

УДК 550.4.02
DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4193

Состав и физико-химические свойства водных экстрактов лидитов Северо-Онежского синклинория Карелии

Н.И. Кондрашова^{1,2}, П.В. Медведев^{1,2}✉, В.В. Вапиров¹, В.М. Феокистов¹

¹ Петрозаводский Государственный университет, Россия, г. Петрозаводск

² Карельский научный центр РАН, Россия, г. Петрозаводск

✉ pmedved@krc.karelia.ru

Аннотация

Актуальность исследования обусловлена необходимостью получения достоверной информации о химическом составе водных экстрактов лидитов. Подобная информация практически отсутствует, несмотря на то, что она представляет определенное значение для понимания процессов рассеивания элементов и их влияния на природные воды региона. Исследование состава водных экстрактов в результате взаимодействия вода – горная порода необходимо также для выяснения возможных источников загрязнения вод токсичными элементами. В минеральном составе лидитов Северо-Онежского синклинория присутствуют органический углерод и тонкораспыленный пирит, которые могут содержать повышенные концентрации «вредных» для питьевых вод микроэлементов. Для выяснения способности подобных элементов переходить в растворенное состояние необходимо изучить водные экстракты лидитов. **Цель:** определение микроэлементного состава и физико-химических свойств водных экстрактов лидитов, отобранных из двух районов Северо-Онежского синклинория для оценки их экологической опасности. **Объекты:** разрез шунгит-лидит-доломитового комплекса заонежской свиты палеопротерозойского возраста Северо-Онежского синклинория. **Методы:** полевые исследования, включающие отбор проб, лабораторный эксперимент, водная экстракция, электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. **Результаты.** Минералогический состав лидитов обоих участков сходен. Учитывая высокое содержание SiO₂ и ничтожное остальных петрогенных оксидов в химическом составе лидитов, можно рассматривать их в качестве источника для получения чистого кварцевого сырья. Структура лидитов сгустково-криптокристаллическая и сгустково-глобулярная. Показано, что кислотность среды экстрактов лидитов зависит от совокупности извлекаемых из него минеральных веществ либо основного (доломит), либо кислотного (продукты окисления пирита) характера. Этот фактор является решающим в формировании химического состава экстрактов лидитов, независимо от расположения образцов в пределах данного геологического объекта. Впервые обнаружено, что многие элементы, экстрагируемые водой из образцов лидитов двух рассматриваемых участков, характеризуются различной степенью их извлечения из массивной и прожилковой частей образца. Коэффициенты извлечения химических элементов в виде отношения средних концентраций элемента в экстракте и твердой фазе лидита показывают преимущественное поступление в воду Cd, Mn, Mo, Sr, Rb, Li, Ni, Co, Li из лидитов Тетюгино. Из лидитов Шуныги в раствор преимущественно экстрагируются Mo, Sb и W. Учитывая, что средние концентрации большинства элементов в экстрактах лидитов образцов Шуныги удовлетворяют требованиям ПДК питьевых вод и в отличие от шунгитов не являются источниками вредных компонентов в воду, целесообразно проведение работ по их применению для очистки воды для питьевых целей.

Ключевые слова: палеопротерозой, кремнистые породы, лидит, водные экстракты, химический состав, Северо-Онежский синклинорий, Карелия.

Благодарности: Авторы выражают благодарность рецензенту за внимательное рассмотрение статьи и ценные замечания, а также сотрудникам Аналитического центра КарНЦ РАН Арсению Сергеевичу Парамонову, Валентине Леонидовне Утицыной и Марине Валентиновне Эховой за выполнение анализов масс-спектроскопическим методом индуктивно-связанной плазмы (ICP MS).

Все аналитические определения выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский НЦ РАН».

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института геологии КарНЦ РАН.

Для цитирования: Состав и физико-химические свойства водных экстрактов лидитов Северо-Онежского синклинория Карелии / Н.И. Кондрашова, П.В. Медведев, В.В. Вапиров, В.М. Феокистов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 11. – С. 244–256. DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4193

UDC 550.4.02
DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4193

Composition and physico-chemical properties of aqueous extracts of lydites of the North Onega synclinorium in Karelia

N.I. Kondrashova^{1,2}, P.V. Medvedev^{1,2}✉, V.V. Vapirov¹, V.M. Feoktistov¹

¹ Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russian Federation

² Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk, Russian Federation

✉ pmedved@krc.karelia.ru

Abstract

Relevance. The need to obtain reliable information on chemical composition of aqueous extracts of lydites. There is lack of such information, but it is so important both for understanding dispersion of elements and their impact on natural waters of a region. It is necessary to study the composition of aqueous extracts as a result of water–rock interaction to determine possible sources of water pollution with toxic elements. Mineral composition of lydites of the North Onega synclinorium contains organic carbon and mist pyrite, which may contain increased concentrations of trace elements "harmful" for drinking water. To determine the ability of such elements to pass into a dissolved state, it is necessary to study aqueous extracts of lydites. **Aim.** To determine trace element composition and physico-chemical properties of aqueous extracts of lydites selected from two districts of the North Onega synclinorium to assess their environmental hazard. **Objects.** Geological section of the shungite-lidite-dolomite complex of the Zaonezhskaya formation of the Paleoproterozoic age of the North Onega synclinorium. Samples of lydites were taken at the Tetyugino (LT) and Shunga (LSh) sites of the Medvezhyegorsk district of the Republic of Karelia. **Methods.** Field studies, including investigation of stratigraphic position of lydites in geological sections of the Tetyugino and Shunga sites and sampling, laboratory experiment, aqueous extraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). **Results.** Mineralogical composition of the lydites of both sites is similar. Taking into account high content of SiO₂ and negligible content of other petrogenic oxides in chemical composition of lydites, it is possible to consider them as a source for obtaining pure quartz raw materials. The structure of lydites is clotted-cryptocrystalline and clotted-globular. Lydite extracts environment acidity depends on the totality of the minerals extracted from it, either basic (dolomite) or acidic (pyrite oxidation products). This factor is decisive in formation of chemical composition of lyditite extracts, regardless of the location of the samples within a given geological object. Many elements extracted by water from the lyditite samples of two regions under consideration are characterized by varying degrees of their extraction from the massive and veined parts of the sample. The extraction coefficients of chemical elements in the form of the ratio of element average concentrations in the extract and lyditite solid phase show the predominant intake of Cd, Mn, Mo, Sr, Rb, Li, Ni, Co, Li from Tetyugino lyditites into water. Mo, Sb and W are predominantly extracted into the solution from the Shunga lyditites. Average concentrations of most elements of the extracts of the Shunga samples satisfy the requirements for drinking water and, unlike shungite, they are not sources of harmful components in water. Therefore, it is advisable to carry out work on the possibility of their use for water purification for drinking purposes.

Keywords: Paleoproterozoic, siliceous rocks, lyditite, aqueous extracts, chemical composition, North Onegan synclinorium, Karelia.

Acknowledgements: The authors express their gratitude to the reviewer for careful consideration and valuable comments on the materials of the article, as well as to the staff members of the Analytical Center of the Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS Arseniy S. Paramonov, Valentina L. Utitsyna and Marina V. Ekhova for performing analyzes using the ICP MS method.

All analytical determinations were carried out on the scientific equipment of the Center for Collective Use of the Federal Research Center "Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences".

The research was carried out within the state task of the Institute of Geology of the KarNC RAS.

For citation: Kondrashova N.I., Medvedev P.V., Vapirov V.V., Feoktistov V.M. Composition and physico-chemical properties of aqueous extracts of lydites of the North Onega synclinorium in Karelia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 11, pp. 244–256. DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4193

Введение

В разрезе палеопротерозоя Северо-Онежского синклиория присутствуют высококремнистые породы, содержащие до 5 % органического углерода

и соответствующие определениям лидитов [1] или фтанитов [2]. Геологическое строение синклиория с учетом данных бурения Онежской параметрической скважины (ОПС) и проекта международного

бурения FAAR DEEP приведено в работе [3]. После появления указанной работы, где были суммированы отдельные сведения по лидитам из разных источников, непосредственного изучения данных пород не проводилось.

Лидиты входят в состав шунгит-лидидоломитового комплекса, приуроченного к верхней части разреза второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты (рис. 1).

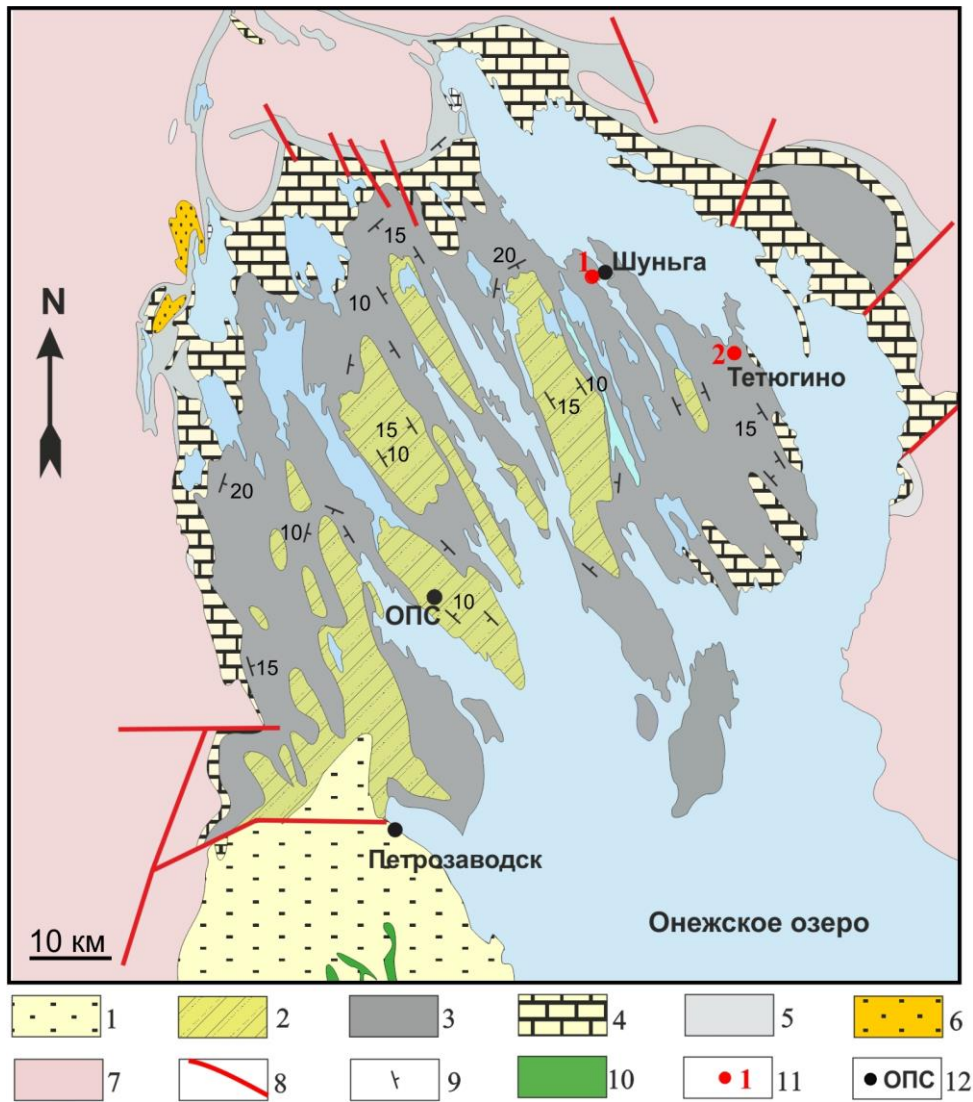


Рис. 1. Геологическая схема Северо-Онежского синклиория [20] с дополнениями авторов. Региональные стратиграфические подразделения палеопротерозоя (сверху вниз): 1 – вепсийский надгоризонт (аркозовые песчаники, «красноцветные отложения»); 2 – калевийский надгоризонт (граувакки, алевролиты); 3 – лудиковий надгоризонт: заонежская свита (Сорг – алевролиты, шунгиты, базальты, туфы) и суйсарская свита (высокомагнезиальные базальты в юго-западной части синклиория); 4, 5 – ятулийский надгоризонт: 4 – онежский горизонт (строматолитовые доломиты, «красноцветы»); 5 – сегозерский горизонт (кварцевые песчаники, «красноцветы», базальты); 6 – сариолийский надгоризонт (гравелиты, конгломераты, «ленточные» аргиллиты, валуны и гальки гнейсо-гранитов ледникового происхождения); 7 – архейский фундамент (гнейсы, граниты); 8 – разрывные нарушения; 9 – элементы залегания; 10 – силл долеритов; 11 – места отбора проб; 12 – Онежская параметрическая скважина

Fig. 1. Geological sketch map of the North Onega synclinorium [20], modified by authors. Regional stratigraphic divisions of the Paleoproterozoic (downwards): 1 – Vepsian superhorizon (arkosic sandstones, "red beds"); 2 – Kalevian superhorizon (greywacke sandstones, siltstones); 3 – Ludikuvian superhorizon (Corg siltstones (shungites), basalts, tuffs); 4, 5 – Jatulian superhorizon: 4 – onega horizon of the upper Yatulian (stromatolite dolomites, "red beds"); 5 – segozerian horizon of the lower Yatulian (quartz sandstones, "red beds", basalts); 6 – sariolian superhorizon (gravelites, conglomerates, "varved" mudstones, dropstones); 7 – Archean basement (gneiss, granites); 8 – faults; 9 – dip and strike; 10 – dolerite sill; 11 – sampling sites; 12 – Onega parametric well

Точный возраст заонежской свиты не установлен. Он ограничен интервалом между окончанием изотопного события ломагунди-ятулий на Фенноскандинавском щите около 2,06 млрд лет назад и формированием вулканитов вышезалегающей суйсарской свиты около 1,98 млрд лет назад [4, 5]. Re-Os датировка органического вещества из сланцев заонежской свиты показывает возраст около 2,05 млрд лет [6]. В настоящее время предполагается, что формирование отложений заонежской свиты происходило в интервале от 2,05 до 1,98 млрд лет назад.

Вторая пачка верхней подсвиты сложена углеродсодержащими кварц-серицит-биотитовыми сланцами, алевролитами, доломитами, высококремнистыми породами (лидитами) и высокоуглеродистыми породами (шунгитами). Присутствие шунгитов в разрезе синклинория отличает его от разновозрастных бассейнов-аналогов мира [7–11]. В отдельных районах Северо-Онежского синклинория в разрезе этой пачки присутствуют покровы лав базальтов [3, 12]. Следует отметить, что образования заонежской свиты обнажены неравномерно и характеризуются монотонностью строения разреза. Однако использование литологических, геохимических и геофизических признаков позволило выделить в свите несколько маркирующих горизонтов [3]. Шунгит-лидлит-доломитовый комплекс является одним из таких отчетливо фиксирующимся в полевых условиях стратиграфическим репером. Разрез комплекса построен в разных районах по одной схеме: углеродсодержащие алевролиты сменяются выше по разрезу доломитами, на которых залегает слой лидитов. Лидиты, завершающие разрез шунгит-лидлит-доломитового комплекса, сменяются выше по разрезу песчаниками следующего осадочного цикла. В разрезе заонежской свиты присутствует только один слой лидитов, фациальных изменений по простиранию в нем не отмечено. Не только лидиты, но и другие осадочные породы верхнезаонежской подсвиты содержат органический углерод (от первых % в лидитах до более 90 % в шунгитах), что является характерной особенностью образований разреза подсвиты [13, 14].

Лидиты представляют собой афанитовые породы от темно-серого до черного цвета, химический состав которых представлен 96 % кремнезема и органическим углеродом ($C_{орг}$) в количестве 1–4 мас. %. Они слагают пласты, иногда линзы, мощностью от 0,2 до 5 м. На участке Шуньга мощность пласта лидитов достигает 9 м [15]. Визуально лидиты состоят из практически чистой массивной части и микрокварцевых прожилков мощностью 1–2 мм, реже 5 мм (рис. 2, а).

В настоящее время промышленное использование лидитов весьма ограничено, по-видимому, из-

за их слабой изученности. Это, прежде всего, удобное сырьё для получения огнеупорных материалов [16], кремния металлургических марок [17]. Появляются работы, в которых отмечается получение из лидитов перспективных катализаторов [18]. Проведенные ранее исследования водных экстрактов двух образцов лидитов показали существенные и отчасти неожиданные различия их элементного состава [19]. Для выяснения причины подобного явления было проведено более детальное изучение как самих лидитов из разрезов п. Тетюгино и д. Шуньга, так и их экстрактов. В данной работе рассматриваются результаты, полученные для водных экстрактов лидитов отмеченных разрезов.

Цель настоящего исследования заключалась в определении микроэлементного состава и физико-химических свойств водных экстрактов лидитов, отобранных из двух районов Онежской синклинальной структуры (Карелия) для оценки их экологической опасности.

Материалы и методы

При подготовке статьи использованы материалы полевых работ 2020 г. Для исследования были отобраны образцы лидитов из разрезов д. Тетюгино (ЛТ) и п. Шуньга (ЛШ) Медвежьегорского района Республики Карелия. В геологическом отношении это центральная часть Северо-Онежского синклинория, выполненного горными породами палеопротерозойского возраста (рис. 1). Образцы лидитов обоих участков относятся к одному стратиграфическому уровню, что устанавливалось на основе полевой описания разрезов обоих участков, сходства литологических характеристик слагающих их пород. В слое лидита каждого участка были отобраны по три пробы (увеличение номеров идет вверх по разрезу слоя). Каждая из проб была продублирована.

Кроме того, в лабораторных условиях готовились по две дополнительные пробы лидитов для каждого из исследуемых разрезов, состоящие из массивной части, путем удаления прожилок из исходного образца лидита (рис. 2, а). Общее число проанализированных проб из геологического разреза каждого участка составило 8 образцов.

Петрографическое изучение лидитов проводилось в шлифах с использованием микроскопа Полам Р-211 и сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments) (рис. 2, б, в).

Минералогические формы кремнезема изучались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с помощью Рамановского спектрометра Nicolet Almega XR с длиной волны лазера 532 нанометра.

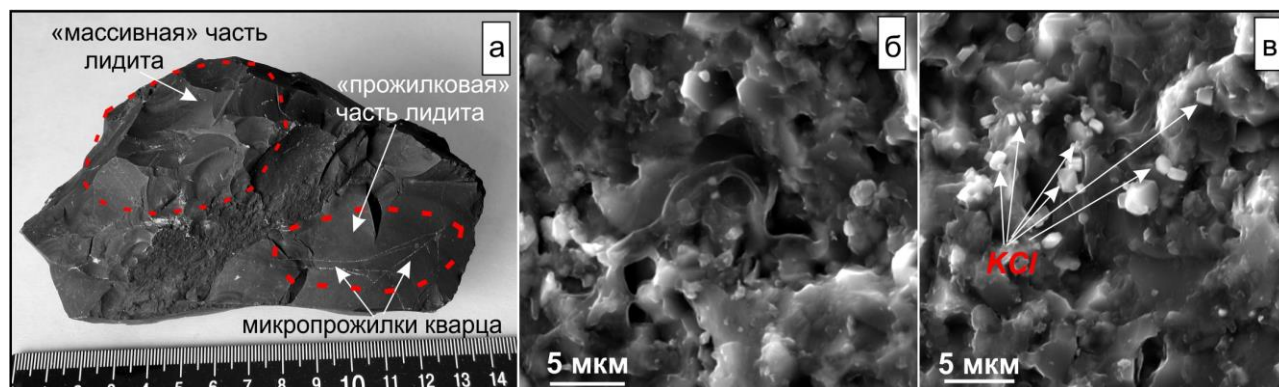


Рис. 2. Общий вид лидита с микропрожилками кварца (а), сгустковая (б) и сгустково-микрористаллическая (в) структура лидита (изображение в отраженных электронах, детектор SE)

Fig. 2. General view of lydite with quartz micro-veins (a); clot-globular (б) clot-cryptocrystalline (в) structure lydite. Image in reflected electrons, SE detector

Определение физико-химических свойств водных экстрактов лидитов проводили в соответствии с методикой, описанной в [19]. Предварительно пробы измельчали на шаровой мельнице до порошкообразного состояния ($0,4 < d < 100$ мкм). Затем 20 г порошкообразного лидита заливали деионированной водой в соотношении по массе 1:10 и настаивали, периодически перемешивая, при комнатной температуре и естественном освещении. Через 3 суток водные экстракты центрифугировали 15 минут (относительное ускорение центрифуги 4000 g) и отбирали пробу объемом 15 мл для микроэлементного анализа.

В оставшейся части водного экстракта проводили измерение концентрации сульфат-ионов и растворенного кремния по методикам [21, 22]. Водородный показатель и электропроводность раствора измеряли электрохимическим методом по методике [23].

Для определения химического состава образцов лидитов использовали рентген-флуоресцентный анализ (РФА). Микроскопические исследования образцов с бериллиевым напылением проводились на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments) с использованием BSE и SE детекторов при HV=20 кВ. Микрокомпоненты в лидитах и их водных вытяжках определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Fisher Scientific). Для контроля точности определения элементов в порошках лидитов использовали стандартные образцы СГД-2А, ВНВО-2 и СЧС-1, а в водных экстрактах – стандарты: Trace Metals in Water-IV-STOCK-1643 и NIST 612.

Результаты исследования и обсуждение

Минералогический состав рассматриваемых лидитов для обоих участков оказался сходным. В об-

разцах преобладает кварц, что подтверждается данными рамановской спектроскопии: величина пиков для кварца лидитов Тетюгино составляет $464,90\text{--}465,13$ см⁻¹, для кварца лидитов Шуньги попадает в интервал $464,80\text{--}465,25$ см⁻¹. Других минералов кремнезема не обнаружено. Объемное содержание кварца, определенное при микроскопическом изучении шлифов лидитов, доходит до 95–98 %. В исследуемых породах присутствует органический углерод (до 2–3 %), в ничтожном количестве (суммарно менее 1 %) отмечается серицит (гидрослюда?), доломит и, в отдельных образцах Тетюгино, микронных размерностей пирит. Структура лидитов сгустково-криптокристаллическая и сгустково-глобулярная (рис 2, б, в). Микроскопически лидиты представляют собой сгустковые скопления кварца, окруженные углеродистой оболочкой, что отмечалось и ранее [24].

По химическому составу (РФА) образцы лидитов близки (практически тождественны), за исключением окиси магния. Среднее содержание (в мас. %) SiO₂ в лидитах Тетюгино равно 95,91 %, а для лидитов Шуньги – 95,15 % (далее концентрация окислов для лидитов Шуньги в мас. % приведена в скобках), TiO₂ – 0,01 % (0,01), Al₂O₃ – 0,39 % (0,38), Fe₂O₃ – 0,84 % (0,73), MgO – 0,14 % (0,31), CaO – 0,06 % (0,07), Na₂O – 0,02 % (0), K₂O – 0,06 % (0,07). Средние значения потерь при прокаливании, которые, как мы считаем, определяются присутствием в образцах органического углерода, составляют 2,22 % (2,80).

В водных экстрактах содержание Be, В, Та, Рб, Ві и тяжёлых редкоземельных элементов были ниже пределов обнаружения, поэтому они исключены из рассмотрения. Физико-химические показатели рассматриваемых экстрактов, содержание петрогенных и микрокомпонентов в водных вытяжках лидитов участков Тетюгино и Шуньга представлены в табл. 1–3.

Таблица 1. Физико-химические свойства растворов и содержание кремния и сульфат-иона в водных вытяжках из лидитов

Table 1. Physico-chemical properties of solutions and content of silicon and sulfate ion in aqueous extracts from lydites

Показатели\Разрез Indicators\Locality	Тетюгино Tetyugino											
	T1-1	T1-2	T2-1	T2-2	T3-1	T3-2	1	T1	T3	2	ЛТ LT	
№ проб Samples												
pH	4,46	5,44	6,02	6,02	8,25	8,23	6,40	4,7	6,1	5,41	—	
электропроводность, мкСм/см Electrical conductivity, CM/cm	89,7	80,4	46,1	44,6	60,4	57,2	63,1	98	39	68,2	—	
SO ₄ ²⁻ , мг/л/mg/l	31,1	29,1	11,9	9,9	9,3	6,2	16,3	35	9,4	22,2	1,36	
Si, мг/л/mg/l	7	7,2	4,5	5	4	8	6	9,4	9,4	9,4	1,57	
Показатели\Разрез Indicators\Locality	Шуныга Shunga											
	Ш1-1 Sh1-1	Ш1-2 Sh1-2	Ш2-1 Sh2-1	Ш2-2 Sh2-2	Ш3-2 Sh3-2	3	Ш1 Sh1	Ш2 Sh2	4	ЛШ LSh		
№ проб Samples												
pH	7,49	7,6	8,54	7,76	6,76	7,63	6,93	7	6,97	—		
электропроводность, мкСм/см Electrical conductivity, CM/cm	60,1	52,2	90	47,3	46,2	59,2	57,1	41,8	49,5	—		
SO ₄ ²⁻ , мг/л/mg/l	10,2	4,6	2,2	1,7	11,9	6,1	12,7	7,3	10	1,64		
Si, мг/л/mg/l	9,7	10	10,9	6,4	10,8	9,6	7	10,8	8,9	0,93		

Примечание: 1 – среднее значение в экстрактах проб T1-1, T1-2, T2-1, T2-2, T3-1, T3-2; 2 – среднее значение в экстрактах проб массивной части T1, T3; 3 – среднее значение в экстрактах проб Ш1-1, Ш1-2, Ш2-1, Ш2-2, Ш3-1, Ш3-2; 4 – среднее значение в экстрактах проб массивной части Ш1, Ш3; ЛТ (ЛШ) – доля извлечения элемента из массивной части лидита Тетюгино (Шуныга), рассчитывалась по формуле: отношение средних концентраций элемента в экстракте лидита массивной части и в экстракте пробы лидита.

Note: 1 – average value in extracts of samples T1-1, T1-2, T2-1, T2-2, T3-1, T3-2; 2 – average value in extracts of the massive part of samples T1, T3; 3 – average value in extracts of samples Ш1-1 (Sh1-1), Ш1-2 (Sh1-2), Ш2-1 (Sh2-1), Ш2-2 (Sh2-2), Ш3-1 (Sh3-1), Ш3-2 (Sh3-2); 4 – average value in extracts of the massive part of samples Ш1 (Sh1), Ш2 (Sh2); ЛТ (LT), ЛШ (LSh) – extraction rate of elements from the massive lydite of Tetyugino (Shunga) was calculated using the formula: the ratio of the average concentrations of the element in the extract from the massive part of the lydite and in the extract of the lydite sample.

Водные экстракты изучаемых образцов лидитов характеризуются низкими значениями электропроводности (50–68 мкСм/см), что свидетельствует о низкой концентрации ионных соединений, извлекаемых из твердой фазы в водную (табл. 1).

Несмотря на отмеченное выше сходство химического состава образцов лидитов, петрогенные элементы водных экстрактов обоих разрезов существенно различаются. В вытяжках лидитов Тетюгино по сравнению с таковыми Шуныги зафиксировано десятикратное превышение концентрации Mn, Fe и двухкратное Na. В водных экстрактах Шуныги в четыре раза была повышена концентрация Al, Ti и в 1,2 раза Ca (табл. 2) относительно разреза Тетюгино.

При этом доли извлечения этих элементов из массивной части лидитов двух участков также сильно различались. Например, для лидитов из разреза Тетюгино доли извлечения Al, Fe и Mn из массивной части близки к 100 %, тогда как доля извлечения Ti и Al из подобной части лидита Шуныги составляет всего 6–7 %. Это показывает, что Ti и Al поступают в экстракты Шуныги преимущественно из кварцевых микропрожилков. Доля извлечения Fe и Mn из массивной части разреза Шуныги была 55 и 67 %, соответственно.

В вытяжках лидитов обоих разрезов средние концентрации K и Mg оказались близкими, в то же

время доза извлечения калия из массивной части образцов Шуныги в 2 раза, а магния – в 1,6 раза больше, чем для подобных образований из разреза Тетюгино. Для водных вытяжек из лидитов Тетюгино и Шуныги источником поступления калия и натрия могли служить мелкочешуйчатый серицит и сильвин, зафиксированные при микроскопическом изучении обоих образцов лидитов в небольшом количестве (рис. 2, в).

Концентрации растворенного кремния в водных вытяжках образцов лидитов двух районов различаются незначительно. Для экстрактов образцов участка Тетюгино содержание кремния изменяется от 4 до 8 мг/л при среднем значении 6 мг/л, для экстрактов лидитов Шуныги попадает в интервал 6,4–10 мг/л при среднем значении 9,6 мг/л. Кремний извлекался преимущественно из массивной части обоих образцов лидитов (табл. 2).

Средние концентрации микроэлементов в водных экстрактах лидитов из разрезов участков Тетюгино и Шуныга характеризуются низкими значениями, как и содержание петрогенных элементов. Это согласуется с их низкими кларками как в земной коре, так и в кремнистых породах [26]. Максимальные значения концентрации в водных вытяжках отмечены для молибдена: 144 мкг/л для экстрактов лидитов Тетюгино и 81,3 мкг/л для Шуныги. Для водных вытяжек лидитов Тетюгино (сред-

нее значение рН=6,40) отмечены повышенные, по сравнению с экстрактами лидитов Шуньги, концентрации Cd (в 90 раз), Co, Ni (в 10–13 раз), Zn, Mo и Ba (в 2–4 раза). В водных вытяжках лидитов Шуньги (рН=7,63), относительно экстрактов Тетюгино, в 2–4 раза повышено содержание таких микроэлементов, как V, Cr, Sr и U (однако при очень низких абсолютных значениях их концентраций, измеряемых в мкг/л) (табл. 3).

Полученные данные (табл. 1–3) показали существенные различия не только между средними концентрациями компонентов водных экстрактов лидитов из разных районов Онежской структуры

(разрезы участков Тетюгино и Шуньга), но и между экстрактами отдельных проб из одного разреза. Наиболее отчетливо это выявилось для микроэлементов в водных вытяжках отдельных проб лидитов Тетюгино. В пробах экстрактов Т1-1,2 (проба № 1 участка Тетюгино) содержание ряда микроэлементов было в десятки (Co, Ni, Zn, Ba, Sr и U) и сотни (Cd) раз выше, чем в Т3-1,2 (проба № 3 этого же разреза). Эти повышенные концентрации элементов отмечены на фоне более кислой среды экстрактов Т1-1,2, величина их рН составила 4,46 и 5,44. В то же время для ряда элементов в экстрактах указанных проб наблюдается обратная картина.

Таблица 2. Содержание петрогенных элементов в лидитах (г/т) и их водных экстрактах (мкг/л)
Table 2. Content of petrogenic elements in lydites (ppm) and their aqueous extracts (mcg/l)

Пробы Samples	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Mn	Fe
T1-1	5549 0	1948 784*	6.765 2116*	3543 332*	1276 357*	0.297 56,26**	934.1 41,66**	5429 6225*
T1-2	3691 0	1223 664*	8.151 1481*	5142 332*	1049 357*	0.357 42,42**	953.8 27,72**	5680 4476*
T2-1	4926 0	760.7 724*	5.747 2646*	2588 830*	1112 500*	0.29 121,30**	203.4 31,79**	160.1 6644*
T2-2	5045 1261*	765.6 362*	7.566 2698*	2882 747*	950.3 500*	0.312 116,30**	222.1 35,15**	211.7 6574*
T3-1	1148 0	1487 1206*	40.56 2169*	4147 415*	1085 429*	4.534 70,61**	7.998 48,71**	221.3 7344*
T3-2	6597 0	2413 1749*	102.4 2063*	2032 332*	1666 429*	8.571 52,11**	8.482 30,72**	210.9 5176*
1	6215	1433	28,5	3389	1190	2,39	388	1986
T1	3207 0	745.5 543*	49.68 1799*	1313 332*	652.4 357*	0.401 43,93**	970.7 22,40**	8845 3497*
T3	5609 0	475.1 664*	1.422 1693*	2284 332*	309 357*	0.223 34,68**	212.3 46,43**	68.35 6924*
2	4408	610	25,6	1799	481	0,31	592	4457
ЛТ (LT)	0,71	0,43	0,90	0,53	0,40	0,13	0,52	0,24
Ш1-1 (Sh1-1)	4336 0	1662 2292*	20.77 1799*	4456 830*	808.9 357*	2.891 67,32**	9.543 37,93**	98 5385*
Ш1-2 (Sh1-2)	4001 0	1372 2473*	54,69 2011*	4416 913*	1241 500*	6.377 70,48**	7.539 36,19**	195.6 5665*
Ш2-1 (Sh2-1)	3567 0	1773 2413*	134.6 2116*	2290 498*	1825 929*	5.7535 52,24**	4.949 28,03**	149.8 4546*
Ш2-2 (Sh2-2)	3600 0	1952 2353*	360.4 2328*	2311 581*	1833 500*	29.11 65,93**	6.683 23,22**	509.4 3707*
Ш3-2 (Sh3-2)	3581 0	976.9 664*	2.518 1905*	1961 415*	1672 429*	0.788 51,08**	153.9 38,97**	62.54 5595*
3	3817	1547	115	3087	1476	8,98	36,5	203
Ш1 (Sh1)	3412 0	1378 2413*	7.749 1799*	3980 830*	492.7 357*	0.751 51,79**	67.7 38,26**	57.32 5665*
Ш2 (Sh2)	3658 0	626.8 1568*	6.192 2011*	3113 581*	565.8 357*	0.438 51,33**	65.42 35,47**	52.26 5455*
4	3535	1002	6,97	3547	529	0,59	66,6	54,8
ЛШ (LSh)	0,93	0,65	0,06	1,15	0,36	0,07	1,82	0,27

Примечание: Обозначения проб те же, что в табл. 1. В числителе приведены концентрации элемента в водном экстракте (мкг/л), в знаменателе – концентрации элемента в лидите в г/т: * – рассчитано по данным РФА. Коэффициенты для пересчета окисной формы в элементную взяты из [25], ** – данные ICP-MS.

Note: The designations are the same as in Table 1. The numerator shows the concentrations of the element in the aqueous extract (mcg/l), the denominator shows the concentrations of the element in lydite (ppm): * – calculated according to XRF data. The coefficients for an oxide form conversion into an element form are taken from [25], ** – ICP-MS data.

Таблица 3. Содержание микроэлементов в водных экстрактах (мкг/л) и лидитах (мг/т) участков Тетюгино и Шуньга

Table 3. Content of microelements in aqueous extracts (mcg/l) and lydites (ppb) of Tetyugino and Shunga sites

Пробы Samples	Li	P	V	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Cs	Cd	Sc	Ba	As	Rb	Sr	Mo	U	Sb	W	
T1-1	3.347 1450	6.324 --	0.067 22990	0.424 11980	17 14890	1.28 740	0.675 26620	4.126 5680	0.057 130	0.323 --	0.572 2150	11.59 5650	0.802 18010	4.114 1430	6.73 970	5.63 40560	0.049 2130	0.619 550	0.01 1250	
T1-2	2.703 --	5.811 --	0.099 20670	0.43 8720	96.28 10630	7.849 460	1.184 18570	7.301 4880	0.042 110	56.93 --	0.549 1970	9.011 4350	0.785 17420	3.075 1090	5.445 720	1.557 35470	0.029 1650	0.341 610	0.009 1050	
T2-1	3.018 1670	6.495 124400	0.176 45190	0.421 12420	3.852 17950	0.682 2150	1.155 34590	3.639 25590	0.07 120	0.154 170	0.434 2040	1.391 12470	2.924 96840	4.288 1830	1.99 1030	174 51960	0.052 4090	3.12 1250	0.03 1440	
T2-2	3.153 1470	5.469 150400	0.124 41780	0.44 13340	6.97 20100	1.008 2140	2.208 39230	7.942 26850	0.057 140	0.341 120	0.457 1990	0.972 10950	3.438 68600	3.515 1810	1.579 1180	90.74 44420	0.072 4090	2.785 1010	0.049 1340	
T3-1	4.566 1650	18.63 11350	1.307 13310	1.157 16510	1.267 14260	0.067 1420	1.072 15960	1.129 7060	0.038 140	0.238 30	0.763 1970	0.763 5590	12.35 15540	6.438 1450	2.162 1070	268.2 11650	0.084 1530	3.362 300	8.948 520	
T3-2	2.393 1380	58.47 --	6.205 13040	2.365 17680	2.328 16570	0.128 1260	1.635 18230	1.124 9550	0.032 140	0.181 60	1.015 1860	0.644 12690	48.78 15690	3.048 1440	3.048 1120	1.531 13900	325.3 1880	0.214 290	3.169 570	7.903
T1	3.295 1530	4.273 --	0.11 23290	0.454 11310	162.7 9710	10.75 480	13.58 11220	8.404 4080	0.056 110	1.03 --	0.596 1980	14.33 5820	0.317 14310	2.597 1300	7.019 960	0.179 11740	0.254 1500	0.037 270	0.004 490	
T3	3.011 1270	6.324 --	0.08 9880	0.431 8550	4.222 11640	0.497 1110	0.524 17250	2.181 6950	0.086 120	0.443 --	0.59 1980	1.548 5820	0.364 14310	4.268 1300	2.55 960	12.51 11740	0.012 1500	0.956 270	0.019 490	
ЛТ (LT)	0.99	0.31	0.07	0.51	3.92	0.06	5.34	1.26	1.44	0.08	0.94	1.95	0.03	0.84	1.48	0.04	1.60	0.22	0.004	
Ш1-1 (Sh1-1)	5.566 3200	11.88 --	1.659 24630	0.669 9960	0.64 13130	0.04 640	0.524 12400	0.726 6770	0.038 500	0.066 20	0.718 1800	0.403 4320	3.32 6110	6.158 3990	7.083 2970	62.4 5070	0.106 580	1.652 140	4.394 420	
Ш1-2 (Sh1-2)	6.654 3670	19.83 --	4.135 26500	0.908 13850	2.036 14620	0.055 670	1.27 13060	1.142 7360	0.044 530	0.166 --	0.991 1930	0.999 4740	9.279 7640	5.68 4290	4.572 2660	107.3 5420	0.147 980	2.033 200	5.921 420	
Ш2-1 (Sh2-1)	3.473 2910	9.144 --	8.893 16520	1.708 20960	1.412 16930	0.086 1070	1.094 13090	1.209 11390	0.036 330	0.066 110	0.669 1880	0.369 2420	25.71 16920	3.208 2460	1.326 1430	76.67 7810	0.126 1280	1.393 250	1.669 430	
Ш2-2 (Sh2-2)	3.617 3260	12.05 --	11.01 17440	4.882 17790	3.765 15650	0.264 980	2.542 15360	3.606 14210	0.1 360	0.149 140	1.149 1930	0.913 4730	30.52 16250	3.433 2880	1.421 1230	77.82 8750	0.374 1410	1.632 230	1.736 360	
Ш3-1 (Sh3-1)	2.017 1860	6.41 19000	0.222 8190	0.418 7730	0.707 6420	0.115 630	0.341 13550	3.767 4290	0.045 140	0.075 --	0.594 1980	1.209 6110	0.343 --	2.811 1310	11.67 2250	26.85 6950	0.022 1230	0.754 220	0.09 460	
Ш3-2 (Sh3-2)	2.928 1570	5.469 14540	0.153 8670	0.433 8380	1.195 6660	0.23 660	0.307 12660	0.253 4990	0.066 120	0.046 40	0.659 1880	2.506 6740	0.327 6550	6.272 1440	24.17 3030	82.31 6710	0.01 1260	1.378 270	0.181 390	
Ш1 (Sh1)	4.825 3130	9.059 --	0.333 24640	0.484 10680	1.675 12370	0.16 690	0.269 10270	0.371 5680	0.035 480	0.049 --	0.552 1890	0.24 2440	0.873 7080	6.492 3630	2.16 680	17.38 5600	0.007 820	0.711 160	0.207 460	
Ш2 (Sh2)	4.178 2350	8.204 --	0.3 14200	0.443 10690	3.16 11620	0.2 640	0.521 12190	1.512 7820	0.044 120	0.066 40	0.607 1880	0.385 3870	2.956 11990	5.834 2890	1.761 1060	20.27 6840	0.018 1180	2.993 340	0.413 480	
ЛШ (LSh)	1.01	0.74	0.06	0.27	1.34	1.33	0.34	0.68	0.72	0.58	0.69	0.30	0.14	1.25	0.25	0.23	0.08	1.26	0.13	

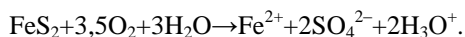
Примечание: В числителе приведены концентрации элемента в водном экстракте (мкг/л), в знаменателе – концентрации элемента в лидите (мг/т); «–» – элемент не обнаружен. Обозначения проб те же, что в табл. 1.

Note: The numerator shows the element concentrations in the aqueous extract (mcg/l), the denominator shows the element concentrations in lydite (ppb); «–» – element is not detected. The designations are the same as in Table 1.

Так, концентрации Mo, V, As, P в экстрактах лидитов Т1-1,2 значительно меньше, чем в экстрактах Т3-1,2, величина рН которых не выходит за пределы 8,25–8,23. Распределение элементов между экстрактами проб № 1 и 3 из Тетюгино показало одинаковую тенденцию изменения их состава в зависимости от рН среды, как отмечалось ранее для водных вытяжек лидитов из разрезов Тетюгино и Шуньги. Обращает на себя внимание различие кислотности водных экстрактов изучаемых лидитов, интервал значений рН экстрактов лидитов Тетюгино составил 4,46–8,25 (в среднем 6,4), а для лидитов участка Шуньга – 6,76–8,54 (7,63) (табл. 1). Отмеченные значения кислотности водных вытяжек следует рассматривать как результат извлечения из породы совокупности всех минеральных компонентов, определяющих кислотно-основное равновесие в растворе. Это позволяет предположить определяющую роль кислотности среды в процессе извлечения микроэлементов из обоих образцов лидитов.

С одной стороны, примесный доломит, присутствующий в лидитах, растворяясь под действием воды, повышает щелочность экстрактов в результате реакций, например, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$; $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

При этом содержание кальция и магния в экстрактах Шуньги оказалось приблизительно на 7 % выше, чем их концентрации в экстрактах Тетюгино, что могло бы соответствовать более щелочным условиям водных вытяжек лидитов Шуньги (табл. 2). С другой стороны, закисляющее влияние на кислотность среды экстрактов оказывает окисление пирита в водной среде и, возможно, других соединений железа из лидитов, не зафиксированных нами при микронзондовом изучении из-за их ничтожных размеров. Окисление пирита растворенным в воде кислородом с образованием сульфат-анионов и катионов водорода подтверждено многочисленными экспериментами [27, 28]. Уравнение первоначальной реакции можно представить следующим образом:



Этот вывод подтверждается содержанием сульфат-ионов (табл. 1) в экстрактах лидитов Тетюгино и Шуньги. Среднее содержание SO_4^{2-} в водной вытяжке образцов Тетюгино составляет 16,3 мг/л, для экстрактов лидитов Шуньги – 6,1 мг/л. В вытяжках из массивной части лидитов при одинаковой доле извлечения среднее содержание SO_4^{2-} в экстракте лидита Тетюгино в два раза превышает его содержание в экстракте сходного лидита Шуньги (табл. 1).

В экспериментах с водными экстрактами шунгитов и углеродсодержащих пород, содержащих пирит, отмечалось резкое их подкисление и понижение величины pH с первых минут эксперимента [29, 19], что позволяет предположить в нашем эксперименте окисление именно тонкодисперсного пирита лидитов.

Как было отмечено ранее, для многих элементов, экстрагируемых из образцов лидитов двух рассматриваемых районов, характерна различная степень их извлечения из массивной части образца. Высокая степень выщелачивания из подобной части лидитов образцов Тетюгино и Шуньги наблюдалась для Li, Si, Mn, Ni. Элементы Al, Fe, Cu, Sc, Zn, Sr, Ba и U имели в несколько раз более высокую долю извлечения (более 90 %) из массивной части лидитов д. Тетюгино, чем из сходных образцов п. Шуньга. В то же время такие элементы, как Na, K, Rb, Cd, Co, P и Mn, имели более высокую долю извлечения из массивной части лидитов п. Шуньга. Для элементов Al (Шуньга), Ti, V, As, Mo (Тетюгино и Шуньга) доля извлечения из массивной части лидитов была очень низкой, что показывает их преимущественное извлечение из кварцевых микропрожилков (табл. 2, 3).

Рассчитанные коэффициенты извлечения (КИ) химических элементов в виде отношения средних концентраций элемента в экстракте и твердой фазе лидита показывают преимущественное поступление в воду Cd, Mn, Mo, Sr, Rb, Li, Ni, Co из лидитов Тетюгино. Максимальное обогащение экстракта зафиксированы для марганца – $\text{КИ}=1,23 \cdot 10^{-2}$, и кадмия с КИ, равным $1,17 \cdot 10^{-2}$. Величины коэффициентов извлечения для других элементов значительно меньше: Sr ($3,6 \cdot 10^{-3}$); Ni ($2,5 \cdot 10^{-3}$); Co ($2,3 \cdot 10^{-3}$) и Li ($2,3 \cdot 10^{-3}$). Из лидитов Шуньги в раствор преимущественно экстрагируются элементы: Mo ($\text{КИ}=9,6 \cdot 10^{-3}$), Sb ($7,5 \cdot 10^{-3}$) и W ($4,9 \cdot 10^{-3}$). Поступление указанных элементов в водную вытяжку из массивной части лидитов усиливается.

Средние концентрации элементов в экстрактах образцов лидитов разреза Тетюгино удовлетворяют требованиям ПДК вод [30], предназначенных для питьевых целей, за исключением значений для Fe (1,99 мг/л при требовании СанПиН 0,3 мг/л), Mn

(0,39 мг/л при норме 0,1 мг/л), Mo (0,14 мг/л при норме 0,07 мг/л), Cd (0,009 мг/л при норме 0,001 мг/л) и Ni (0,021 мг/л при норме 0,02 мг/л). Экстракты лидитов Шуньги полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к микроэлементному составу питьевых вод.

В работах [29, 31] было показано, что водные экстракты шунгитов нескольких месторождений Северо-Онежского синклинория (Загогино, Лебещина и Карнаволоки) содержат высокие концентрации таких тяжелых металлов, как: Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Sr, Mn, Cd и др., существенно превышающие нормы ПДК. Высокое содержание тяжелых металлов в шунгитах ассоциируется с содержанием органического вещества (ОВ) [29, 32], достигающим до 31–36 %. В лидитах нашего эксперимента содержание ОВ не превышает 3 %, при этом содержание основных токсичных загрязнителей минимально. Поэтому, в отличие от шунгитов, лидиты не являются источниками вредных компонентов в питьевую воду, и целесообразно проведение работ по их применению для очистки воды для питьевых целей.

Заключение

В минералогическом составе лидитов разрезов участков Тетюгино и Шуньга преобладает кварц (до 96 объемных %), содержание органического углерода достигает 3 %. В незначительном количестве (суммарно менее 1 %) присутствуют серицит, доломит и в отдельных образцах Тетюгино пирит микронных размеров. Микроскопически лидиты представляют собой сгустковые скопления кварца, окруженные углеродистой оболочкой, что определяет их сгустково-криптокристаллическую и сгустково-глобулярную структуры.

В химическом составе исследуемых образцов лидитов отмечено высокое содержание SiO_2 . Среднее значение концентрации кремнезема для образцов лидитов Шуньги составляет 95,95 мас. % и для лидитов Тетюгино 95,15 мас. %. Содержание органического углерода в отдельных образцах лидитов Тетюгино составляет 2,91 мас. % при среднем значении 2,22 мас. %, а в отдельных образцах лидитов Шуньги достигает значения 3,60 мас. % при среднем значении 2,80 мас. %.

Показано, что кислотность среды водных экстрактов лидитов зависит от совокупности извлекаемых из него минеральных веществ либо основного (доломит), либо кислотного (продукты окисления пирита) характера. Этот фактор является решающим в формировании химического состава экстрактов лидитов, независимо от расположения образцов в пределах данного геологического объекта. Средние концентрации микроэлементов в водных экстрактах лидитов участков Тетюгино и Шуньга характеризуются довольно низкими значениями и

существенными различиями. Водные вытяжки лидитов Тетюгино имеют более высокие концентрации Mn, Cd, Fe, Co, Ni, Zn, Ba и Sr на фоне более кислой среды их экстрактов (средняя pH 6,40). В экстрактах лидитов Шуныги, относительно экстрактов Тетюгино, в 2–4 раза повышено содержание элементов Al, Ti, V, Cr, Sr и U (на фоне среднего значения pH, равного 7,63).

Впервые обнаружено, что для многих элементов, экстрагируемых из образцов лидитов двух рассматриваемых районов, характерна различная степень их извлечения из массивной и прожилковой частей. Для Li, Si, Co, Mn, Ni высокая доля выщелачивания из массивной части наблюдалась для водных экстрактов лидитов Тетюгино и Шуныги. Элементы Al, Fe, Cu, Sc, Zn, Sr, Ba и U имели в несколько раз более высокую долю извлечения (более 90 %) из массивной части лидитов Тетюгино, чем из сходных образцов участка Шуныга. В то же время такие элементы, как Na, K, Rb, Cd, Co, P и Mn, имели более высокую долю извлечения из этой же части лидитов Шуныги. Для элементов Al (Шуны-

га), Ti, V, As и Mo, наоборот, доля извлечения из массивной части лидитов была очень низкой для обоих образцов лидитов Тетюгино и Шуныги, что показывает их преимущественное извлечение из кварцевых микропрожилков.

Рассчитанные КИ химических элементов из лидитов Тетюгино показывают преимущественное поступление в воду Li, Mn, Co, Ni, Rb, Cs, Ba. Максимальное обогащение экстракта зафиксировано для марганца – $KI_{Mn}=1,23 \cdot 10^{-2}$ и кадмия с $KI_{Cd}=1,17 \cdot 10^{-2}$. Величины коэффициентов извлечения для других элементов менее значительны. Из лидитов Шуныги в раствор преимущественно экстрагируются элементы: Mo ($KI=9,6 \cdot 10^{-3}$), Sb ($7,5 \cdot 10^{-3}$) и W ($4,9 \cdot 10^{-3}$).

Средние концентрации большинства элементов в экстрактах образцов лидитов Шуныги удовлетворяют требованиям ПДК питьевых вод и, в отличие от шунгитов, не являются источниками вредных компонентов. Поэтому целесообразно проведение работ по возможности их применения для очистки воды для питьевых целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологический словарь. В трех томах. Издание третье, перераб. и доп. / гл. ред. О.В. Петров. Т. 2. К–П. – СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2011. – 480 с.
2. Геологический словарь. В трех томах. Издание третье, перераб. и доп. / гл. ред. О.В. Петров. Т. 3. Р–Я. – СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2012. – 440 с.
3. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 431 с.
4. Puchtel I.S., Brugmann G.E., Hofmann A.W. Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield) // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1999. – V. 170. – P. 447–461.
5. Giant Palaeoproterozoic petrified oil field in the Onega Basin / V.A. Melezhik, A.E. Fallick, M.M. Filippov, Y.E. Deines, A.E. C̄rne, A. Lepland, A.T. Brasier, H. Strauss // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation: V. 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project*. *Frontiers in Earth Sciences*. – Heidelberg: Springer, 2013. – P. 1202–1212.
6. Re-Os geochronology of shungite: a 2.05 Ga fossil oil field in Karelia / J.L. Hannah, H.J. Stein, A. Zimmerman, G. Yang, V.A. Melezhik, M.M. Filippov, S.C. Turgeon, R.A. Creaser // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – V. 72. – Iss. 12. – P. 351.
7. Testing the global significance of the sulfur isotope record of the ca. 2.0 Ga Zaonega Formation: a micro-scale S isotope investigation / K. Paiste, D.A. Fike, K. Kirsimäe, C. Jones, A. Lepland // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2022. – V. 331. – P. 86–104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.05.021>.
8. The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: the environmental setting for phosphogenesis / L. Joosu, A. Lepland, K. Kirsimäe, A.E. Romashkin, N.M.W. Roberts, A.P. Martin, A.E. C̄rne // *Chemical Geology*. – 2015. – V. 395. – P. 88–107.
9. The kaolinite shuttle links the Great Oxidation and Lomagundi events / W. Hao, K. Mänd, Y. Li, D.S. Alessi, P. Somelar, M. Moussavou, A.E. Romashkin, A. Lepland, K. Kirsimäe, N.J. Planavsky, K.O. Konhauser // *Nature Communications*. – 2021. – V. 12. – Iss. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23304-8> (дата обращения: 25.03.2023).
10. Iron isotopes reveal a benthic iron shuttle in the Palaeoproterozoic Zaonega formation: Basinal restriction, Euxinia, and the effect on global palaeoredox proxies / K. Mänd, S.V. Lalonde, K. Paiste, M. Thoby, K. Lumiste, L.J. Robbins, T. Kreitsmann, A.E. Romashkin, K. Kirsimäe, A. Lepland, K.O. Konhauser // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – Iss. 4. URL: <https://doi.org/10.3390/min11040368> (дата обращения: 25.03.2023).
11. Chromium evidence for protracted oxygenation during the Paleoproterozoic / K. Mänd, N.J. Planavsky, S.M. Porter, L.J. Robbins, Ch. Wang, T. Kreitsmann, K. Paiste, P. Paiste, A.E. Romashkin, Y.E. Deines, K. Kirsimäe, A. Lepland, K.O. Konhauser // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2022. – V. 584. – P. 117501. DOI: [10.1016/j.epsl.2022.117501](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117501).
12. Hydrothermal regeneration of ammonium as a basin-scale driver of primary productivity / E.E. Stüeken, K. Kirsimäe, A. Lepland, A.R. Prave // *Astrobiology*. – 2023. – V. 23. – Iss. 2. – P. 195–212. DOI: [http://doi.org/10.1089/ast.2021.0203](https://doi.org/10.1089/ast.2021.0203).
13. The Onega Basin / V.A. Melezhik, A.E. C̄rne, A.R. Prave, A. Lepland, A.E. Romashkin, D.V. Rychanchik, E.J. Hanski, A.E. Fallick, P.V. Medvedev, Zh. Luo // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. V. 2: The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Series: Frontiers in Earth Sciences*. – Heidelberg: Springer, 2013. – P. 769–1046.

14. Enhanced accumulation of organic matter: the Shunga event / H. Strauss, V.A. Melezhik, A. Lepland, A.E. Fallick, E.J. Hanski, M.M. Filippov, Yu.E. Deines, C.J. Illing, A.E. Črne, A.E. Brasier // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. V. 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Series: Frontiers in Earth Sciences.* – Heidelberg: Springer, 2013. – P. 1195–1273.
15. Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Н.С. Биске, Л.П. Галдобина, А.И. Голубев, Н.А. Горбик, В.И. Горлов, В.В. Макарихин, Ю.И. Сацук / под ред. В.А. Соколова. – Петрозаводск: Карелия, 1982. – 208 с.
16. Суворов С.А. Огнеупоры для металлургической промышленности // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).* – 2007. – № 2 (28). – С. 3–8.
17. Аналитические исследования сырья и продуктов кремниевого производства / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Ю.В. Сокольников, Т.Т. Фереферова // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* – 2017. – № 10 (1). – С. 37–48.
18. Виноградов Н.В. Возможность модификации поверхности минерала лидита переходными металлами // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых.* – Томск, 6–10 апреля 2015. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – Т. 2. – С. 250–252.
19. Феоктистов В.М., Медведев П.В. Микроэлементный состав водных экстрактов некоторых образцов диатомитов и лидитов Карелии // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2020. – Т. 331. – № 2. – С. 199–205.
20. Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклиория / под ред. М.М. Филиппов, В.А. Мележик. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006. – 80 с.
21. Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике / под ред. П.А. Лозовика, Н.А. Ефременко. – СПб: Нестор-История, 2017. – 272 с.
22. Руководящий документ РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону: Изд-во Гидрохимического института, 2005. – 15 с.
23. Руководящий документ РД 52.24.495-2005. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрохимическим методом. – Ростов-на-Дону: Изд-во Гидрохимического института, 2017. – 272 с.
24. Медведев П.В., Ромашкин А.Е., Филиппов М.М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород // *Геология и полезные ископаемые Карелии. Институт геологии Карельского научного центра РАН.* – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. – С. 120–128.
25. Складов Е.В. и др. Интерпретация геохимических данных / под ред. Е.В. Складова. – М.: Интернет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
26. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 383 с.
27. Алексеев В.А. Причины образования кислых вод в отвалах сульфидсодержащих пород // *Геохимия.* – 2022. – Т. 67. – № 1 – С. 69–83.
28. Holmes P.R., Crundwell F.K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2000. – V. 64. – P. 263–274.
29. О возможности использования шунгитовых пород Карелии в водоподготовке / В.С. Рожкова, В.В. Ковалевский, И.В. Кочнева, П.А. Лозовик // *Горный журнал.* – 2012. – № 5. – С. 64–67.
30. Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.1.3684-21. – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2021. – 75 с.
31. Бородулина Г.С., Рыжаков А.В. О возможности использования шунгита для очистки водопроводной воды // *Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Материалы научной конференции.* – Апатиты, 08–11 апреля 2008. – Апатиты: Кольский науч. центр РАН, 2008. – Т. 2. – С. 105–108.
32. Кондрашова Н.И., Медведев П.В. Влияние микроэлементного состава углеродсодержащих пород на возможность их использования в водоочистке (на примере шунгитов из Онежской палеопротерозойской структуры Карелии) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2021. – Т. 332. – № 9. – С. 43–53.

REFERENCES

1. *Geologicheskii slovar* [Geological Dictionary]. 3rd ed., reprinted and added. Ed. by O.V. Petrov. St Petersburg, VSEGEI Publ., 2011. Vol. 2, 480 p.
2. *Geologicheskii slovar* [Geological Dictionary]. 3rd ed., reprinted and added. Ed. by Petrov. St Petersburg, VSEGEI Publ., 2012. Vol. 3, 440 p.
3. *Onezhskaya paleoproterozoiskaya struktura (geologiya, tektonika, glubinnoe stroenie i minerageniya)* [Onegian Paleoproterozoic basin (geology, tectonics, deep structure and minerageny)]. Eds. L.V. Glushanin, N.V. Sharov, V.V. Shchiptsov. Petrozavodsk, Karelia scientific center RAN, 2011. 431 p.
4. Puchtel I.S., Brugmann G.E., Hofmann A.W. Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield). *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, vol. 170, pp. 447–461.
5. Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M., Deines Y.E., Črne A.E., Lepland A., Brasier A. T., Strauss H. Giant Palaeoproterozoic petrified oil field in the Onega Basin. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation: Vol. 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Frontiers in Earth Sciences.* Heidelberg, Springer, 2013. pp. 1202–1212.

6. Hannah J.L., Stein H.J., Zimmerman A., Yang G., Melezhik V.A., Filippov M.M., Turgeon S.C., Creaser R.A. Re-Os geochronology of shungite: a 2.05 Ga fossil oil field in Karelia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, vol. 72, Iss. 12, p. 351.
7. Paiste K., Fike D.A., Kirsimäe K., Jones C., Lepland A. Testing the global significance of the sulfur isotope record of the ca. 2.0 Ga Zaonega Formation: a micro-scale S isotope investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, vol. 331, pp. 86–104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.05.021>.
8. Joosu L., Lepland A., Kirsimäe K., Romashkin A.E., Roberts N.M.W., Martin A.P., Črne A.E. The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: the environmental setting for phosphogenesis. *Chemical Geology*, 2015, vol. 395, pp. 88–107.
9. Hao W., Mänd K., Li Y., Alessi D.S., Somelar P., Moussavou M., Romashkin A.E., Lepland A., Kirsimäe K., Planavsky N.J., Konhauser K.O. The kaolinite shuttle links the Great Oxidation and Lomagundi events. *Nature Communications*, 2021, vol. 12, Iss. 1. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23304-8> (accessed: 25 March 2023).
10. Mänd K., Lalonde S.V., Paiste K., Thoby M., Lumiste K., Robbins L.J., Kreitsmann T., Romashkin A.E., Kirsimäe K., Lepland A., Konhauser K.O. Iron isotopes reveal a benthic iron shuttle in the Palaeoproterozoic Zaonega formation: basinal restriction, Euxinia, and the effect on global palaeoredox proxies. *Minerals*, 2021, vol. 11, Iss. 4. Available at: <https://doi.org/10.3390/min11040368> (accessed: 25 March 2023).
11. Mänd K., Planavsky N.J., Porter S.M., Robbins L.J., Wang Ch., Kreitsmann T., Paiste K., Paiste P., Romashkin A.E., Deines Y.E., Kirsimäe K., Lepland A., Konhauser K.O. Chromium evidence for protracted oxygenation during the Paleoproterozoic. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, vol. 584. DOI: 10.1016/j.epsl.2022.117501.
12. Stüeken E.E., Kirsimäe K., Lepland A., Prave A.R. Hydrothermal regeneration of ammonium as a basin-scale driver of primary productivity. *Astrobiology*, 2023, vol. 23, Iss. 2, pp. 195–212. DOI: <http://doi.org/10.1089/ast.2021.0203>.
13. Melezhik V.A., Črne A.E., Prave A.R., Lepland A., Romashkin A.E., Rychanchik D.V., Hanski E.J., Fallick A.E., Medvedev P.V., Luo Zh. The Onega Basin. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Vol. 2: The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia. Drilling Early Earth Project. Series: Frontiers in Earth Sciences*. Heidelberg, Springer, 2013. pp. 769–1046.
14. Strauss H., Melezhik V.A., Lepland A., Fallick A.E., Hanski E.J., Filippov M.M., Deines Yu.E., Illing C.J., Črne A.E., Brasier A.E. Enhanced accumulation of organic matter: the Shunga event. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Vol. 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia. Drilling Early Earth Project. Series: Frontiers in Earth Sciences*. Heidelberg, Springer, 2013. pp. 1195–1273.
15. Biske N.S., Galdobina L.P., Golubev A.I. *Geologiya shungitonosnykh vulkanogenno-osadochnykh obrazovaniy proterozoya Karelii* [Geology of shungite-bearing volcanogenic-sedimentary formations of the Proterozoic of Karelia]. Petrozavodsk, Kareliya Publ., 1982. 208 p.
16. Suvorov S.A. refractory materials for metallurgic industry. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*, 2007, no 2, Iss. 28, pp. 3–8. In Rus.
17. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Sokolnikova Yu.V., Fereferova T.T. analytical research of raw materials and products of silicon manufacture. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Khimiya*, 2017, no 10, Iss. 1, pp. 37–48. In Rus.
18. Vinogradov N.V. Vozmozhnost modifikatsii poverkhnosti minerala lidita perekhodnymi metallami [Possibility of modification of lydite mineral surface by transition metals]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr. Trudy XIX Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh* [Problems of geology and subsoil development: Proceedings of the XIX International Symposium of students and Young Scientists named after Academician M.A. Usov]. Tomsk, April 6–10, 2015. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2015. Vol. 2, pp. 250–252.
19. Feoktistov V.M., Medvedev P.V. Trace element composition of aqueous extracts of some diatomite and lydite samples from Karelia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 2, pp. 199–205. In Rus.
20. *Atlas tekstur i struktur shungitonosnykh porod Onezhskogo sinklinoriya* [Atlas of textures and structures of shungite-bearing rocks of the Onega synclinorium]. Eds. M.M. Filippov, V.A. Melezhik. Petrozavodsk, Karelian Research Center of RAS Publ., 2006. 80 p.
21. *Analiticheskie, kineticheskie i raschetnye metody v gidrokhimicheskoy praktike* [Analytical, kinetic and computational methods in hydrochemical practice]. Eds. P.A. Lozovik, N.A. Efremenko. St Petersburg, Nestor-Istoriya Publ., 2017. 272 p.
22. *Rukovodyashchiy dokument RD 52.24.433-2005. Massovaya kontsentratsiya kremniya v poverkhnostnykh vodakh sushi. Metodika vypolneniya izmereniy fotometricheskim metodom v vide zheltoy formy molibdokremnievoy kisloty* [Guidance document RD 52.24.433-2005. The mass concentration of silicon in the surface waters of the land. The method of performing measurements by photometric method in the form of a yellow form of molybdenum-silicon acid]. Rostov-on-Don, Hydrochemical Institute Publ., 2005. 15 p.
23. *Rukovodyashchiy dokument RD 52.24.495-2005. Vodородny pokazatel i udelnaya elektricheskaya provodimost vod. Metodika vypolneniya izmereniy elektrokhimicheskim metodom* [Guidance document RD 52.24.495-2005. The hydrogen index and the specific electrical conductivity of waters. The method of performing measurements by electrochemical method]. Rostov-on-Don, Hydrochemical Institute Publ., 2017. 272 p.
24. Medvedev P.V., Romashkin A.E., Filippov M.M. Priroda iskhodnogo organicheskogo veshchestva i osobnosti mikrostrukturnykh kremnistykh shungitovykh porod [The nature of the initial organic matter and microstructure features of siliceous shungite rocks]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii*, 1998, vol. 1, pp. 120–128.
25. *Interpretatsiya geokhimicheskikh dannykh* [Interpretation of geochemical data]. Ed. by E.V. Sklyarov. Moscow, Internet Inzhiniring Publ., 2001. 288 p.
26. Grigorev N.A. *Raspredelenie khimicheskikh elementov v verkhney chasti kontinentalnoy kory* [Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2009. 383 p.
27. Alekseev V.A. Prichiny obrazovaniya kislykh vod v otvalakh sulfidsoderzhashchikh porod [The reasons for the formation of acidic waters in the dumps of sulfide-containing rocks]. *Geohimiya*, 2022, vol. 67, no1, pp. 69–83.
28. Holmes P.R., Crundwell F.K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64, pp. 263–274.

29. Rozhkova V.S., Kovalevskiy V.V., Kochneva I.V., Lozovik P.A. O vozmozhnosti ispolzovaniya shungitovykh porod Karelii v vodopodgotovke [About the possibility of using shungite rocks of Karelia in water treatment]. *Gornyy zhurnal*, 2012, no 5, pp. 64–67.
30. *Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k sodержaniyu territoriy gorodskikh i selskikh poseleniy, k vodnym obektam, pitevoy vode i pitevomu vodosnabzheniyu. Sanitarnye pravila i normy SanPiN 2.1.3684-21* [Sanitary and epidemiological requirements for the maintenance of urban and rural settlements, water bodies, drinking water and drinking water supply. Sanitary rules and regulations SanPiN 2.1.3684-21]. Moscow, Goskomsanepidnadzor Rossii Publ., 2021. 75 p.
31. Borodulina G.S., Ryzhakov A.V. O vozmozhnosti ispolzovaniya shungita dlya ochistki vodoprovodnoy vody [On the possibility of using shungite for tap water purification]. *Nauchnye osnovy khimii i tekhnologii pererabotki kompleksnogo syrya i sinteza na ego osnove funktsionalnykh materialov. Materialy nauchnoy konferentsii* [Scientific basis for chemistry and technology of complex raw materials and synthesis of functional materials on their basis. Materials of the scientific conference]. Apatity, April 08–11, 2008. Apatity, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ., 2008. Vol. 2. pp. 105–108.
32. Kondrashova N.I., Medvedev P.V. The influence of the trace element composition of carbonaceous rocks on the possibility of their use in water treatment (on the example of shungites from the Onegian Paleoproterozoic structure of Karelia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 9, pp. 43–53. In Rus.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Наталья Ивановна Кондрашова, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры наук о Земле и геотехнологий Института лесных, горных и строительных наук Петрозаводского государственного университета, Россия, 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33; научный сотрудник Института геологии Карельского научного центра РАН, Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11; kondr@krc.karelia.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2323-231X>

Павел Владимирович Медведев, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры наук о Земле и геотехнологий Института лесных, горных и строительных наук Петрозаводского государственного университета, Россия, 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33; старший научный сотрудник Института геологии Карельского научного центра РАН, Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11; pmedved@krc.karelia.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4098-5321>; шифр специальности ВАК 1.6.1.

Владимир Васильевич Вапиров, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии Института биологии, экологии и агротехнологий Петрозаводского государственного университета, Россия, 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33; vapirov@petsu.ru

Владимир Михайлович Феоктистов, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Института биологии, экологии и агротехнологий Петрозаводского государственного университета, Россия, 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33; feoktistov-vm@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5917-2689>

Поступила: 18.04.2023

Поступила после рецензирования: 16.05.2023

Принята к публикации: 01.11.2023

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Natalia I. Kondrashova, Cand Sc., Associate Professor, Petrozavodsk State University, 33, Lenin avenue, Petrozavodsk, 185910, Russian Federation; Researcher, Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS, 11, Pushkinskaya street, Petrozavodsk, 185910, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0002-2323-231X>; kondr@krc.karelia.ru

Pavel V. Medvedev, Cand Sc., Associate Professor, Petrozavodsk State University, 33, Lenin avenue, Petrozavodsk, 185910, Russian Federation; Senior Researcher, Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS, 11, Pushkinskaya street, Petrozavodsk, 185910, Russian Federation; pmedved@krc.karelia.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4098-5321>

Vladimir V. Vapirov, Dr. Sc., Professor, Petrozavodsk State University, 33, Lenin avenue, Petrozavodsk, 185910, Russian Federation; vapirov@petsu.ru

Vladimir M. Feoktistov, Cand Sc., Associate Professor, Petrozavodsk State University, 33, Lenin avenue, Petrozavodsk, 185910, Russian Federation; feoktistov-vm@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5917-2689>

Received: 18.04.2023

Revised: 16.05.2023

Accepted: 01.11.2023