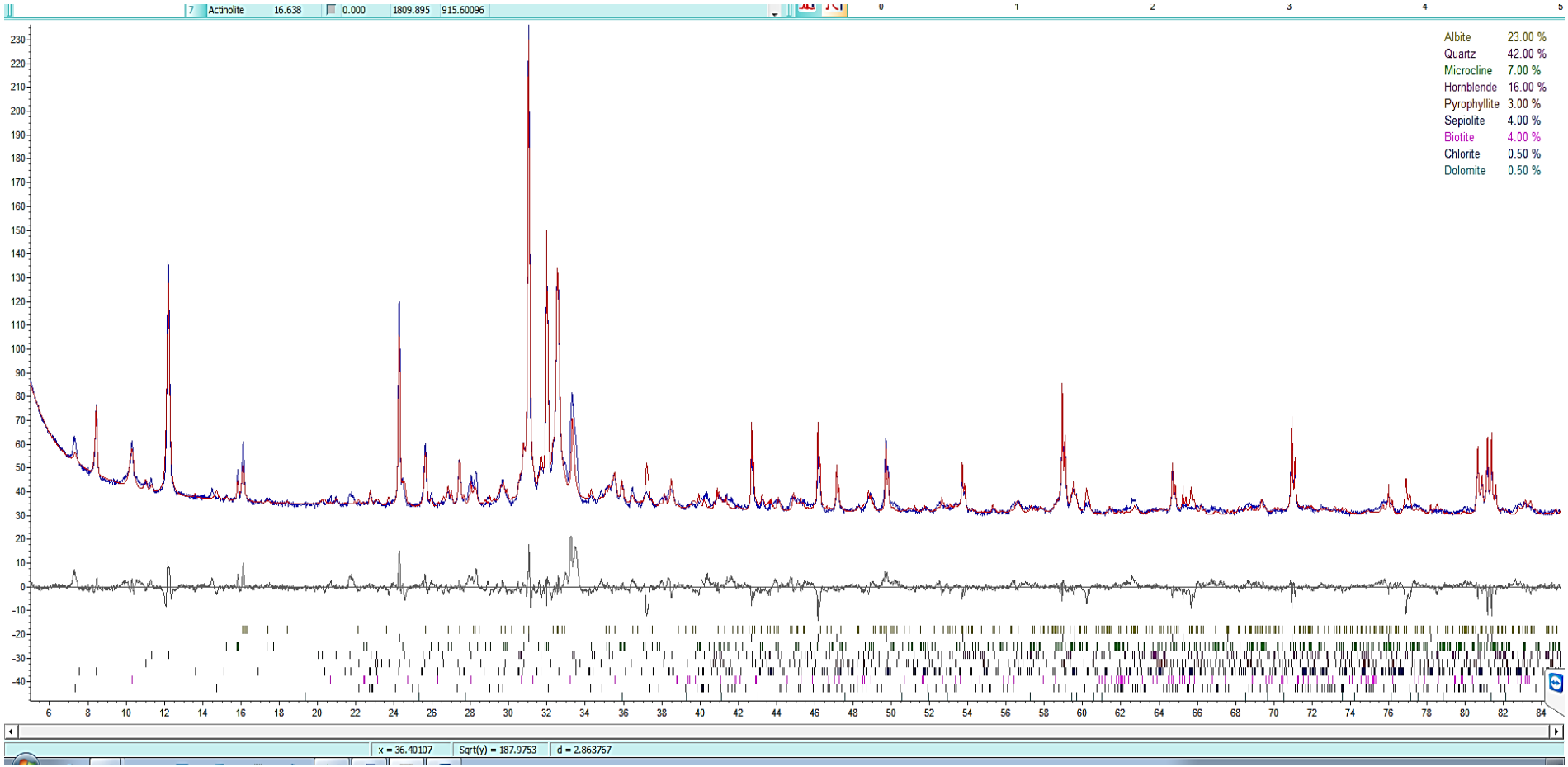


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of horizon C sample (Piilola area).

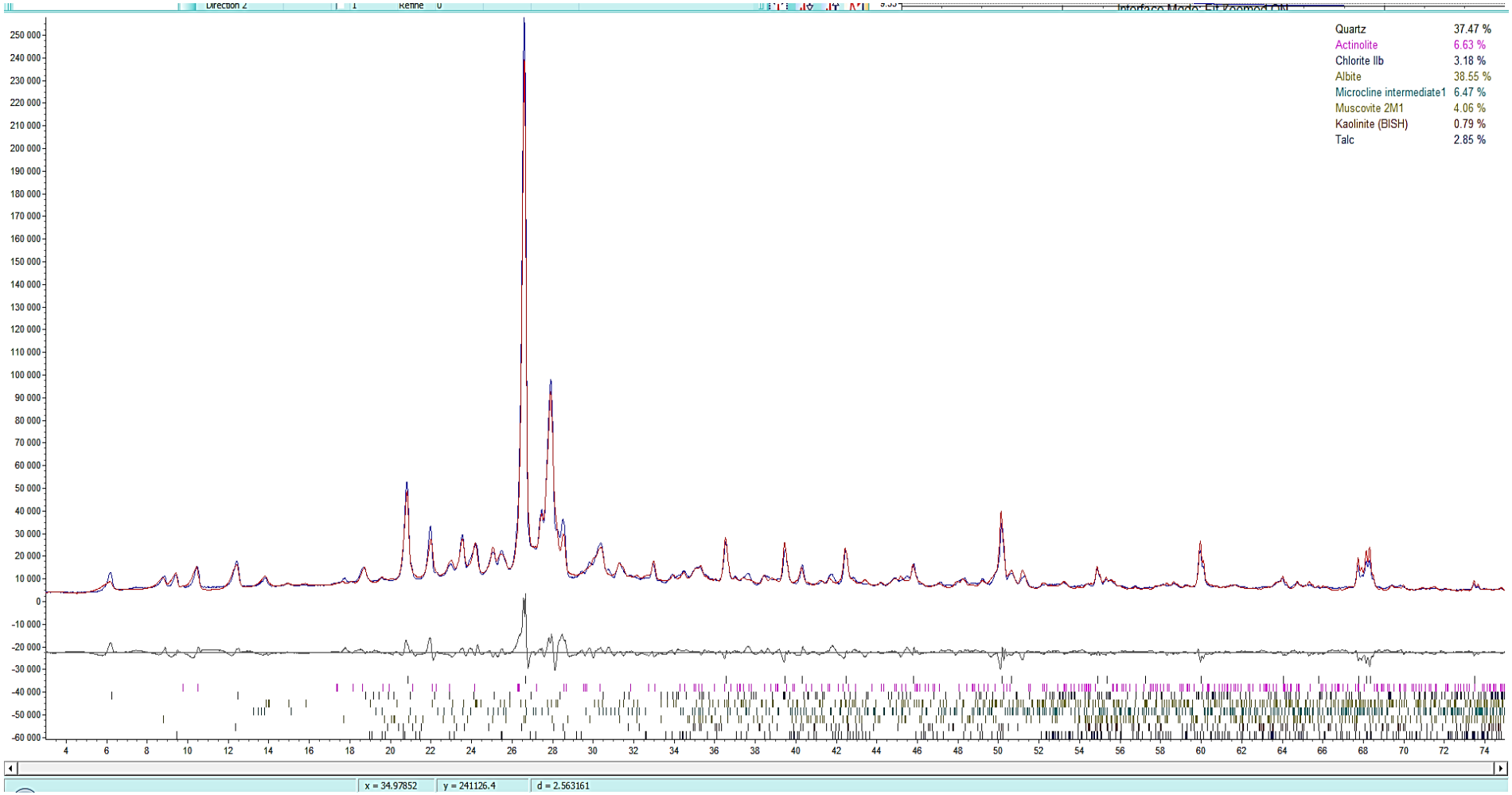


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of a moraine sample (Piilola area).

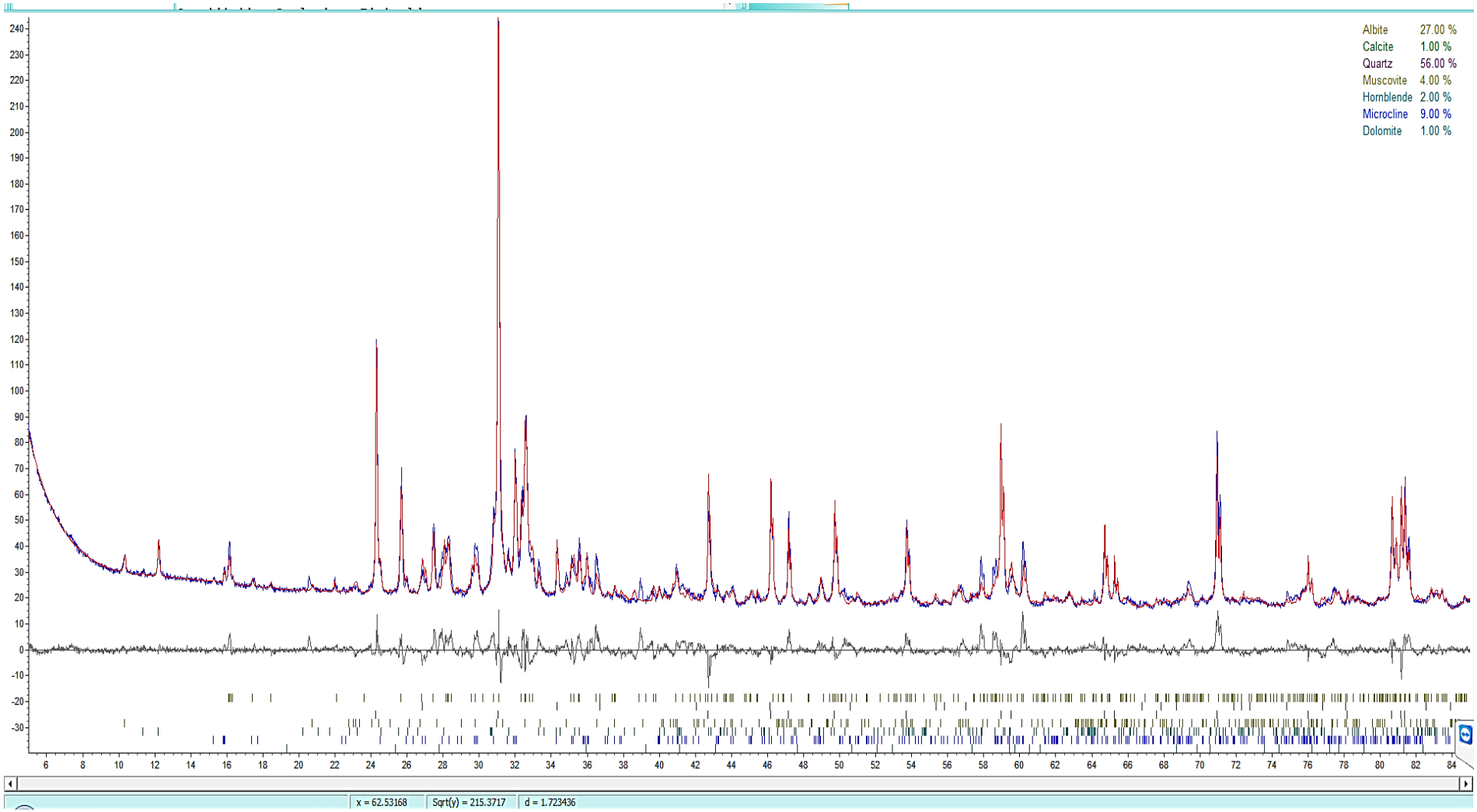


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of horizon E sample (Novye Peski area).

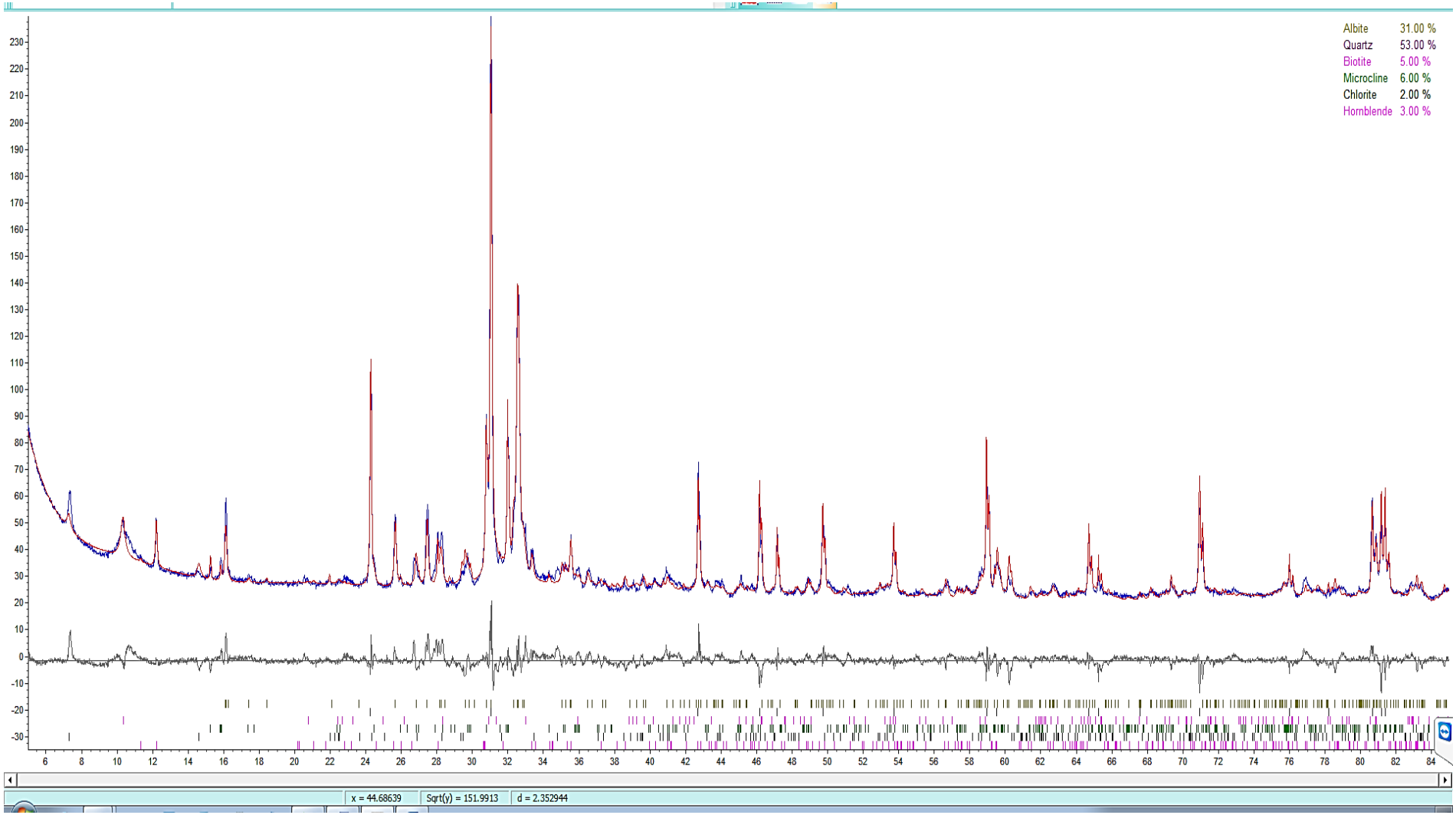


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the Bf horizon sample (Novye Peski area).

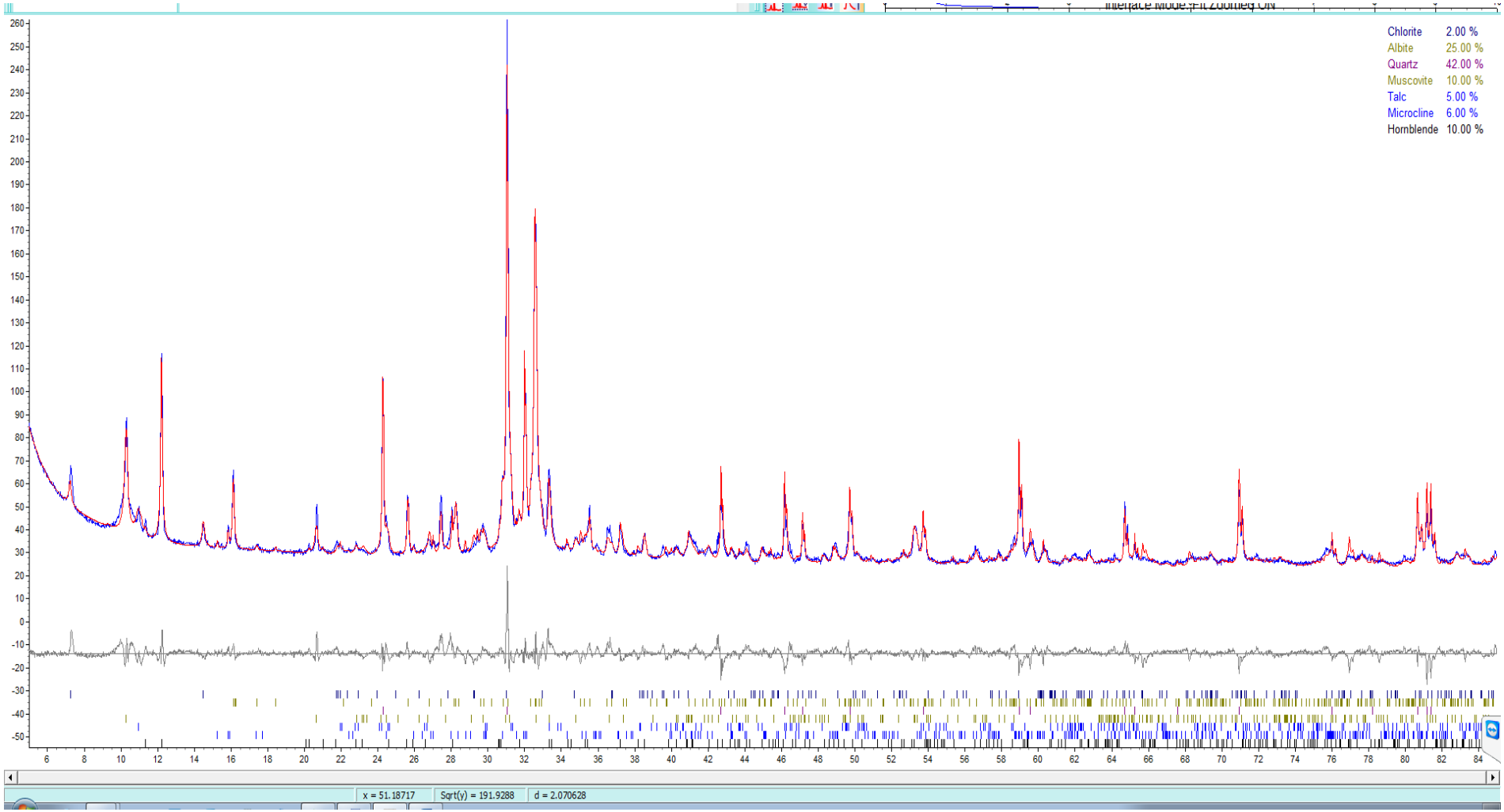


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of horizon C sample (Novye Peski area).

Appendix No. 2

2.1 Results of chemical analysis of extracts obtained by the sequential extraction method

Table 2.1.1 Concentration of gold in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,0149	<0.0001	<0.0001	0,0235	0,0003	<0.0001	0,0016
	B_h	0,0108	<0.0001	<0.0001	0,0154	0,0003	<0.0001	0,0184
	C	0,0092	<0.0001	<0.0001	0,0056	0,0003	<0.0001	0,0017
	M	0,0051	<0.0001	<0.0001	0,0014	0,0003	<0.0001	0,0037
4	E	0,0077	<0.0001	<0.0001	0,0055	0,0002	<0.0001	0,0020
	B_h	0,0075	<0.0001	0,0001	0,0055	0,0003	0,0004	0,0028
	C	0,0067	<0.0001	0,0001	0,0122	0,0002	0,0000	0,0034
	M	0,0045	<0.0001	0,0004	0,0141	0,0002	0,0034	0,0093
10	E	0,0068	<0.0001	0,0000	0,0022	0,0000	<0.0001	0,0024
	B_h	0,0052	<0.0001	<0.0001	0,0044	0,0001	<0.0001	0,0017
	C	0,0047	<0.0001	0,0001	0,0063	0,0002	<0.0001	0,0022
	M	0,0040	<0.0001	<0.0001	0,0033	0,0006	<0.0001	0,0038

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,0042	0,0002	<0.0001	0,0007	<0.0001	0,0000	0,0026
	B_f	<0.0001	0,0003	<0.0001	0,0007	<0.0001	0,0011	0,0022
	C	0,0021	0,0003	<0.0001	0,0017	<0.0001	0,0000	0,0017
2	E	0,0011	0,0002	<0.0001	0,0020	<0.0001	0,0004	0,0017
	B_f	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0,0017	<0.0001	0,0011	0,0041
	C	<0.0001	0,0003	<0.0001	0,0037	<0.0001	0,0018	0,0041
3	E	0,0021	0,0000	<0.0001	0,0007	<0.0001	0,0000	0,0028
	B_f	0,0032	0,0008	<0.0001	0,0027	<0.0001	0,0004	0,0028
	C	<0.0001	0,0002	<0.0001	0,0040	<0.0001	0,0007	0,0028

Table 2.1.2 Concentration of arsenic in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,199	0,111	1,096	0,752	0,099	0,579	0,302
	B_h	0,282	0,124	10,444	8,165	1,194	51,494	4,578
	C	0,189	0,104	2,171	0,409	0,198	2,351	0,258
	M	0,152	0,125	6,682	1,025	0,473	6,997	0,499
4	E	0,173	0,121	1,119	0,381	0,105	0,901	0,368
	B_h	0,226	0,131	12,108	4,993	0,942	23,514	0,629
	C	0,219	0,113	12,355	4,392	0,959	17,980	0,728
	M	0,224	0,119	12,543	6,221	1,103	24,068	1,341
10	E	0,292	0,123	2,425	0,709	0,672	15,121	3,745
	B_h	0,217	0,123	9,876	7,952	1,361	50,509	1,596
	C	0,244	0,144	45,155	24,592	4,107	57,002	1,482
	M	0,254	0,126	31,624	6,991	1,891	77,683	2,130

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,073	0,013	0,013	1,888	0,134	0,852	0,828
	B_f	0,061	<0,003	6,187	8,398	0,330	5,554	1,079
	C	0,151	0,007	24,641	9,966	4,963	60,783	2,095
2	E	<0,003	0,003	<0,003	1,667	0,101	0,538	0,398
	B_f	0,003	0,006	0,950	3,344	0,057	0,886	0,323
	C	0,021	0,006	0,126	0,188	0,094	0,838	1,046
3	E	<0,003	0,006	<0,003	1,552	0,152	0,216	0,346
	B_f	<0,003	0,004	0,532	3,373	0,164	1,376	0,381
	C	0,006	0,004	0,038	<0,003	0,025	0,572	0,387

Table 2.1.3 Concentration of copper in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	1,039	0,696	0,933	1,280	0,251	1,245	1,629
	B_h	1,038	0,580	1,665	2,816	0,261	9,861	1,652
	C	1,089	0,709	1,074	1,349	0,356	13,744	4,668
	M	0,967	0,620	1,139	1,930	0,602	24,277	4,259
4	E	1,112	0,596	1,238	1,138	0,294	25,505	0,802
	B_h	1,143	0,717	1,573	1,865	0,520	104,589	1,217
	C	1,190	0,584	1,188	1,963	0,272	11,685	1,776
	M	0,928	0,575	2,026	1,894	0,311	7,318	2,039
10	E	1,174	0,603	0,828	0,840	0,249	0,947	1,214
	B_h	1,003	0,693	1,277	2,505	0,272	9,954	4,120
	C	0,987	0,622	1,185	2,256	0,367	14,974	3,301
	M	0,984	0,681	1,373	5,072	0,222	24,654	5,237

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,003	<0,003	<0,003	0,313	<0,003	0,437	16,923
	B_f	<0,003	<0,003	<0,003	1,614	0,208	8,681	7,571
	C	<0,003	<0,003	1,086	2,413	0,765	33,359	5,855
2	E	<0,003	<0,003	<0,003	0,215	0,088	4,448	4,871
	B_f	<0,003	<0,003	<0,003	2,664	0,129	9,308	4,639
	C	<0,003	1,258	2,432	4,971	0,425	11,602	4,583
3	E	<0,003	0,797	<0,003	0,023	0,024	<0,003	1,775
	B_f	<0,003	0,016	<0,003	2,220	0,096	13,130	6,617
	C	<0,003	0,143	<0,003	0,510	0,073	5,846	3,319

Table 2.1.4 Concentration of nickel in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,219	0,271	0,687	0,390	0,090	1,018	7,804
	B_h	0,134	0,272	1,575	0,939	0,272	18,322	18,450
	C	0,096	0,183	1,417	0,472	0,391	11,093	14,073
	M	0,099	0,160	2,506	0,877	0,751	26,155	27,268
4	E	0,111	0,234	0,783	0,277	0,144	0,791	3,509
	B_h	0,152	0,234	1,242	0,658	0,193	10,424	10,112
	C	0,126	0,175	1,293	0,559	0,244	15,453	18,293
	M	0,113	0,223	1,297	0,616	0,172	4,869	5,666
10	E	0,095	0,181	0,829	0,228	0,100	3,416	40,422
	B_h	0,085	0,226	1,395	0,936	0,271	17,206	18,040
	C	0,121	0,246	2,166	2,509	0,950	77,668	51,703
	M	0,194	0,634	4,184	2,636	0,385	84,328	60,740

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,026	0,141	0,219	0,367	0,032	1,006	14,815
	B_f	<0,005	<0,005	1,344	1,832	0,361	11,648	8,634
	C	0,012	<0,005	1,344	0,471	0,373	7,887	11,010
2	E	0,142	0,083	0,124	0,395	0,016	5,382	12,505
	B_f	<0,005	0,049	1,809	1,699	0,244	13,940	10,268
	C	<0,005	0,662	0,210	1,854	0,201	12,304	7,784
3	E	0,001	1,464	0,003	0,217	0,047	1,738	9,382
	B_f	<0,005	<0,005	1,062	1,384	0,620	18,533	10,644
	C	<0,005	0,008	0,206	0,115	0,082	5,809	13,733

Table 2.1.5 Concentration of silver in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,028	0,028	0,001	0,100	0,001	0,393	0,149
	B_h	0,018	0,018	0,002	0,085	0,002	0,484	0,112
	C	0,014	0,033	0,004	0,060	0,006	0,257	0,093
	M	0,008	0,009	0,002	0,050	0,005	0,355	0,084
4	E	0,027	0,017	0,001	0,084	0,006	0,419	0,078
	B_h	0,014	0,018	0,018	0,147	0,002	0,558	0,082
	C	0,014	0,003	0,001	0,076	0,001	0,569	0,089
	M	0,019	0,012	0,007	0,167	0,003	0,561	0,107
10	E	0,026	0,019	0,011	0,080	0,010	0,369	0,097
	B_h	0,018	0,029	0,002	0,120	0,001	0,467	0,095
	C	0,007	0,029	<0.0005	0,085	0,003	0,575	0,072
	M	0,004	0,029	0,002	0,096	0,002	0,685	0,126

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,030	<0.0005	0,170	0,267
	B_f	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,025	<0.0005	0,037	0,234
	C	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,003	<0.0005	0,026	0,123
2	E	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,002	0,725	0,198
	B_f	<0.0005	<0.0005	<0.0005	2,499	<0.0005	0,007	0,070
	C	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,002	<0.0005	<0.0005	0,078
3	E	<0.0005	<0.0005	0,062	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,064
	B_f	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,029	<0.0005	0,038	0,177
	C	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0,014	0,027

Table 2.1.6 Concentration of selenium in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,152	0,034	0,020	0,069	0,034	0,157	0,346
	B_h	0,103	0,020	0,123	0,152	0,034	0,231	0,376
	C	0,093	0,054	0,049	0,059	0,025	0,256	0,366
	M	0,084	<0,0006	0,074	0,059	0,032	0,560	1,022
4	E	0,162	0,049	0,113	0,064	0,015	0,108	0,300
	B_h	0,147	0,039	0,182	0,201	0,044	0,206	0,430
	C	0,059	0,034	0,128	0,143	0,029	0,246	1,568
	M	0,039	0,010	0,143	0,388	0,025	0,211	0,307
10	E	0,167	0,069	0,044	0,039	0,025	0,079	0,280
	B_h	0,103	0,064	0,108	0,108	0,017	0,310	0,383
	C	0,093	0,020	0,162	0,177	0,059	0,123	1,430
	M	0,059	0,054	0,113	0,098	0,012	0,310	0,346

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,058	<0,0006	<0,0006	0,023	<0,0006	0,203	3,261
	B_f	0,018	<0,0006	<0,0006	0,267	0,125	0,195	0,533
	C	0,115	<0,0006	<0,0006	0,089	0,040	0,250	0,396
2	E	<0,0006	0,001	<0,0006	0,100	<0,0006	0,063	0,261
	B_f	<0,0006	0,023	<0,0006	0,095	<0,0006	0,116	0,245
	C	0,010	<0,0006	<0,0006	0,062	<0,0006	0,186	0,192
3	E	0,109	0,022	<0,0006	0,018	<0,0006	<0,0006	0,365
	B_f	<0,0006	<0,0006	<0,0006	0,227	<0,0006	0,141	0,582
	C	<0,0006	<0,0006	<0,0006	0,039	<0,0006	0,097	0,133

Table 2.1.7 Concentration of antimony in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,127	0,058	0,130	1,972	0,056	0,168	0,324
	B_h	0,152	0,065	0,212	1,277	0,075	0,507	2,942
	C	0,143	0,064	0,137	0,833	0,053	0,183	0,235
	M	0,101	0,057	0,154	0,418	0,051	0,522	0,238
4	E	0,111	0,074	0,154	0,973	0,049	0,194	0,194
	B_h	0,108	0,074	0,182	0,719	0,073	1,142	0,556
	C	0,102	0,046	0,145	0,811	0,154	0,405	0,313
	M	0,085	0,034	0,159	0,540	0,047	0,386	0,166
10	E	0,109	0,130	0,168	0,480	0,106	0,377	0,370
	B_h	0,096	0,070	0,133	0,685	0,059	0,516	0,139
	C	0,092	0,072	0,143	0,832	0,057	0,427	0,151
	M	0,077	0,093	0,139	0,604	0,046	0,506	1,202

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,014	<0,001	<0,001	0,224	0,227	0,277	0,983
	B_f	0,002	0,005	<0,001	0,985	<0,001	8,832	1,100
	C	0,020	<0,001	<0,001	0,517	<0,001	1,218	0,401
2	E	0,005	0,002	<0,001	0,199	<0,001	0,857	0,386
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	0,967	<0,001	4,316	0,791
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,247	<0,001	1,104	0,692
3	E	<0,001	0,035	<0,001	0,160	<0,001	1,482	0,656
	B_f	0,033	0,002	<0,001	0,701	<0,001	1,546	0,954
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,152	<0,001	1,966	0,415

Table 2.1.8 Concentration of molybdenum in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,005	0,004	0,253	1,301	0,006	0,082	0,103
	B_h	0,006	0,005	0,530	0,998	0,009	0,357	0,412
	C	0,003	0,005	0,310	0,823	0,031	0,401	0,141
	M	0,003	0,006	0,486	0,869	0,029	0,412	0,195
4	E	0,006	0,008	0,279	1,060	0,015	0,156	0,138
	B_h	0,003	0,001	0,706	1,143	0,007	0,442	0,148
	C	0,005	0,006	0,408	0,733	0,007	0,359	0,201
	M	0,002	0,004	0,963	1,202	0,007	0,636	0,245
10	E	0,011	0,012	0,335	0,915	0,016	0,263	0,134
	B_h	0,000	0,004	0,478	0,872	0,006	0,280	0,150
	C	0,002	0,005	0,557	0,818	0,007	0,237	0,150
	M	0,001	0,004	0,376	1,379	0,005	0,784	0,296

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,024	<0,003	0,084	<0,003	<0,003	1,596	0,996
	B_f	0,004	<0,003	0,226	<0,003	<0,003	2,737	0,393
	C	0,039	<0,003	0,121	<0,003	<0,003	2,680	0,251
2	E	3,110	<0,003	0,245	0,462	<0,003	2,812	0,299
	B_f	0,119	<0,003	0,128	0,906	<0,003	2,379	0,534
	C	0,027	<0,003	0,000	<0,003	<0,003	1,684	1,005
3	E	0,017	<0,003	0,022	<0,003	<0,003	2,125	0,314
	B_f	0,012	<0,003	0,061	<0,003	<0,003	2,144	0,222
	C	0,066	<0,003	0,000	0,368	<0,003	1,621	0,127

Table 2.1.9 Concentration of tellurium in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,001	0,013	<0,001	0,065	<0,001	<0,001	0,013
	B_h	<0,001	0,039	<0,001	0,026	<0,001	0,026	0,013
	C	<0,001	<0,001	0,026	<0,001	0,020	<0,001	0,020
	M	0,026	<0,001	0,026	<0,001	<0,001	<0,001	0,007
4	E	<0,001	<0,001	<0,001	0,013	<0,001	<0,001	<0,001
	B_h	<0,001	0,052	0,039	0,039	<0,001	0,052	<0,001
	C	<0,001	<0,001	0,013	<0,001	0,007	0,026	<0,001
	M	<0,001	0,013	0,091	0,065	0,013	0,182	0,059
10	E	<0,001	<0,001	0,026	<0,001	<0,001	<0,001	0,020
	B_h	0,039	0,013	<0,001	<0,001	0,013	0,026	0,020
	C	0,013	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,039	<0,001
	M	0,013	<0,001	0,013	0,026	<0,001	0,065	<0,001

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,017	<0,001	<0,001	0,087	<0,001	<0,001	0,050
	B_f	0,016	<0,001	<0,001	0,088	<0,001	<0,001	<0,001
	C	<0,001	<0,001	0,196	<0,001	0,058	<0,001	<0,001
2	E	<0,001	0,046	0,097	0,000	<0,001	<0,001	<0,001
	B_f	<0,001	<0,001	0,095	0,090	<0,001	<0,001	<0,001
	C	<0,001	<0,001	0,094	<0,001	<0,001	<0,001	0,055
3	E	<0,001	<0,001	<0,001	0,184	<0,001	<0,001	<0,001
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,057
	C	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,054	<0,001	0,116

Table 2.1.10 Concentration of bismuth in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,0158	0,0005	0,0002	0,0139	0,0005	0,0308	0,0320
	B_h	0,0136	0,0016	0,0008	0,0118	0,0005	0,0718	0,0409
	C	0,0122	0,0008	0,0015	0,0026	0,0003	0,0329	0,0352
	M	0,0064	0,0003	0,0013	0,0021	0,0013	0,0786	0,0511
4	E	0,0123	0,0004	0,0017	0,0060	0,0037	0,0598	0,0195
	B_h	0,0110	0,0005	0,0017	0,0144	0,0013	0,1210	0,0665
	C	0,0074	0,0005	0,0014	0,0123	0,0036	0,1099	0,0397
	M	0,0146	0,0012	0,0073	1,4309	0,0826	11,6802	0,6498
10	E	0,0084	0,0007	0,0020	0,0023	0,0004	0,0815	0,0398
	B_h	0,0082	0,0008	0,0021	0,0080	0,0008	0,0917	0,0393
	C	0,0077	0,0005	0,0017	0,0148	0,0014	0,0947	0,0516
	M	0,0057	0,0005	0,0016	0,0096	0,0008	0,3585	0,0466

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0620	0,0471
	B_f	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0391	<0,0001	0,0421	0,0275
	C	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0161	<0,0001	0,2284	0,0680
2	E	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0043	<0,0001	0,0516	0,0434
	B_f	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0307	<0,0001	0,0341	0,0215
	C	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0189	<0,0001	0,0528	0,0269
3	E	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0270	0,0240
	B_f	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0046	<0,0001	0,0743	0,0644
	C	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0360	0,0123

Table 2.1.11 Concentration of zinc in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	2,906	111,020	14,692	13,925	0,981	6,117	11,835
	B_h	5,478	91,903	11,772	12,662	1,201	45,565	35,430
	C	13,029	86,805	10,975	7,659	5,775	110,945	26,394
	M	0,583	79,820	20,193	2,437	0,879	31,787	30,835
4	E	6,076	85,315	8,765	4,653	0,347	11,605	9,813
	B_h	5,872	79,121	4,720	9,540	1,443	78,035	18,301
	C	0,787	85,451	7,207	10,695	0,802	33,397	28,592
	M	0,545	67,661	6,598	6,814	0,854	36,935	14,866
10	E	2,644	76,885	7,201	2,052	0,684	5,396	23,154
	B_h	0,560	76,313	5,630	14,155	1,172	46,905	23,419
	C	4,224	76,645	3,994	12,069	6,323	34,898	26,008
	M	0,662	63,978	9,643	12,029	0,713	98,323	32,322

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,004	31,183	<0,004	16,807	19,592	44,306	17,977
	B_f	<0,004	<0,004	<0,004	3,239	<0,004	76,762	17,898
	C	<0,004	<0,004	<0,004	3,609	<0,004	144,492	38,583
2	E	<0,004	24,637	<0,004	62,840	<0,004	54,263	19,184
	B_f	<0,004	9,352	<0,004	16,147	<0,004	74,858	14,397
	C	<0,004	15,201	<0,004	0,216	<0,004	70,275	20,806
3	E	<0,004	24,106	<0,004	<0,004	<0,004	40,922	11,974
	B_f	<0,004	3,199	<0,004	19,160	<0,004	206,424	21,580
	C	<0,004	10,349	<0,004	6,595	7,240	31,351	18,389

Table 2.1.12 Concentration of lead in extracts. 1 – water-soluble; 2 –loosely adsorbed; 3 – strongly adsorbed; 4 – bound to organic matter; 5 – bound to carbonates; 6 – bound to Fe-Mn (hydr-)oxides; 7 – «insoluble» residue (ppm).

Piilola								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	0,003	0,372	0,024	1,473	0,020	2,636	7,896
	B_h	<0,001	0,009	0,032	0,672	0,007	4,906	6,821
	C	<0,001	0,008	0,104	0,272	0,006	3,224	7,871
	M	<0,001	0,015	0,039	0,645	0,028	5,316	5,995
4	E	0,001	0,314	0,031	0,822	0,013	3,446	4,726
	B_h	<0,001	0,090	0,061	1,318	0,098	7,736	6,064
	C	<0,001	0,008	0,052	0,566	0,011	2,724	5,386
	M	<0,001	0,043	0,132	1,235	0,035	7,820	8,379
10	E	0,106	0,171	0,106	4,126	0,095	12,895	6,682
	B_h	<0,001	0,018	0,024	0,851	0,013	5,221	5,693
	C	<0,001	0,010	0,024	0,537	0,022	2,780	4,036
	M	<0,001	0,046	0,032	0,687	0,001	7,332	5,253

Novye Peski								
profile		1	2	3	4	5	6	7
1	E	<0,001	0,0844	<0,001	0,2633	<0,001	3,855	8,289
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	1,1535	<0,001	3,985	7,140
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,2883	<0,001	7,391	7,577
2	E	<0,001	0,0644	<0,001	0,8626	<0,001	5,897	9,964
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	1,0864	<0,001	4,028	7,374
	C	<0,001	<0,001	<0,001	1,7869	<0,001	4,675	6,195
3	E	0,613	0,1350	<0,001	0,2697	<0,001	3,457	10,472
	B_f	<0,001	<0,001	<0,001	20,4122	<0,001	7,809	9,744
	C	<0,001	<0,001	<0,001	0,2603	<0,001	3,447	7,618

2.2 Results of chemical analysis of humic acid (HA) and fulvic acid (FA) extracts

Table 2.2.1 Concentrations of gold and pathfinder elements in extracts of humic (HA) and fulvic acids (FA) obtained from samples of the loose sediment of the Piilola area (ppm).

Profile	**Horizon**	**Au**		**As**		**Cu**		**Se**		**Mo**		**Ag**		**Sb**	
		FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA
1	E	0,0011	0,0029	0,666	<0,006	0,483	0,086	<0,006	<0,006	0,021	<0,003	<0,0005	0,051	0,370	0,058
	B_h	0,0007	0,0004	24,371	0,133	1,691	0,004	0,613	<0,006	0,046	<0,003	<0,0005	0,007	0,230	0,056
	C	<0.0001	<0.0001	2,011	<0,006	<0,003	<0,003	0,007	<0,006	0,011	<0,003	<0,0005	0,000	0,037	<0,001
	M	<0.0001	<0.0001	9,116	0,105	0,748	<0,003	<0,006	<0,006	0,168	<0,003	<0,0005	<0,0005	0,025	<0,001
4	E	<0.0001	<0.0001	0,271	0,036	<0,003	0,150	0,307	<0,006	0,042	<0,003	<0,0005	0,023	0,091	0,043
	B_h	0,0008	0,0018	17,223	0,079	0,761	0,164	0,307	<0,006	0,180	<0,003	<0,0005	0,042	0,660	0,137
	C	<0.0001	<0.0001	21,172	0,190	0,623	0,128	0,140	<0,006	0,071	<0,003	<0,0005	0,000	<0,001	<0,001
	M	0,0005	0,0002	21,911	0,188	1,762	0,218	0,279	<0,006	0,429	<0,003	<0,0005	0,313	0,261	0,061
10	E	<0.0001	<0.0001	4,338	0,096	<0,003	0,075	0,157	<0,006	0,003	<0,003	<0,0005	0,004	0,025	0,009
	B_h	<0.0001	0,0003	24,504	0,167	1,502	0,041	0,139	<0,006	0,103	<0,003	<0,0005	0,017	0,054	0,014
	C	<0.0001	<0.0001	103,601	0,575	1,026	<0,003	0,090	<0,006	0,044	<0,003	<0,0005	0,000	0,005	<0,001
	M	<0.0001	<0.0001	47,769	0,262	0,412	0,129	<0,006	<0,006	0,096	<0,003	<0,0005	0,062	0,082	0,041

Continuation of Table 2.2.1

Profile	Horizon	Te		Bi		Zn		Pb		Ni	
		FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA
1	E	0,025	<0,001	0,0106	<0,0003	65,617	0,615	0,483	<0,001	0,259	0,556
	B_h	<0,001	<0,001	<0,0003	0,0033	1,709	<0,04	0,025	<0,001	0,191	0,726
	C	<0,001	<0,001	<0,0003	<0,0003	<0,04	<0,04	0,029	<0,001	<0,001	<0,001
	M	<0,001	<0,001	<0,0003	<0,0003	<0,04	<0,04	0,080	<0,001	<0,001	<0,001
4	E	<0,001	<0,001	0,0036	0,0381	9,449	0,356	1,089	<0,001	<0,001	0,985
	B_h	<0,001	<0,001	<0,0003	0,0019	12,227	0,325	0,119	<0,001	<0,001	0,642
	C	0,005	<0,001	<0,0003	<0,0003	1,947	<0,04	0,145	<0,001	<0,001	0,046
	M	0,057	<0,001	0,1706	0,6230	4,731	1,340	0,162	<0,001	<0,001	0,554
10	E	<0,001	0,325	<0,0003	0,0766	<0,04	0,393	0,283	<0,001	<0,001	0,247
	B_h	0,025	<0,001	<0,0003	<0,0003	1,755	<0,04	1,562	<0,001	0,145	0,174
	C	0,036	<0,001	<0,0003	<0,0003	1,965	<0,04	0,016	<0,001	0,559	<0,001
	M	<0,001	<0,001	<0,0003	0,0005	3,465	0,753	0,040	<0,001	0,704	0,454

Table 2.2.2 Concentrations of gold and pathfinder elements in extracts of humic (HA) and fulvic acids (FA) obtained from samples of the loose sediment of the Novye Peski area (ppm).

Profile	Horizon	Au		As		Cu		Se		Mo		Ag		Sb	
		FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA
1	E	0,00040	0,00030	0,622	<0,006	0,396	0,075	<0,006	0,028	<0,003	<0,003	<0,0005	0,1020	<0,0001	0,0060
	B_f	0,00120	0,00550	8,578	<0,006	1,307	<0,003	0,028	0,014	0,013	<0,003	<0,0005	0,0100	0,0280	0,1130
	C	0,00080	0,00005	38,942	<0,006	4,626	0,084	0,039	0,075	0,033	<0,003	<0,0005	0,0980	<0,0001	<0,0001
2	E	0,00010	0,00260	0,277	<0,006	0,339	0,003	0,056	<0,006	<0,003	0,502	<0,0005	0,0020	<0,0001	0,0002
	B_f	<0,00001	0,00080	0,462	<0,006	0,761	0,018	0,167	<0,006	0,022	<0,003	<0,0005	<0,0005	<0,0001	0,0030
	C	0,00070	<0,00001	0,474	<0,006	5,720	0,075	0,056	<0,006	0,005	<0,003	<0,0005	0,0600	<0,0001	<0,0001
3	E	0,0002	0,00090	0,141	<0,006	0,223	<0,003	<0,006	<0,006	0,018	<0,003	<0,0005	0,1120	0,156	0,0640
	B_f	0,0022	<0,00001	1,275	<0,006	2,659	<0,003	<0,006	0,014	0,023	<0,003	<0,0005	0,0140	<0,0001	0,0150
	C	<0,00001	0,00090	0,183	<0,006	0,675	<0,003	<0,006	<0,006	0,007	<0,003	<0,0005	<0,0005	<0,0001	0,0300

Profile	Horizon	Te		Bi		Zn		Pb		Ni	
		FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA	FA	HA
1	E	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0030	<0,04	0,63	0,170	0,020	0,313	0,412
	B_f	<0,0003	0,0280	<0,0003	<0,0005	<0,04	0,67	<0,001	0,018	0,108	0,187
	C	0,0490	<0,0003	<0,0003	<0,0005	<0,04	0,51	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
2	E	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,004	<0,04	0,25	1,521	<0,001	0,434	0,009
	B_f	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,001	<0,04	0,05	<0,001	0,015	0,302	0,072
	C	0,0130	<0,0003	<0,0003	0,003	0,77	0,48	0,108	<0,001	0,225	<0,001
3	E	<0,0003	0,0080	<0,0003	<0,0005	<0,04	1,02	<0,001	0,022	0,165	0,492
	B_f	<0,0003	<0,0003	0,0003	<0,0005	<0,04	0,16	2,732	0,020	0,165	0,258
	C	<0,0003	<0,0003	0,0007	<0,0005	<0,04	0,27	0,170	<0,001	<0,001	0,191

2.3 Results of gold and arsenic analysis in hydrochloric acid solutions

Table 2.3.1 Concentration of elements in solutions after the interaction with solid humic acid.

Initial concentration of gold in solution, mg/dm^3	Au, mg/dm^3 (after interaction)	Initial concentration of As in solution, mg/dm^3	As, mg/dm^3 (after interaction)
5,0	0,005	4,9	4,15
10,0	0,168	10,2	9,3
25,0	15,398	25,0	22,5
40,0	31,498	35,0	32,3
50,0	43,498	50,0	42,4
76,4	76,298	75,0	65,9
103,7	103,598	100,0	86,1

Table 2.3.2 Concentration of gold and iron (III) in solutions after the interaction with solid humic acid.

Initial concentration of gold in solution, mg/dm^3	Au, mg/dm^3 (after interaction)	Initial concentration of Fe in solution, mg/dm^3	Fe, mg/dm^3 (after interaction)
4,5	0,0157	1,2	0,85
4,2	0,0160	3,9	1,12
4,4	0,0100	14,9	6,59
4,7	0,0111	37,0	25,05
12,4	0,9479	149,3	139,76
25,6	3,4059	6,2	3,94
29,9	4,1679	19,5	15,22
29,9	2,2666	64,6	59,77