

УДК 553.9:556.31 (47022)

РОЛЬ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ (ШУНГИТСОДЕРЖАЩИХ) ПОРОД В ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ

Г. С. Бородулина¹, С. А. Светов², И. В. Токарев³, М. А. Левичев¹

¹ Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск, Россия

² Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск, Россия

³ РЦ РДМИ Научный парк Санкт-Петербургского государственного университета, Россия

Изучение подземных вод в области распространения высокоуглеродистых (шунгитсодержащих) пород Онежской структуры и лабораторные эксперименты по взаимодействию их с водой показали, что причиной формирования сульфатных вод являются сульфиды, широко представленные в высокоуглеродистых породах. Кислородные условия инициируют процесс окисления сульфидов и образование растворимых сульфатов. В зависимости от стадии процесса, минерального состава вмещающих пород и условий миграции подземные воды, имея доминирующий сульфатный тип, приобретают различные значения pH, варьирующий состав и спектр микроэлементов. Кислые стоки, формирующиеся при разработке шунгитсодержащих пород, могут привести к негативным экологическим последствиям. В отдельных случаях концентрации сульфатов, железа и других рудогенных элементов ограничивают применение воды для питьевых целей, но иногда формируют минеральные лечебные воды. Данный тип вод, вероятнее всего, связан с растворением накопленных в период последнего Валдайского оледенения продуктов окисления сульфидов с последующей нейтрализацией кислотности за счет взаимодействия с вмещающими породами.

Ключевые слова: высокоуглеродистые шунгитсодержащие породы; сульфиды; окисление; подземные воды; сульфатный тип.

G. S. Borodulina, S. A. Svetov, I. V. Tokarev, M. A. Levichev. THE ROLE OF HIGH-CARBON (SHUNGITE-BEARING) ROCKS IN FORMING THE COMPOSITION OF SUBSURFACE WATER IN THE ONEGA STRUCTURE

The study of subsurface water in the high-carbon (shungite-bearing) rock area of the Onega structure and laboratory experiments on interactions between the rock and water showed that sulfides widely present in high-carbon rocks are the cause of the formation of sulfate-type waters. Oxidic conditions initiate the oxidation of sulfides and the formation of soluble sulfates. Depending on the stage of the process, the mineral composition of the host rock and the migration conditions, the subsurface water, being predominantly of the sulfate type, acquires different pH values and a varying composition and spectrum of trace elements. Acid effluents formed during the open mining of shungite-bearing rock can have negative environmental consequences. In some cases, the concentrations of sulfates, iron and other ore elements limit the usability of the water for drinking purposes, but sometimes they form mineral healing water. This type of water

is most likely associated with the dissolution of sulfide oxidation products accumulated during the Late Weichselian glaciation, followed by neutralization of acidity due to interaction with the host rock.

Key words: high-carbon shungite-bearing rocks; sulfide; oxidation; groundwater; sulfate type.

Введение

Известно, что основным фактором, определяющим химический тип подземных вод, выступает темп водообмена [Шварцев и др., 2007]. На кристаллических щитах тип подземных вод может напрямую зависеть от минералогического состава вмещающих пород и формироваться на начальных стадиях их взаимодействия. Это возможно только в случае присутствия в горных породах хорошо растворимых минеральных образований, например, продуктов окисления сульфидов. В результате формируется специфический сульфатный, как правило, кислый тип вод.

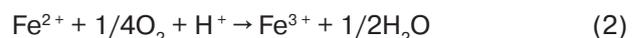
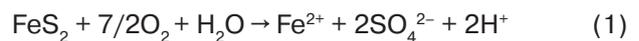
В целом для Карелии сульфатные воды являются редкими на фоне преобладания HCO_3^- -Ca-Mg(Mg-Ca) состава вод. Однако в пределах Толвуйской и Мунозерской синклиналей Онежской структуры на участках развития высокоуглеродистых (шунгитсодержащих) пород распространены подземные воды с повышенной минерализацией, варьирующими величинами рН и с преобладанием сульфатов в анионном составе [Бородулина, Мазухина, 2005; Бородулина, Левичев, 2019].

Возможно, на отдельных участках Онежской структуры сульфатные воды находятся на начальном этапе формирования химического состава. На это указывает минимальное, среди прочих, содержание растворенного гелия, а также изотопный состав подземной воды и содержание трития, близкое к среднегодовому составу современных атмосферных осадков [Токарев и др., 2015]. Данное предположение согласуется с тем фактом, что в экспериментах с высокоуглеродистыми (шунгитсодержащими) породами (максовитами, по классификации [Филиппов, 2002]) при контакте их с водой кислая сульфатная среда формируется быстро, в течение первых часов – суток [Бородулина, Рыжиков, 2008; Рожкова и др., 2012]. В природных условиях наиболее высокие концентрации сульфатов и рудогенных элементов в кислых растворах обнаружены в районах ведения горных работ, где обеспечивается прямое взаимодействие атмосферных осадков с сульфидными и шунгитсодержащими породами [Бородулина, Иешина, 1998; Кулакова, Лозовик, 2012; Болтыров и др., 2015].

Данная статья посвящена решению вопроса о генезисе вод, содержащих продукты окисления сульфидов и встречающихся преимущественно в районах распространения высокоуглеродистых (шунгитсодержащих) пород Карелии.

Принципы формирования химического состава подземных вод при окислении сульфидов

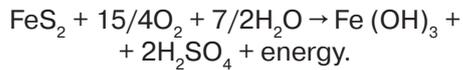
Механизмы окисления сульфидов, а также миграции вторичных продуктов окисления широко исследуются [Nordstrom, 1982; Evangelou, 1998; Rose, Cravotta, 1998; Nordstrom, Alpers, 1999; Alpers et al., 2000; Rimstidt, Vaughan, 2003; Юргенсон, 2009; Lottermoser, 2010; Lottermoser, 2017]. Как правило, разложение сульфидов является многоступенчатым биогеохимическим процессом, включающим гидратацию, гидролиз, окисление, а также микробный и автокатализ. Скорость возникновения и характер вторичных продуктов зависит от многих факторов, в первую очередь от температуры, влажности и условий поступления кислорода к поверхности минералов группы сульфидов. Основные этапы окисления и преобразования вторичных продуктов можно представить в виде системы упрощенных уравнений (на примере пирита) [Dold, Fontboté, 2001; Lottermoser, 2010, 2017]:



Начальная стадия окисления (уравнения 1, 2) начинается в присутствии кислорода при $\text{pH} \approx 6$, когда образуется ион Fe^{2+} , а затем Fe^{3+} . В окислительной среде Fe^{3+} гидролизует при $\text{pH} > 3$ и его концентрация лимитируется осаждением гидроксидов и оксигидроксидов железа (уравнения 4, 5). При наличии Fe^{3+} в растворе происходит автоокисление сульфида (уравнение 3), при этом Fe^{3+} оказывается более мощным окислителем, чем кислород. Указанные выше реакции катализируются микробным действием, в первую очередь хемолитотроф-

ными Fe- и S-окисляющими бактериями. Поэтому, когда окисление достигает продвинутой стадии, возникает циклический ход между восстановленной и окисленной формами [Kleinmann et al., 1981].

Окисление пирита, приводящее к появлению гидроокислов железа и серной кислоты, записывается обобщенным уравнением [Lottermoser, 2010]:



Нейтрализация кислотности, например, в случае наличия карбонатов и алюмосиликатов приводит к осаждению сульфатов и гидроксидов железа [Alpers et al., 2000; Blodau, Gatzek, 2006; Knorr, Blodau, 2007; Lottermoser, 2017]. Общая тенденция заключается в том, что при смене потенциала системы с восстановительного на окислительный первым обычно появляется мелантерит $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, затем смешанные минералы Fe^{2+} - Fe^{3+} и наконец минералы Fe^{3+} , в частности ярозит $(\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH}))$ [Nordstrom, 1982; Nordstrom, Alpers, 1999; Alpers et al., 2000; Елохина, Рыженко, 2014].

Эксперименты показали, что при окислении колчеданных руд минералы группы мелантерит-роценит образуются в кислородных условиях в считанные часы [Компанченко и др., 2017].

Химический состав подземных вод в области протекания реакции окисления сульфидов определяется поведением промежуточных продуктов, влиянием полупроводящей поверхности окисляющегося пирита, наличием катионов металлов, условиями доступности кислорода и т. д. Следует подчеркнуть, что одним из важных факторов при окислении сульфидов выступает морфология минерала. Установлено, что наиболее реакционно активным оказывается фрамбоидный пирит – кубические агрегаты микрокристаллов размером около 1–10 мкм, формирующие сфероидальные скопления [Rust, 1935]. Фрамбоидный пирит является основной формой пиритизации черных сланцев, образующейся вследствие бактериальной сульфатредукции в присутствии органики [Butler, Rickard, 2000; Астафьева и др., 2005; Лукин, 2005]. Присутствие такого пирита используется для оценки кислотообразующего потенциала угольных и рудных шахт [Lottermoser, 2017].

Объекты исследования

Высокоуглеродистые (шунгитсодержащие) породы Карелии представлены осадочными (алевролиты, аргиллиты, карбонаты) и вулка-

ногенно-осадочными породами (туфы песчанистой, алевритовой и пелитовой размерности), в которых присутствует значительная примесь органического углерода $C_{\text{орг}} = 1\text{--}80 \text{ мас. \%}$ (здесь и далее классификация высокоуглеродистых пород дается с упрощениями [по: Филиппов, 2002; Онежская..., 2011; Филиппов, Дейнес, 2018]). Обладая широкими перспективами использования в промышленности, высокоуглеродистые (шунгитсодержащие) породы требуют комплексного минералого-геохимического изучения. При этом основной технологической проблемой их использования является гетерогенность минерального состава (в пределах как единой толщи, так и залежи), вызывающая значительные вариации их физических свойств.

Наиболее широко палеопротерозойские породы, содержащие метаморфизованное органическое вещество, развиты в Онежской структуре и приурочены к верхней подсвите людиковийского надгоризонта возрастом 2100–1920 млн лет. Разрез людиковия, имеющего мощность около 1 км, представлен базальтами и пикробазальтами в переслаивании с осадочными породами – песчаниками, алевритами, аргиллитами, карбонатами, лидитами [Филиппов, 2002]. Осадочные породы содержат углерод ($C_{\text{орг}} < 20 \text{ мас. \%}$), в них сохраняются первичные текстуры (в виде тонкой слоистости) и присутствует неоднородная по интенсивности сульфидная минерализация. Пирит может быть сингенетического (кристаллы, прослойки, линзы и отдельные конкреции) и эпигенетического (порфиробласты и жилы) происхождения. При этом фрамбоиды пирита [Кевлич и др., 2005; Куликова, Куликов, 2012] и признаки жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий были ранее установлены в изучаемых шунгитсодержащих породах [Филиппов, Дейнес, 2018].

Районы исследования расположены в пределах центральной и западной части Северо-Онежского синклинория (рис. 1). Подземные воды данной территории приурочены к палеопротерозойским вулканогенно-осадочным образованиям ятулия, людиковия и калевия, перекрытым четвертичными отложениями неоднородного состава в основном небольшой мощности. Трещиноватые породы характеризуются изменчивыми и, как правило, низкими фильтрационными свойствами. Воды кристаллических пород и рыхлых отложений гидравлически связаны. Основной приток вод в скважины происходит из верхней части разреза. Питаются подземные воды исключительно за счет инфильтрации атмосферных осадков.

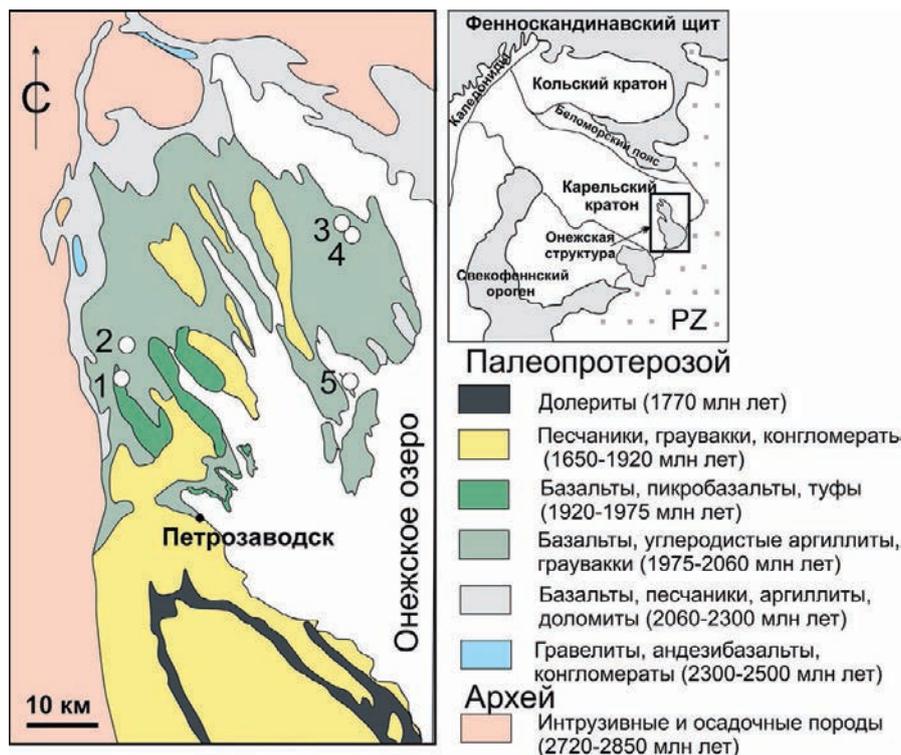


Рис. 1. Геологическое строение Онежской структуры и расположение объектов исследования (модифицировано по: Svetov et al., 2020):

1 – месторождение «Марциальные воды»; 2 – родник у оз. Мунозеро, 3 – Максовская залежь, 4 – Зажогинская залежь, 5 – скважина на о. Кизи

Fig. 1. Geology of the Onega structure and location of the research objects (modified according to Svetov et al., 2020):

1 – 'Marcial waters' area; 2 – spring near Lake Munozero, 3 – Maksovo Deposit, 4 – Zazhigino Deposit; 5 – borehole on Kizhi island

Подземные воды, как правило, безнапорные, лишь на локальных участках, где в покровных отложениях преобладают слабопроницаемые породы, приобретают местный напор.

Месторождение минеральных вод «Марциальные воды», послужившее при Петре I основой для учреждения первого русского курорта, приурочено к Мунозерской синклинали. Структура сложена вулканитами базальтового ряда, а также высокоуглеродистыми алевролитами, пелитами, доломитами и кремнистыми туффитами. Подземные воды приурочены к маломощным четвертичным песчано-гравийным отложениям, трещиноватым шунгитсодержащим пиритизированным сланцам, базальтам и долеритам. Пирит во вмещающих породах частично (в виде оторочек) или полностью замещен ярозитом [Филиппов, 2002]. На водоразделах и склонах подземные воды безнапорные, а в долине руч. Раударгия, протекающего по Равболоту и впадающего в оз. Габозеро, воды приобретают напор. Эксплуатационные скважины изливают с дебитом 0,1–1 л/сек, под

склоном и на болоте наблюдаются выходы железистых подземных вод (небольшие родники, мочажины, ламба). В 9 км от курорта на восточном берегу оз. Мунозеро известен крупный родник с железистой водой.

Зажогинская и Максовская залежи шунгитсодержащих пород расположены в междуречье р. Царевка и руч. Калей в 2 км от Онежского озера. В пределах Толвуйской синклинали, где водоносный горизонт, приуроченный к трещиноватым высокоуглеродистым породам, перекрыт слабопроницаемыми вулканитами долерит-базальтового комплекса, многие разведочные скважины изливались до начала эксплуатации карьеров. Почти все месторождение перекрыто четвертичными отложениями карельского ледникового горизонта. Мощность четвертичных отложений на большей части площади не превышает 5 м. Трещиноватые породы характеризуются очень изменчивыми и в основном низкими фильтрационными свойствами, по этой причине бездействуют водозаборные скважины в пос. Толвужа, Пуданцев



Рис. 2. Места отбора проб воды в Максовском карьере (26.06.2015, фото Н. В. Кулик): слева – проточный режим; в центре – застойный режим; справа – продукты окисления сульфидов
 Fig. 2. Water sampling sites in the Maksovo quarry (26.06.2015, photo by N. V. Kulik): on the left – flow regime; in the center – stagnant regime; on the right – products of sulfides oxidation

Бор, Толвуйский Бор. Месторождение разрабатывается открытыми горными выработками, на рис. 2 показан карьер Максово.

Методика работ

Полевое опробование. На месторождении «Марциальные воды» в 2018–2020 г. выполнены ежедневные замеры дебита и температуры воды, а также ежемесячное опробование для определения химического и изотопного состава воды. На месте отбора проб одновременно выполнялось определение pH, Eh и электропроводности. Пробы воды отбирались сифонным методом, герметично закупоривались. Во избежание контакта с воздухом пробы из изливающихся скважин не фильтровались. Пробы на железо фиксировались серной кислотой 4М, на микрокомпоненты – азотной кислотой ОСЧ. Пробы доставлялись в аналитический центр КарНЦ РАН в течение суток.

На площадях Зажогинской и Максовской залежи шунгитсодержащих пород с 1994 г. и до начала эксплуатации карьеров пробы подземной воды отобраны из 12 самоизливающих разведочных скважин. В июне и августе 2015 г. опробованы карьерные воды на Максовской залежи (рис. 2).

Лабораторные эксперименты. Для водных вытяжек использован максовит (по классификации [Филиппов, 2002]) Максовской залежи, раздробленный до фракции < 5 мм. Вначале производилась 30-кратная кратковременная (по 5 минут) отмывка дистиллированной водой от мелкодисперсного материала и анализ растворов на pH и электропроводность. Затем отмытый образец высушивался и заливался

природной подземной водой при весовом соотношении порода-вода 1:10 и выстаивался 14 дней. Измерение pH и электропроводности производилось 1 раз в сутки. В исходной воде и конечном растворе определялся химический состав. Ранее для максовитов различных фракций было выполнено определение микроэлементного состава водных вытяжек дистиллированной водой [Бородулина, Рыжаков, 2008].

Аналитические исследования. Химический состав вод определен в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН следующими методами: HCO_3^- , pH, CO_2 – потенциометрическим, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Si, $\text{P}_{\text{общ}}$ – фотометрическим, Cl^- – титриметрическим, SO_4^{2-} – турбидиметрическим, Na, K – пламенно-фотометрическим, Ca, Mg, Mn – методом атомно-абсорбционной спектроскопии [Аналитические..., 2017]. Микроэлементный состав определен ICP-MS методом в Центре коллективного пользования КарНЦ РАН по методике: [Светов и др., 2015].

Результаты и обсуждение

Серия из 30 экстрактов максовита продемонстрировала резкое закисление и рост электропроводности в первых порциях опытных растворов и быструю стабилизацию химических показателей (рис. 3). Вначале происходит удаление продуктов окисления сульфидов, накопленных в породе до начала экспериментов, и быстрое окисление мелкодисперсного материала.

14-суточный контакт отмытого и высушенного максовита с подземной водой ведет к значительному изменению ее исходного химиче-

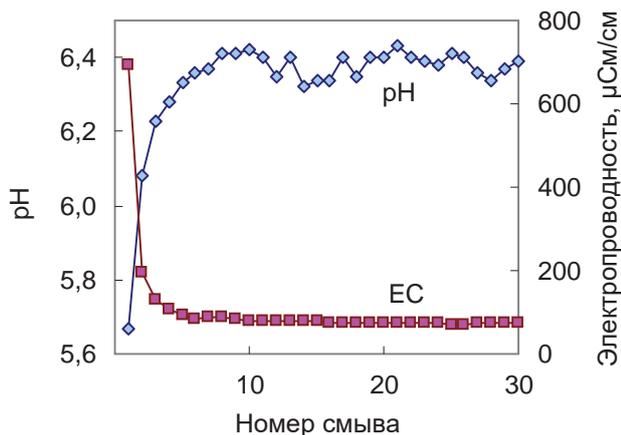


Рис. 3. Изменение pH и электропроводности воды в ходе серии из 30 последовательных промывок максовита из Максовского карьера

Fig. 3. Changes in pH and EC of the water during 30 consecutive washings of maksovite from the Maksovo quarry

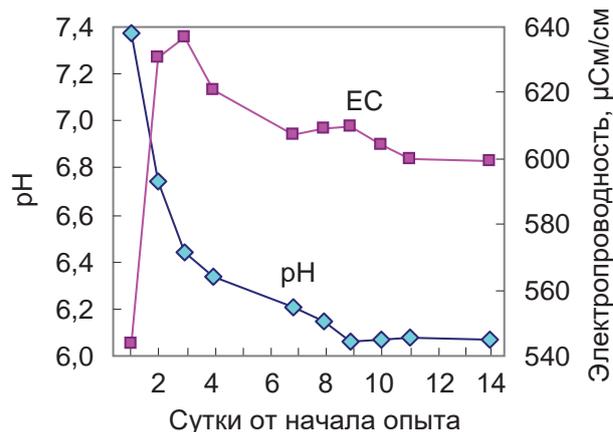


Рис. 4. Изменение электропроводности и pH раствора в ходе 14-дневного контакта с максовитом (состав исходной природной воды – см. табл. 1)

Fig. 4. Changes in EC and pH solution during 14-day contact with maksovite (natural water composition is given in Table 1)

ского состава (табл. 1, рис. 4). Реакция воды смещается в кислую область с постепенной стабилизацией на значении $\text{pH} \approx 6,1$, а электропроводность сначала возрастает от 518 до 640 $\mu\text{См}/\text{см}$, а затем стабилизируется на уровне 600 $\mu\text{См}/\text{см}$. Контакт подземной воды с максовитом привел к изменению гидрокарбонатного типа воды на сульфатный.

Натурные наблюдения показали, что сульфатные кальциево-магниевые и магниевые кальциевые (иногда железисто-магниевые) подземные воды Онежской структуры (рис. 5) в сравнении с наиболее широко распространенными гидрокарбонатными кальциево-магниевыми водами Карелии характеризуются пониженными показателями pH (в среднем менее 7), высокой минерализацией (до 1 г/л) с максимальной концентрацией сульфатов (до 700 мг/л), повышенным содержанием железа, никеля, кобальта, мышьяка и других рудогенных элементов (табл. 2).

Техногенно нарушенные обстановки.

Кислые минерализованные сульфатные воды с высокими Eh соответствуют современному активно протекающему этапу окисления сульфидов в составе вмещающих пород. Этот тип воды широко распространен в районах размещения горнодобывающих предприятий и обычно обнаруживается в пределах угленосных бассейнов, на площадях распространения черных сланцев и колчеданных руд [Куликов и др., 1991]. В Карелии воды, соответствующие активной фазе окисления сульфидов, обнаружены в карьере Костомукшского ГОКа, где из-под отвалов вытекают кислые ($\text{pH} < 5$) воды сульфатного типа и с минерализацией 4–7 г/л [Кулакова, Лозовик, 2012], а также на медно-никелевых месторождениях Печенгской структуры, где карьерные сульфатные воды имеют $\text{pH} \approx 3$ и минерализацию около 3 г/л [Бородулина, Иешина, 1998; Болтыров и др., 2015].

Таблица 1. Исходный состав подземной воды и состав конечного раствора после 14-дневного контакта с шунгитсодержащей породой (максовит, Максовская залежь)

Table 1. Composition of natural groundwater and the solution (mg / l) after 14-day contact with schungite-bearing rocks (maksovite, Maksovo Deposit)

Проба Sample	Fe _{total} , mg/L	SO ₄ ²⁻ , mg/L	HCO ₃ ⁻ , mg/L	Cl ⁻ , mg/L	Mg ²⁺ , mg/L	Ca ²⁺ , mg/L	Na ⁺ , mg/L	K ⁺ , mg/L	pH	EC, μS/cm
Исходная вода Groundwater	0,9	27,2	238	42	18	39	48	2,4	8,08	518
Вода через 14 суток взаимодействия с породой Groundwater after 14 days contact with maksovite	0,03	160	32	42	3,6	30	59	3,7	6,10	600

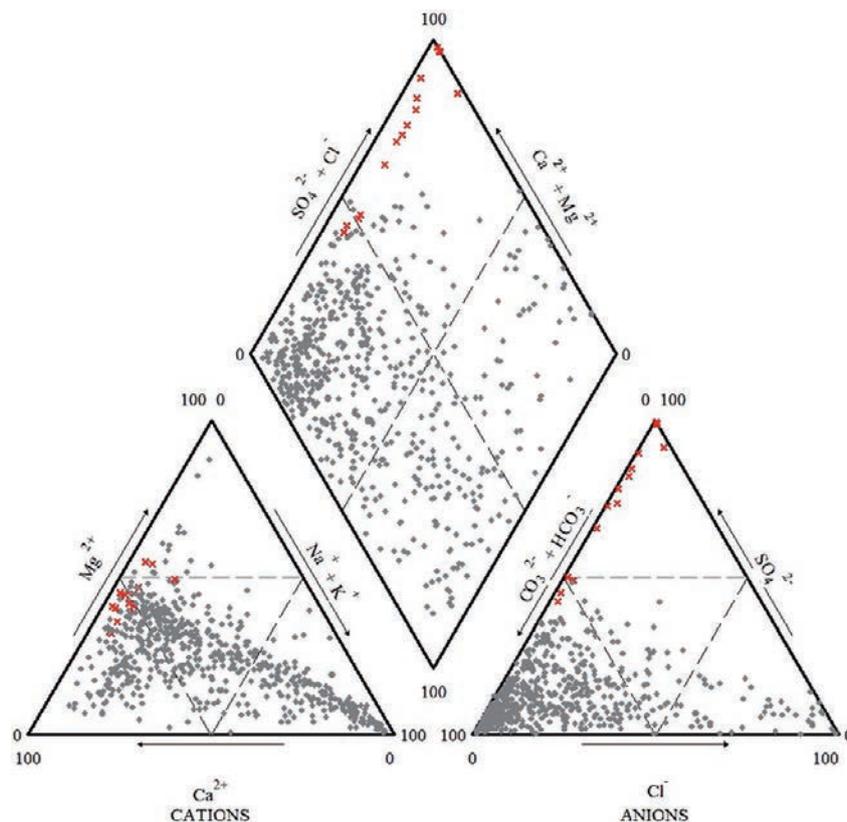


Рис. 5. Химический состав сульфатных вод Онежской структуры (красные значки) среди подземных вод Карелии

Fig. 5. Chemical composition of sulfate waters in the Onega structure (red marks) among the groundwater of Karelia

Таблица 2. Характеристики химического состава подземных вод гидрокарбонатного и сульфатного типов
Table 2. Chemical composition of groundwater of the bicarbonate and sulfate types

Компоненты Compounds, mg/L	Гидрокарбонатный тип Bicarbonate type		Сульфатный тип Sulfate type			
	Скважины, Карелия Boreholes, Karelia	Скважины, Забогинское месторождение Boreholes, Zazhogino area	Воды карьерного дренажа (Максово), июнь 2015 г. Maksovo quarry drainage waters, June, 2015		Воды карьерного дренажа (Максово), август 2015 г. Maksovo quarry drainage waters, August, 2015	
			среднее n=255 mean	среднее n=14 mean	Точка 1. Проточный режим Point 1. Flow	Точка 2. Застойный режим Point 2. Puddle
pH	7,3	6,8	3,4	7,0	3,1	4,6
Eh, mV	292	195	-	-	653	483
Na ⁺	8,1	8,5	9,5	12,2	8,4	6,9
K ⁺	2,4	4,8	8,1	16,7	6,8	6,9
Ca ²⁺	31	84	156	145	228	146
Mg ²⁺	12	33	82	71	119	64
Fe _{общ}	0,7	1,2	83	0,01	68,7	59
HCO ₃ ⁻	162	125	0	234	0	0
Cl ⁻	3,5	14,5	6,6	16,7	8,5	8,2
SO ₄ ²⁻	13	178	1160	572	1412	897
SiO ₂	10	12,2	20,1	6,7	19,5	13,3
CO ₂	18	76	-	-	365	136
TDS	254	534	1525	1070	1873	1203



Рис. 6. Последствия разгрузки кислых вод Максовского карьера

Fig. 6. Consequences of acid drainage in the Maksovo quarry

На территории Онежской структуры сульфатные воды представлены только в пределах распространения шунгитсодержащих пород (рис. 4). Пример начальной стадии протекания процесса окисления сульфидов можно наблюдать в районе Максовского карьера высокоуглеродистых (шунгитсодержащих) пород – максовитов. Поступающие в карьер подземная и атмосферная воды активно окисляют сульфиды в раздробленной массе внутренних отвалов (рис. 2 и «проточный режим» в табл. 2), образуя кислые стоки, негативно влияющие на окружающую среду (рис. 6). В застойных условиях активно проявляется процесс нейтрализации выщелатов, растворенное железо полностью гидролизуется, образуя интенсивный ярко окрашенный осадок (рис. 2 и «застойный режим» в табл. 2).

Природные обстановки. На Зажогинском месторождении сульфатные воды, вскрытые разведочными скважинами, отличаются в основном околонеutralными pH и, соответственно, пониженным содержанием железа (максимум 8 мг/л, в среднем 1,2 мг/л, табл. 2), что указывает на влияние буферной емкости карбонатов и алюмосиликатов в составе вмещающих пород.

Наиболее ярким примером природных сульфатных вод являются минеральные железистые марциальные воды, формирование которых связывают с шунгитсодержащими породами Мунозерской синклинали Онежской структуры

[Лебедев и др., 1935; Бородулина, Левичев, 2019]. По сравнению с сульфатными водами, образующимися на активной стадии окисления сульфидов, марциальные воды оказываются менее минерализованными, обладают околонеutralными $pH = 6,1-6,4$ при значительном содержании железа в форме Fe^{2+} (табл. 3). Судя по наблюдениям, начатым в 30-х годах прошлого века, химический состав марциальных вод имеет многолетнюю стабильность.

Напорные марциальные воды формируют свой состав в бескислородных условиях, на что указывают относительно низкие значения окислительно-восстановительного потенциала $Eh < +200$ мВ. Повышение содержания CO_2 , вероятно, является результатом сернокислотного выщелачивания пород, также не исключаются процессы сульфатредукции. При общем газосодержании 60–80 мл/л концентрация $CO_2 = 72-76$ об. %, что необычно велико для подземных вод региона. Биогенное окисление сульфидов подтверждается обеднением карбонатной системы углеродом-13 [Иешина и др., 1987] и изотопным составом железа [Дубинина и др., 2012]. Повышенные концентрации CO_2 способствуют удержанию железа в растворе. Рост содержания магния и железа в катионном составе воды по мере увеличения общей минерализации свидетельствует в пользу основного состава вмещающих пород.

Для объяснения условий формирования марциальных вод предполагается несколько

Таблица 3. Химический состав подземных вод Мунозерской синклинали

Table 3. Chemical composition of groundwater in the Munozero syncline

Компоненты Compounds, mg/L	Марциальные воды, 2001–2020 гг., среднее, n=40 Marcial waters, 2001–2020, mean, n=40				Ламба в долине оз. Габозеро Lamba in the valley of Lake Gabozero	Родник в районе оз. Мунозеро Spring near Lake Munozero
	Скв. 1-к Well 1-k	Скв. 2-к Well 2-k	Скв. 3-к Well 3-k	Скв. 4-к Well 4-k		
pH	6,4	6,2	6,1	6,1	6,1	6,5
Eh, mV	+189	+194	+197	+188	+215	+161
Na ⁺	3,5	4,7	4,7	5,3	5,2	3,5
K ⁺	2,3	4,2	4,6	5,8	3,5	3,5
Ca ²⁺	26	43	38	53	34	14
Mg ²⁺	15	31	33	50	26	44
Fe ²⁺	14	42	55	96	45	35
HCO ₃ ⁻	100	122	104	124	77	107
Cl ⁻	1,5	2,1	2,5	2,8	6,4	1,8
SO ₄ ²⁻	75	213	258	432	204	165
SiO ₂	12,9	15,9	16,3	15,9	13	25,4
CO ₂	93	190	226	347	87	
TDS	250	470	540	920	416	425
Формула Курлова Kurlov formula	$\frac{HCO_3 50 SO_4 49}{Ca 4 1 Mg 36 Fe 16}$	$\frac{SO_4 69 HCO_3 30}{Mg 36 Ca 35 Fe 24}$	$\frac{SO_4 76 HCO_3 22}{Mg 36 Fe 3 1 Ca 28}$	$\frac{SO_4 82 HCO_3 16}{Mg 37 Fe 35 Ca 25}$	$\frac{SO_4 76 HCO_3 22}{Mg 37 Ca 29 Fe 25}$	$\frac{SO_4 65 HCO_3 33}{Ca 54 Mg 25 Fe 15}$

вариантов, в том числе: а) современное окисление пиритизированных пород кислородсодержащими водами атмосферного происхождения [Иванов, Невраев, 1964] или б) окисление сульфидов при дефиците воды в зонах аэрации, возможно, в предыдущую холодную климатическую эпоху, и современное растворение продуктов окисления сульфидов [Токарев и др., 2015; Tokarev et al., 2019]. Еще в ходе разведки месторождения Е. Ренгартен предположил, что значительная концентрация железа в воде объясняется не столько современным процессом окисления пирита, «...как процессом выщелачивания древних продуктов окисления пирита из сланцев водой, циркулирующей в коренных породах в настоящее время» [Лебедев и др., 1935].

В пользу второго предположения свидетельствуют многочисленные наблюдения сульфатных кор выветривания по сульфидным рудам в зоне современного развития многолетнемерзлых горных пород [Иванов, 1966; Птицын, 1992; Птицын, Сысоева, 1995; Юргенсон, 1997, 2009; Elberling et al., 2000]. Согласно этим наблюдениям, летом образуются агрегаты ярозита, а зимой в ассоциации со льдом формируются мелантерит и водные сульфаты других металлов. К основным признакам криоминералогенеза авторы относят: а) присутствие сульфатов преимущественно в виде кристаллоги-

дратов и б) преобладание водорастворимых минеральных форм, устойчивых только в условиях дефицита жидкой фазы.

На возможность криогенного генезиса сульфатных минералов, определяющих химический облик марциальных вод, указывают палеорекострукции рассматриваемой территории. Согласно им, в период последнего оледенения в пределах Онежской структуры господствовали сухие морозные условия с глубоким залеганием уровня подземных вод, обусловленным падением регионального базиса эрозии, и отсутствием сплошного ледникового покрова [Филимонова, Климанов, 2005; Демидов и др., 2006]. Газообразный и растворенный в пленочной влаге кислород инициирует окисление сульфидов, при этом в ненасыщенной зоне процесс окисления происходит быстрее, чем в воде [Lottermoser, 2010]. Дефицит жидких осадков в холодном климате способствовал сохранению и накоплению продуктов окисления сульфидов.

Эксплуатационные скважины месторождения «Марциальные воды» располагаются на отметках 69–70 м. Во время отступления последнего ледника 11,6–11,5 тыс. л. н. уровень Онежского приледникового озера поднимался до отметок 120–125 м [Демидов и др., 2006]. Отметки ближайших водоразделов достигают 170 м, то есть в голоцене область питания мар-

циальных вод оставалась на суше. При затоплении территории в массиве пород возникали бескислородные условия, способствовавшие сохранению железа в форме Fe^{2+} . Долина Габозера находилась под водой до конца пребореала (около 9600–9300 л. н.), когда произошла регрессия Онежского озера и уровень упал до 70–65 м [Демидов и др., 2006]. Дальнейшее увлажнение климата при потеплении способствовало появлению болотной растительности и сохранению Fe^{2+} при сопутствующей нейтрализации кислотности породообразующими минералами. Не исключен и процесс современного окисления сульфидов в области питания при поступлении инфильтрационных вод (уравнения 1, 2) или автокатализ (уравнение 3) в зонах появления Fe^{3+} , а также при участии микроорганизмов [Дубинина и др., 2012].

Микроэлементный состав. Наличие сульфидов различных металлов в составе вмещающих шунгитсодержащих пород Онежской структуры влечет за собой формирование специфического микроэлементного состава сульфатных подземных вод за счет мобилизации металлов и металлоидов. Концентрации микроэлементов в сульфатных подземных водах варьируют в большом диапазоне значений, но только Mn, Al, Zn, Ni, Sr, V, Ba, Co, As присутствуют в количествах более 1 мкг/л, а содержание Mn, Al, Zn, Ni превышает 100 мкг/л (табл. 4). Концентрации мышьяка (70 мкг/л), никеля (360 мкг/л), кобальта (50 мкг/л) в сульфатных водах Онежской структуры являются максимальными среди исследованных подземных вод Карелии. При этом наблюдаются в целом невысокие, ниже фоновых, значения содержания Ba, V, Cu, Pb. То есть в микроэлементном составе сульфатных подземных вод также проявляется химическая кинетика в цепочке «окисление сульфидов → растворение → установление равновесия с вмещающими породами».

В лабораторных экспериментах обнаружена значительная разница содержания микроэлементов в вытяжках из раздробленной непромытой («свежей») породы и в экстрактах из отмытого материала (табл. 4). Вытяжки из непромытой породы отличаются максимальными концентрациями рудогенных элементов. Некоторые из них достигают миллиграммовых значений (мг/л): Al – 28; Zn – 13; Ni – 9,8; Cu – 3,4; Pb – 1,8; Co – 0,6; Cd – 0,3. Вытяжки из промытой породы имеют концентрации практически всех элементов уже на порядок ниже, чем из «свежей» породы, за исключением Ba и Sr (табл. 4).

В природных условиях обнаруживаются аналогичные распределения. В карьерных сульфатных водах Аллореченского месторождения

концентрация некоторых элементов достигает (мг/л): Ni – 150; Cu – 2; Co – 1,7; Fe – 28; Mn – 26 [Бородулина, Иешина, 1998]. В кислых сульфатных водах, вытекающих из-под отвалов Костомукшского ГОКа, концентрация никеля составляет 4 мг/л, алюминия – 29 мг/л [Кулакова, Лозовик, 2012].

Выводы

Принципы окисления сульфидных минералов, лабораторные эксперименты и натурные исследования подземных вод Онежской структуры, включающей большое разнообразие высокоуглеродистых (шунгитсодержащих) пород, позволяют подразделить формирование сульфатных вод на два этапа:

1) *кислые сульфатные воды* с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала соответствуют начальным стадиям современного окисления сульфидных минералов и/или растворения продуктов их окисления;

2) *околонейтральные сульфатные воды* с пониженными величинами окислительно-восстановительного потенциала соответствуют различным стадиям взаимодействия вод с вмещающими породами.

Высокоуглеродистые (шунгитсодержащие) породы Онежской структуры содержат минералы группы сульфидов со специфической морфологией и развитой поверхностью (например, фрамбоидальными формами), что ускоряет процессы их окисления, происходящие при поступлении кислородных инфильтрационных вод.

На участках техногенного воздействия (в горнодобывающих районах), где присутствуют свежераздробленные породы, окисление сульфидов и растворение ранее накопленных продуктов их окисления происходит быстро (часы, сутки). Кислые сульфатные растворы с высоким содержанием железа и микроэлементов являются негативным экологическим фактором, требующим регулирующего вмешательства в технологию добычи.

Источником сульфатов в природных водах являются накопленные за геологическое время продукты окисления сульфидных минералов. При длительном контакте сульфатных вод с вмещающими породами происходит нейтрализация кислотности, однако повышенное содержание железа (в форме Fe^{2+}) сохраняется за счет бескислородных условий и высоких концентраций CO_2 . В таких водах отмечается также превышение концентрации микроэлементов над региональным фоном. Этот подтип

Таблица 4. Микроэлементный состав подземных вод и вытяжек из шунгитсодержащих пород (максовиты, залежь Максово)

Table 4. Trace elements in groundwater and in extracts from schungite-bearing rocks (maksovite, Maksovo Deposit)

Элементы Elements, µg/L	Захогинское месторождение, скважины, min-max (n=12) Zazhogino boreholes	Марциальные воды, min-max средних (n=19) Marcial waters, min-max of average	Вытяжки из максовита Maksovite extracts		Региональный фон подземных вод Regional groundwater background
			Непромытая порода Raw rock	Промытая порода Water-treated rock	
Ag	<0,01–0,66	0,008–0,012	0,023	0,01	<0,01
Al	1–20	5,7–12,5	28710	1237	35
As	<0,01–48	31–68	3,6	0,1	0,5
B	2–19	19–29	0,5	0,5	10
Ba	17–61	7–17	5,3	11,9	57
Be	<0,02–0,16	0,01–0,11	3,32	0,16	<0,02
Bi	<0,01–6,7	0,001–0,002	0,012	0,01	<0,01
Br	<5–22	7,6–11,4	10,6	5	5
Cd	<0,02–21	0,07–0,18	328	15,3	0,06
Co	0,04–34	7,1–42	615	30	0,18
Cr	0,4–10	0,3–0,4	35,5	0,9	0,9
Cu	0,5–7	0,4–1	3390	297	2,5
Fe, mg/L	0,1–8,2	14,3–95,8	29,1	0,7	0,3
Ga	<0,01–0,16	0,025–0,027	0,38	0,02	0,03
Ge	<0,02–0,17	1,6–4,2	0,7	0,07	0,03
Hg	<0,05–0,19	0,025–0,035	<0,05	<0,05	<0,05
La	0,01–7,3	0,01–0,4	93	16	0,9
Li	0,2–7	8,6–12,7	28,8	2,8	1,9
Mn	0,5–1100	15,6–523	548	29	25
Mo	0,17–7,2	1,3–2,6	0,87	0,09	0,38
Ni	1,2–360	26,5–193	9778	534	2
Pb	0,01–13	0,02–0,05	1833	769	0,7
Rb	0,2–11,6	2,4–4,4	4,6	2,9	1,7
Sb	0,03–0,76	0,03–0,13	7,24	0,87	0,09
Sc	<1–4,5	2,2–2,6	50,8	1,9	2,5
Se	<0,5–1,3	0,6–1,7	46,3	5,1	<0,5
Sn	<0,02–0,08	0,02–0,03	1,19	0,34	0,02
Sr	38–360	40–74	1,0	7,6	81
Th	<0,01–0,05	<0,01–0,05	3,1	0,01	0,01
Ti	1–20	0,9–1,3	2,5	1,2	1,6
Tl	<0,01–0,16	0,07–0,10	0,18	0,09	<0,01
U	0,08–21	0,1–0,29	98,1	7,2	0,09
V	0,14–2,6	0,14–0,24	6,06	0,02	0,4
W	<0,02–0,2	0,02–0,04	0,3	0,02	0,03
Y	0,03–0,94	0,02–0,46	120	5,6	0,17
Zn	7–840	59–263	13111	581	36
Zr	<0,02–0,5	0,02–0,2	0,2	0,03	0,05

сульфатных вод с давних пор используется для бальнеологических целей.

При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования КарНЦ РАН. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН

за выполнение химических анализов воды и А. С. Парамонову – за выполнение масс-спектрометрических исследований в ИГ КарНЦ РАН.

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт водных про-

блем Севера и Институт геологии КарНЦ РАН) и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-45-100004).

Литература

Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике / Под ред. П. А. Лозовика, Н. А. Ефременко. СПб.: Нестор-История, 2017. 270 с.

Астафьева М. М., Розанов А. Ю., Хувер Р. Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтологический журнал. 2005. № 5. С. 1–7.

Болтыров В. Б., Селезнев С. Г., Стороженко Л. А. Экологические последствия долговременного хранения техногенных объектов типа «Отвалы Аллареченского месторождения» (Печенгский район Мурманской области) // Известия УГГУ. 2015. № 4(40). С. 27–33.

Бородулина Г. С., Иешина А. В. Техногенное влияние на состав природных вод в районе деятельности ГОКа «Печенганикель» // Антропогенное воздействие на природу Севера и его экологические последствия: Тезисы доклада Всерос. совещ. (Апатиты, 22–25 июня 1998 г.). Апатиты, 1998. С. 114–115.

Бородулина Г. С., Левичев М. А. Ресурсы и геохимия подземных вод Карелии // Горный журнал. 2019. № 3. С. 71–75. doi: 10.17580/gzh.2019.03.14

Бородулина Г. С., Мазухина С. И. Подземные воды Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2005. С. 47–55.

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: Сб. докл. Апатиты, 2008. Ч. 2. С. 105–108.

Демидов И. Н., Лукашев А. Д., Ильин В. Н. Рельеф заповедника «Кивач» и история геологического развития северо-западного Прионежья в четвертичном периоде // Труды КарНЦ РАН. 2006. Вып. 10. С. 22–33.

Дубинина Г. А., Сорокина А. Ю., Гапеева М. В., Долотов А. В. Сообщества нейтрофильных железобактериальных микроорганизмов железистых источников различного генезиса и их участие в фракционировании стабильных изотопов железа // Микробиология. 2012. Т. 81, № 1. С. 96–104.

Елохина С. Н., Рыженко Б. Н. Вторичное минералообразование в природно-техногенных гидрогеологических системах колчеданных месторождений. Моделирование образования фазы (Fe, Mg) SO₄ · 7H₂O при окислении сульфидов Дегтярского медно-колчеданного месторождения // Геохимия. 2014. № 2. С. 178–192. doi: 10.7868/S0016752514020058

Иванов В. В., Невраев Г. А. Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964. 168 с.

Иванов О. П. Основные факторы развития зон окисления сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты // Геохимия. 1966. № 9. С. 1095–1106.

Иешина А. В., Поленов И. К., Богачев М. А., Теруков В. С., Логинова Л. Ф., Перская Е. А., Бородулина Г. С. Ресурсы и геохимия подземных вод Карелии. Петрозаводск: Карел. фил. АН СССР, 1987. 151 с.

Кевлич В. И., Галдобина Л. П., Кукушкина П. И., Трошкова Р. А. О кристалломорфологии пирита в шунгитах месторождения Максого // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 8. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2005. С. 86–88.

Компанченко А. А., Волошин А. В., Сидоров М. Ю. Минералы Fe в зоне окисления колчеданных руд Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион: идентификация методом рамановской спектроскопии // Вестник МГТУ. 2017. Т. 20, № 1/1. С. 95–103. doi: 10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-95-103

Кулакова Н. Е., Лозовик П. А. Анализ влияния Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду с учетом природно-техногенных факторов формирования и трансформации вод // Вода: химия и экология. № 2. 2012. С. 18–25.

Куликова В. В., Куликов В. С. Фрамбоиды пирита и других минералов в шунгитах Онежской структуры // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона: Труды IX Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвящ. 60-летию ГИ КНЦ РАН. Апатиты: К&М, 2012. С. 274–279.

Куликов Г. В., Жевлаков А. В., Бондаренко С. С. Минеральные лечебные воды СССР. Справочник. М.: Недра, 1991. 399 с.

Лебедев А. Н., Иванов В. В., Ренгартен Е. В., Славянов Н. Н., Вишневецкий С. А. Лечебные местности Карелии / Под ред. проф. М. Д. Тушинского, д-ра А. Н. Лебедева. Петрозаводск: Изд. Наркомздрава АКССР, 1935. 188 с.

Лукин А. Е. О происхождении шунгитов // Геологический журнал. 2005. № 4. С. 28–47.

Онежская палеопротерозойская структура / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.

Птицын А. Б. Геохимические основы геотехнологии металлов в условиях мерзлоты. Новосибирск: Наука, 1992. 120 с.

Птицын А. Б., Сысоева Е. И. Криогенный механизм образования зоны окисления Удокана // Геология и геофизика. 1995. № 3. С. 90–97.

Рожкова В. С., Ковалевский В. В., Кочнева И. В., Лозовик П. А. О возможности использования шунгитовых пород Карелии в водоподготовке // Горный журнал. 2012. № 5. С. 64–67.

Светов С. А., Степанова А. В., Чаженина С. Ю., Светова Е. Н., Михайлова А. И., Рыбникова З. П., Парамонов А. С., Утицина В. Л., Колодей В. С., Эхова М. В. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73. doi: 10.17076/geo140

Токарев И. В., Бородулина Г. С., Блаженникова И. В., Авраменко И. А. Условия формирования железистых минеральных вод по изотопно-геохимическим данным (курорт «Марциальные воды», Каре-

лия) // Геохимия. 2015. № 1. С. 88–91. doi: 10.7868/S0016752514110090

Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2002. 277 с.

Филиппов М. М., Дейнес Ю. Е. Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2018. 261 с.

Филимонова Л. В., Климанов В. А. Изменение количественных показателей палеоклимата в средне-таежной подзоне Карелии за последние 11 000 лет // Биоразнообразие, динамика и ресурсы болотных экосистем Восточной Фенноскандии. Труды КарНЦ РАН. 2005. Вып. 8. С. 112–120.

Шварцев С. Л., Рыженко Б. Н., Алексеев В. А., Дутова Е. М., Кондратьева И. А., Копылова Ю. Г., Лепкурова О. Е. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Т. 2. Система вода – порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 389 с.

Юргенсон Г. А. Зона окисления в многолетне-мерзлых породах // Записки ВМО. 1997. Ч. 126, № 5. С. 15–27.

Юргенсон Г. А. Криоминералогенез в техногенных массивах // Минералогия техногенеза-2009. Миасс: Имин УрО РАН, 2009. С. 61–75.

Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D. K. (eds). Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance. Reviews in mineralogy and geochemistry. 2000. Vol. 40. 608 p.

Blodau C., Gatzek C. Chemical controls on iron reduction in schwertmannite-rich sediments // Chem. Geol. 2006. Vol. 235, iss. 3–4. P. 366–376. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.08.003

Butler I. B., Rickard D. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulfide // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. Vol. 64, iss. 15. P. 2665–2672. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00387-2

Dold B., Fontboté L. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing // J. Geochem. Explor. 2001. Vol. 74. P. 3–55. doi: 10.1016/S0375-6742(01)00174-1

Evangeliou V. P. Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage // Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology and reclamation. Heidelberg: Springer, 1998. P. 197–222. doi: 10.1007/978-3-642-71954-7_10

Elberling B., Schippers A., Sand W. Bacterial and chemical oxidation of pyritic mine tailings at low temperatures // J. Contam. Hydrol. 2000. No. 41. P. 225–238. doi: 10.1016/S0169-7722(99)00085-6

Jambor J. L., Blowes D. W., Ptacek C. J. Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation // Environ. Mineral. EMU Notes in Mineralogy. 2000. P. 255–290.

Kleinmann R. L. P., Crerar D. A., Pacelli R. R. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation // Mining Eng. 1981. No. 33. P. 300–303.

Knorr K., Blodau C. Controls on schwertmannite transformation rates and products // Appl. Geochem. 2007. Vol. 22, iss. 9. P. 2006–2015. doi: 10.1016/j.apgeochem.2007.04.017

Lottermoser B. G. Environmental indicators in metal mining. Springer Int. Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-42731-7

Lottermoser B. G. Mine wastes characterization, treatment and environmental impacts. Third edition. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-12419-8

Nordstrom D. K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // Acid Sulfate Weathering. Madison. WI. Soil Sci. Society of America, 1982. P. 37–56.

Nordstrom D. K., Alpers C. N. Geochemistry of acid mine waters // The Environ. Geochem. of Mineral Deposits. Part A. Processes, methods and health issues. Rev. Economic Geologists. 1999. P. 133–160. doi: 10.5382/Rev.06.06

Rimstidt J. D., Vaughan D. J. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism // Geochim. Cosmochim. Ac. 2003. Vol. 67, iss. 5. P. 873–880. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01165-1

Rose A. W., Cravotta C. A. Geochemistry of coal mine drainage // Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania. The Pennsylvania Dep. Environ. Protection. Pittsburgh, 1998. Ch. 1. P. 1–22.

Rust G. W. Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, Missouri // J. Geol. 1935. Vol. 43. P. 398–426.

Svetov S. A., Chazhengina S. Yu., Stepanova A. V. Geochemistry and texture of clinopyroxene phenocrysts from Paleoproterozoic picobasalts, Onega Basin, Fennoscandian Shield: records of magma mixing processes // Minerals. 2020. Vol. 10(5), 434. doi: 10.3390/min10050434

Tokarev I. V., Borodulina G. S., Subetto D. A., Voronyuk G. Y., Zobkov M. B. Fingerprint of the geographic and climate evolution of the Baltic – White Searegion in the Late Pleistocene-Holocene in groundwater stable isotopes (^2H , ^{18}O) // Quaternary Int. 2019. Vol. 524. P. 76–85. doi: 10.1016/j.quaint.2019.03.022

Поступила в редакцию 26.05.2020

References

Analiticheskie, kineticheskie i raschetnye metody v gidrokhimicheskoi praktike [Analytical, kinetic, and computational methods in hydrochemical practice]. Eds. P. A. Lozovik, N. A. Efremenko. St. Petersburg: Nestor-Istoriya, 2017. 270 p.

Asta'eva M. M., Rozanov A. Yu., Khuver R. Frambody: ikh struktura i proiskhozhdenie [Framboids: their

structure and origin]. *Paleontol. zhurn.* [Paleontol. J.]. 2005. No. 5. P. 1–7.

Boltyrov V. B., Seleznev S. G., Storozhenko L. A. Ekologicheskie posledstviya dolgovremennogo khraneniya tekhnogennykh ob'ektov tipa "Otvaly Allarechenskogo mestorozhdeniya" (Pechengskii raion Murmanskoj oblasti) [Ecological consequences of long-term

storage of technogenic objects like “Dumps of the Al-larechensk field” (the Pechengsk area of Murmansk region)]. *Izv. Ural'skogo gos. gornogo univ.* [News Ural St. Mining Univ.]. 2015. No. 4(40). P. 27–33.

Borodulina G. S., Ieshina A. V. Tekhnogennoe vliyanie na sostav prirodnykh vod v raione deyatelnosti GOKa “Pechenganikel” [Technogenic impact on the natural waters composition in the area of operation of the Pechenganikel mining and processing complex]. *Antropogennoe vozdeistvie na prirodu Severa i ego ekol. posledstviya: Tezisy dokl. Vseros. soveshch. (Apatity, 22–25 iyunya 1998 g.)* [Man-induced impact on the nature of the North and its ecol. consequences: Proceed. All-Russ. meeting (Apatity, June 22–25, 1998)]. Apatity, 1998. P. 114–115.

Borodulina G. S., Levichev M. A. Resursy i geokhimiya podzemnykh vod Karelii [Resources and geochemistry of groundwater in Karelia]. *Gornyi zhurn.* [Mining J.]. 2019. No. 3. P. 71–75. doi: 10.17580/gzh.2019.03.14

Borodulina G. S., Mazukhina S. I. Podzemnye vody Zaonezh'ya [Groundwater of Zaonezhye]. *Ekol. probl. osvoeniya mestorozhdeniya Srednyaya Padma* [Ecol. probl. of the Srednyaya Padma deposit development]. Petrozavodsk: Karel. nauch. tsentr, 2005. P. 47–55.

Borodulina G. S., Ryzhakov A. V. O vozmozhnosti ispol'zovaniya shungita dlya ochistki vodoprovodnoi vody [On the possible use of shungite for tap water purification]. *Nauch. osnovy khim. i tekhnol. pererabotki kompleksnogo syr'ya i sinteza na ego osnove funktsional'nykh mat.*: Sb. dokl. [Sci. grounds of chem. and technol. for processing complex raw materials and synthesis of functional mat. on its basis: Proceed.]. Apatity, 2008. Ch. 2. P. 105–108.

Demidov I. N., Lukashev A. D., Il'in V. N. Rel'ef zapovednika “Kivach” i istoriya geologicheskogo razvitiya severo-zapadnogo Prionezh'ya v chetvertichnom periode [The relief of the Kivach Reserve and the history of the geological development of the north-western Prionezhye in the Quaternary period]. *Trudy KarNTs RAN* [Trans. KarRC RAS]. 2006. Iss. 10. P. 22–33.

Dubinina G. A., Sorokina A. Yu., Gapeeva M. V., Dolutov A. V. Soobshchestva neitrofil'nykh zhelezookislyayushchikh mikroorganizmov zhelezistykh istochnikov razlichnogo genezisa i ikh uchastie v fraktsionirovanii stabil'nykh izotopov zheleza [Communities of neutrophilic iron-oxidizing microorganisms of ferruginous sources of various genesis and their participation in the fractionation of stable iron isotopes]. *Mikrobiol.* [Microbiol.]. 2012. Vol. 81, no. 1. P. 96–104.

Elokhina S. N., Ryzhenko B. N. Vtorichnoe mineraloobrazovanie v prirodno-tekhnogennykh gidrogeologicheskikh sistemakh kolchedannykh mestorozhdenii. Modelirovanie obrazovaniya fazy (Fe, Mg) SO₄ · 7H₂O pri okislenii sul'fidov degtyarskogo medno_kolchedannogo mestorozhdeniya [Secondary mineral formation in natural and technogenic hydrogeological systems of pyrite deposits. Modeling the formation of the (Fe, Mg) SO₄ · 7H₂O phase during the oxidation of sulfides of the Degtyarsk copper-pyrite deposit]. *Geokhim.* [Geochem.]. 2014. No. 2. P. 178–192. doi: 10.7868/S0016752514020058

Filippov M. M. Shungitonosnye porody Onezhskoi struktury [Shungite-bearing rocks of the Onega structure]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2002. 277 p.

Filippov M. M., Deines Yu. E. Subplastovyi tip mestorozhdenii shungitov Karelii [Sublayer type of shungite deposits in Karelia]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2018. 261 p.

Filimonova L. V., Klimanov V. A. Izmenenie kolichestvennykh pokazatelei paleoklimata v srednetaezhnoi podzone Karelii za poslednie 11000 let [Changes in the quantitative indicators of paleoclimate in the middle taiga subzone of Karelia over the past 11,000 years]. *Bioraznoobrazie, dinamika i resursy bolotnykh ekosistem Vostochnoi Fennoskandii. Trudy KarNTs RAN* [Biodiversity, dynamics, and resources of wetland ecosystems in Eastern Fennoscandia. Trans. KarRC RAS]. 2005. Iss. 8. P. 112–120.

Ivanov V. V., Nevraev G. A. Klassifikatsiya podzemnykh mineral'nykh vod [Classification of mineral groundwater]. Moscow: Nedra, 1964. 168 p.

Ivanov O. P. Osnovnye faktory razvitiya zon okisleniya sul'fidnykh mestorozhdenii v usloviyakh mnogoletnei merzloty [Main factors of oxidation zones development of sulfide deposits in permafrost conditions]. *Geokhim.* [Geochem.]. 1966. No. 9. P. 1095–1106.

Ieshina A. V., Polenov I. K., Bogachev M. A., Terukov V. S., Loginova L. F., Perskaya E. A., Borodulina G. S. Resursy i geokhimiya podzemnykh vod Karelii [Resources and geochemistry of groundwater in Karelia]. Petrozavodsk: Karel. fil. AN SSSR, 1987. 151 p.

Kevlich V. I., Galdobina L. P., Kukushkina P. I., Troshkova R. A. O kristallomorfologii pirita v shungitakh mestorozhdeniya Maksovo [On crystallography of pyrite in shungites of the Maksovo deposit]. *Geol. i poleznye iskopaemye Karelii* [Geol. and Useful Minerals of Karelia]. Iss. 8. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2005. P. 86–88.

Kompanchenko A. A., Voloshin A. V., Sidorov M. Yu. Mineraly Fe v zone okisleniya kolchedannykh rud Yuzhno-Pechengskoi strukturalnoi zony, Kol'skii region: identifikatsiya metodom ramanovskoi spektroskopii [Minerals of Fe in the oxidation zone of massive sulfide ore in the South Pechenga structure zone, Kola region: Identification by the Raman spectroscopy]. *Vestnik MGTU* [Vestnik MSTU]. 2017. Vol. 20, no. 1/1. P. 95–103. doi: 10.21443/1560-9278-2017-20-1/1-95-103

Kulakova N. E., Lozovik P. A. Analiz vliyaniya Kostomukshskogo gorno-obogatitel'nogo kombinata na okruzhayushchuyu sredu s uchetom prirodno-tekhnogennykh faktorov formirovaniya i transformatsii vod [Analysis of the impact of the Kostomuksha mining and processing plant on the environment, taking into account the natural and man-induced factors of the formation and transformation of waters]. *Voda: khim. i ekol.* [Water: Chem. and Ecol.]. 2012. No. 2. P. 18–25.

Kulikova V. V., Kulikov V. S. Framboidy pirita i drugikh mineralov v shungitakh Onezhskoi struktury [Frambooids of pyrite and other minerals in shungites of the Onega structure]. *Geol. i strategicheskie poleznye iskopaemye Kol'skogo regiona: Trudy IX Vseros. (s mezhdunarod. uchastiem) Fersmanovskoi nauch. sessii, posvyashch. 60-let. GI KRC RAS* [Geol. and strategic minerals of the Kola Region: Proceed. IX All-Russ. (with int. part.) Fersman sci. session, dedicated. 60th anniv. IG KSC RAS]. Apatity, 2012. P. 274–279.

Kulikov G. V., Zhevlakov A. V., Bondarenko S. S. Mineral'nye lechebnye vody SSSR. Spravochnik [Medicinal mineral water in the USSR: a reference book]. Moscow: Nedra, 1991. 399 p.

Lebedev A. N., Ivanov V. V., Rengarten E. V., Slavyanov N. N., Vishnevskii S. A. Lechebnye mestnosti Karelii [Healing areas in Karelia]. Eds. prof. M. D. Tushinskii, Dr. A. N. Lebedev. Petrozavodsk: Izd. Narkomzdrava AKSSR, 1935. 188 p.

Lukin A. E. O proiskhozhdenii shungitov [On the origin of shungite]. *Geol. zhurn.* [Geol. J.]. 2005. No. 4. P. 28–47.

Onezhskaya paleoproterozoiskaya struktura [One-ga Paleoproterozoic structure]. Eds. L. V. Glushanin, N. V. Sharov, V. V. Shchiptsov. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2011. 431 p.

Ptitsyn A. B. Geokhimicheskie osnovy geotekhnologii metallov v usloviyakh merzloty [Geochemical foundations of metals geotechnology in permafrost conditions]. Novosibirsk: Nauka, 1992. 120 p.

Ptitsyn A. B., Sysoeva E. I. Kriogennyi mekhanizm obrazovaniya zony okisleniya Udokana [Cryogenic mechanism of formation of the Udokan oxidation zone]. *Geol. i geofizika* [Geol. Geophysics]. 1995. No. 3. P. 90–97.

Rozhkova V. S., Kovalevskiy V. V., Kochneva I. V., Lozovik P. A. O vozmozhnosti ispol'zovaniya shungitovykh porod Karelii v vodopodgotovke [About the possibility of application of Karelian shungite rocks of in water conditioning]. *Gornyi zhurn.* [Mining J.]. 2012. No. 5. P. 64–67.

Shvartsev S. L., Ryzhenko B. N., Alekseev V. A., Dutova E. M., Kondrat'eva I. A., Kopylova Yu. G., Lepokurova O. E. Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda – poroda [Geological evolution and self-organization of the water-rock system]. Vol. 2. Sistema voda – poroda v usloviyakh zony gipergeneza [The water-rock system in the conditions of the hypergenesis zone]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2007. 389 p.

Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., Svetova E. N., Mikhailova A. I., Rybnikova Z. P., Paramonov A. S., Utitsina V. L., Kolodei V. S., Ekhova M. V. Pretsizionnyi (ICP-MS, LA-ICP-MS) analiz sostava gornykh porod i mineralov: metodika i otsenka tochnosti rezul'tatov na primere rannedokembriiskikh mafitovykh kompleksov [Precision geochemical (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of rock and mineral composition: the method and accuracy estimation in the case study of Early Precambrian mafic complexes]. *Trudy KarNTs RAN* [Trans. KarRC RAS]. 2015. No. 7. P. 54–73. doi: 10.17076/geo140

Tokarev I. V., Borodulina G. S., Blazhennikova I. V., Avramenko I. A. Usloviya formirovaniya zhelezistykh mineral'nykh vod po izotopno-geokhimicheskim dannym (kurort "Martsial'nye vody", Kareliya) [Conditions for the formation of ferruginous mineral waters according to isotope-geochemical data (Martsialnye Vody resort, Karelia)]. *Geokhim.* [Geochem.]. 2015. No. 1. P. 88–91. doi: 10.7868/S0016752514110090

Yurgenson G. A. Zona okisleniya v mnogoletnemerzlykh porodakh [Oxidation zone in permafrost]. *Zapiski VMO* [Proceed. RMS]. 1997. Pt. 126. No. 5. P. 15–27.

Yurgenson G. A. Kriomineralogenez v tekhnogenykh massivakh [Cryomineralogenesis in technogenic massifs]. *Mineral. tekhnogeneza-2009* [Mineral. of technogenesis-2009]. Miass: Imin UrO RAN, 2009. P. 61–75.

Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D. K. (eds). Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance. Reviews in mineralogy and geochemistry. 2000. Vol. 40. 608 p.

Blodau C., Gatzek C. Chemical controls on iron reduction in schwertmannite-rich sediments. *Chem. Geol.* 2006. Vol. 235, iss. 3–4. P. 366–376. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.08.003

Butler I. B., Rickard D. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulfide. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 2000. Vol. 64, iss. 15. P. 2665–2672. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00387-2

Dold B., Fontboté L. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. *J. Geochem. Explor.* 2001. Vol. 74. P. 3–55. doi: 10.1016/S0375-6742(01)00174-1

Evangelou V. P. Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage. *Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology and reclamation.* Heidelberg: Springer, 1998. P. 197–222. doi: 10.1007/978-3-642-71954-7_10

Elberling B., Schippers A., Sand W. Bacterial and chemical oxidation of pyritic mine tailings at low temperatures. *J. Contam. Hydrol.* 2000. No. 41. P. 225–238. doi: 10.1016/S0169-7722(99)00085-6

Jambor J. L., Blowes D. W., Ptacek C. J. Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. *Environ. Mineral. EMU Notes in Mineralogy.* 2000. P. 255–290.

Kleinmann R. L. P., Crerar D. A., Pacelli R. R. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Eng.* 1981. No. 33. P. 300–303.

Knorr K., Blodau C. Controls on schwertmannite transformation rates and products. *Appl. Geochem.* 2007. Vol. 22, iss. 9. P. 2006–2015. doi: 10.1016/j.apgeochem.2007.04.017

Lottermoser B. G. Environmental indicators in metal mining. Springer Int. Publ., 2017. doi: 10.1007/978-3-319-42731-7

Lottermoser B. G. Mine wastes characterization, treatment and environmental impacts. Third edition. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-12419-8

Nordstrom D. K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid Sulfate Weathering.* Madison. WI. Soil Sci. Society of America, 1982. P. 37–56.

Nordstrom D. K., Alpers C. N. Geochemistry of acid mine waters. *The Environ. Geochem. of Mineral Deposits. Part A. Processes, methods and health issues.* Rev. Economic Geologists. 1999. P. 133–160. doi: 10.5382/Rev.06.06

Rimstidt J. D., Vaughan D. J. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 2003. Vol. 67, iss. 5. P. 873–880. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01165-1

Rose A. W., Cravotta C. A. Geochemistry of coal mine drainage. *Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania. The Pennsylvania Dep. Environ. Protection*. Pittsburgh, 1998. Ch. 1. P. 1–22.

Rust G. W. Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, Missouri. *J. Geol.* 1935. Vol. 43. P. 398–426.

Svetov S. A., Chazhengina S. Yu., Stepanova A. V. Geochemistry and texture of clinopyroxene phenocrysts from Paleoproterozoic picrobasalts, Onega Basin, Fennoscandian Shield: records of magma mixing processes.

Minerals. 2020. Vol. 10(5), 434. doi: 10.3390/min10050434

Tokarev I. V., Borodulina G. S., Subetto D. A., Voronyuk G. Y., Zobkov M. B. Fingerprint of the geographic and climate evolution of the Baltic – White Searegion in the Late Pleistocene-Holocene in groundwater stable isotopes (^2H , ^{18}O). *Quaternary Int.* 2019. Vol. 524. P. 76–85. doi: 10.1016/j.quaint.2019.03.022

Received May 26, 2020

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Бородулина Галина Сергеевна

старший научный сотрудник лаборатории гидрохимии и гидрогеологии, к. г.-м. н.
Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185030
эл. почта: bor6805@yandex.ru

Светов Сергей Анатольевич

директор, д. г.-м. н.
Институт геологии КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: ssvetov@krc.karelia.ru

Токарев Игорь Владимирович

ведущий специалист, к. г.-м. н.
РЦ РДМИ Научный парк Санкт-Петербургского
государственного университета
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, Россия, 199155
эл. почта: i.tokarev@spbu.ru

Левичев Михаил Александрович

главный геолог лаборатории гидрохимии и гидрогеологии
Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185030
эл. почта: mikhail-levichev@mail.ru

CONTRIBUTORS:

Borodulina, Galina

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
50 Al. Nevsky Ave., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: bor6805@yandex.ru

Svetov, Sergey

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: ssvetov@krc.karelia.ru

Tokarev, Igor

Research Centre for X-ray Diffraction Studies,
St. Petersburg State University Research Park
16 Dekabristov St., 199155 St. Petersburg, Russia
e-mail: i.tokarev@spbu.ru

Levichev, Mikhail

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
50 Al. Nevsky Ave., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: mikhail-levichev@mail.ru