

УДК 550.4.02, 632.15

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АБИОГЕННОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ (КАРЕЛИЯ)

С. Ю. Чаженгина, В. С. Рожкова, И. В. Кочнева

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

Представлены результаты изучения влияния процессов химического выветривания на углеродистое вещество шунгитовых пород (шунгит) в двух экспериментальных системах, моделирующих процессы выщелачивания в воде и растворе кислот. Изменение состава, структурных характеристик и свойств поверхности шунгитов в процессе модельных экспериментов было исследовано методами масс-спектрометрии в сочетании с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), рамановской спектроскопии и лазерной сканирующей микроскопии. В результате модельных экспериментов установлены изменения микроэлементного состава шунгитов, которые соответствуют процессам выщелачивания в кислых окислительных условиях. Выявлено уменьшение общего содержания РЗЭ, сопровождающееся увеличением доли тяжелых РЗЭ, в продуктах преобразования шунгитов в воде и растворе кислот, а также появление более выраженной отрицательной европиевой аномалии. По данным рамановской спектроскопии установлено уменьшение степени межслоевой упорядоченности шунгитов, выдержанных в воде и растворе кислот, по сравнению с исходными шунгитами. В процессе модельных экспериментов наблюдалось уменьшение шероховатости поверхности шунгитов. Шунгиты с более высокой степенью упорядоченности характеризуются большей устойчивостью в процессах выщелачивания.

Ключевые слова: углеродистое вещество; шунгитовые породы; выветривание; выщелачивание; модельные эксперименты.

S. Yu. Chzhengina, V. S. Rozhkova, I. V. Kochneva. MODELING THE CHEMICAL WEATHERING EFFECT ON THE SHUNGITE CARBON FROM PALEOPROTEROZOIC SHUNGITE ROCKS OF THE ONEGA STRUCTURE (KARELIA)

The paper presents the results of modeling the weathering effect on the carbonaceous material of shungite rocks (shungites) in two experimental systems modeling the processes of leaching in water and acid solution. The evolution of the composition, structural characteristics and surface properties were analyzed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), Raman spectroscopy and laser microscopy methods. The changes in the trace element and REE content of the shungites in the model experiments correspond to the leaching in an acidic oxidizing environment. We observed a decrease in REE content accompanied by an increase in the share of heavy

REE, as well as a more explicit Eu negative anomaly for the shungites that have been modified in water and acid solution. The data reveal a reduction of the interlayer ordering and surface roughness of shungites during the leaching experiments. Shungites with a relatively high structural ordering are characterized by higher resistance to leaching.

Key words: carbonaceous material; shungite; weathering; leaching; modeling experiments.

Введение

Выветривание углеродсодержащих пород является одним из основных процессов геохимического цикла углерода и кислорода [Добровольский, 2003], определяющих концентрацию углекислого газа и кислорода в атмосфере на протяжении геологического времени. Помимо этого, углеродсодержащие породы являются одним из наиболее эффективных геохимических барьеров осаждения металлов [Юдович, Кетрис, 1988], которые в процессе выветривания могут быть источником поступления потенциально токсичных веществ в окружающую среду, мигрировать или накапливаться во вторичных продуктах выветривания.

Изучение процессов выветривания углеродсодержащих пород основывается прежде всего на изменениях их химического или минерального состава и некоторых физико-химических свойств. Установлено [Littke et al., 1991; Wildman et al., 2004; Berlendis et al., 2014; Petsch, 2014], что в процессе окисления на поверхности происходит в первую очередь разрушение сульфидов, которое сопровождается увеличением пористости породы и образованием серной кислоты [Dalai et al., 2002; Tuttle et al., 2009; Рожкова и др., 2012]. Эти процессы способствуют разрушению углеродистого вещества (УВ) и минеральной составляющей углеродсодержащих пород. Исследования изменения состава УВ в процессе выветривания малочисленны и в основном касаются керогенов и битумов, то есть УВ с высоким индексом Н/С и наименее устойчивых к окислению [Littke et al., 1991; Peucker-Ehrenbrink, Hannigan, 2000].

Шунгитовые породы (ШП) образуют группу углеродсодержащих вулканогенно-осадочных докембрийских пород Карелии, широко представленных в Онежской структуре [Онежская..., 2011], с содержанием от 1 до 99 % УВ (здесь и далее – шунгита). Шунгит представляет собой неграфитизируемое неупорядоченное УВ с глобулярной фуллереноподобной надмолекулярной структурой и с низким индексом Н/С [Kovalevski et al., 2001] и, следовательно, явля-

ется устойчивым к выветриванию в ряду различных типов УВ.

Шунгитовые породы характеризуются повышенным содержанием ряда токсичных и потенциально токсичных элементов [Органическое..., 1994]. Исследования экологических последствий разработки месторождений ШП [Бородулина, Мазухина, 2005; Федорец и др., 2005; Чаженгина, Рожкова, 2015] показали, что ШП, разрушаясь на поверхности под действием физико-химических и биогенных факторов, являются источником поступления тяжелых металлов в почву и природные воды. Однако механизмы преобразования именно углеродистого вещества шунгитовых пород остаются до сих пор невыясненными, хотя их понимание в значительной степени может способствовать прогнозированию экологической опасности, возникающей при разработке и добыче ШП. В природных условиях в процессе выветривания преобразование УВ происходит под действием различных биогенных и абиогенных факторов.

Один из важнейших факторов абиогенного выветривания – природные воды, на контакте которых с шунгитовыми породами в приповерхностных условиях образуются подкисленные растворы. Основными анионами этих растворов являются сульфаты, хлориды и нитраты [Рожкова и др., 2012]. Задачей данной работы было изучение влияния процессов химического выветривания (выщелачивания) на изменение состава, структурных характеристик и свойств поверхности шунгитов. Для этого исследованы две экспериментальные системы, моделирующие процессы выщелачивания в воде и растворе кислот, состав которых соответствует составу растворов, образующихся на контакте шунгитовых пород с водой. Для изучения изменения различных характеристик шунгитов в процессе модельных экспериментов применялся комплексный подход, основанный на использовании методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), рамановской спектроскопии и лазерной сканирующей микроскопии.

Материалы и методы

Для исследования изменения состава и преобразований поверхности углеродсодержащих шунгитовых пород в процессе выветривания были проведены эксперименты, моделирующие воздействие абиогенных факторов выветривания, в частности воздействия поверхностных вод. В работе представлены результаты изучения углеродистого вещества шунгитовых пород месторождения Загогино и выходов Лебещина, Подсосонье и Карнаволок. Химический и минеральный состав исследованных пород представлен в [Рожкова и др., 2012]. Содержание углерода в образцах исследованных шунгитовых пород варьирует от 25 до 30 %. Аншлифы шунгитовых пород замачивались в дистиллированной воде объемом 0,5 литра и выдерживались в течение 72 месяцев. В процессе модельного эксперимента с водой значения рН снижались до 4,5–5,8. Кроме того, аншлифы этих же пород выдерживались в течение 20 месяцев в растворе кислот (серная, азотная, соляная) с рН = 2,8, моделирующем состав растворов, которые могут образоваться при контакте шунгитовых пород с водой [Рожкова и др., 2012].

Изменения структурных характеристик шунгитов в процессе модельных экспериментов исследовались методом рамановской спектроскопии с использованием раман-спектрометра Nicolet Almega XR с возбуждением аргоновым лазером с длиной волны 532 нм. Съемка осуществлялась в спектральном диапазоне 85–3500 см⁻¹, время экспозиции составляло 30 сек. Усреднение параметров спектра для каждого образца проводилось по 10 точкам анализа. Количественные характеристики рамановских спектров шунгитов (положение, интенсивность и ширина на половине высоты пиков) были получены разложением спектров по функции Гаусса и Лоренца при обработке в программе OMNIC. Разложение спектров проводилось по схеме, описанной в [Kouketsu et al., 2014].

Изменение микроэлементного состава шунгитов в процессе модельных экспериментов изучалось методом масс-спектрометрии с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-SERIES 2 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave research, лазер Nd: YAG с длиной волны 266 нм, диаметр лазерного пучка 50–70 мкм) по методике [Светов и др., 2015]. Калибровка проводилась по NIST 612.0.13. Анализы методом лазерной абляции выполнялись на однородных участках УВ без видимых при-

данном увеличении включений. Средние значения концентраций рассчитывались по усреднению данных, полученных из 8–10 точек анализа каждого образца.

Свойства поверхности шунгитов исследовались на лазерном сканирующем микроскопе VK-9700 Generation методом профильного анализа. Измерения параметров профиля поверхности проводились при увеличении ×50, выбор масштаба обусловлен размерностью неровностей поверхности.

Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

Результаты

Рамановские спектры исходных шунгитов и продуктов их преобразования в ходе модельных экспериментов соответствуют спектрам аморфных неупорядоченных углеродных фаз. Эти спектры в области рассеяния первого порядка представлены наиболее интенсивными пиками: D1 (~1350 см⁻¹), появляющимся в аморфных и (или) дефектных фазах углерода, и графитовым пиком G (~1580 см⁻¹) (рис. 1). В области рассеяния второго порядка в рамановских спектрах шунгитов присутствуют полосы с частотами ~2700, ~2900 и ~3200 см⁻¹ (рис. 1). Интерпретация рамановских спектров УВ детально представлена, например, в работах: [Wopenka, Pasteris, 1993; Ferrari, Robertson, 2000; Beyssac et al., 2002].

Для оценки степени внутрислойной упорядоченности шунгитов были использованы спектральные характеристики и соотношения пиков в области рассеяния первого порядка, а именно полуширина пика D1 (FWHM-D1) и отношение интенсивностей пиков D1 и G ($R1 = I_{D1}/I_G$). Для оценки степени межслойной упорядоченности шунгитов было использовано соотношение интенсивностей пиков ~2700 и ~2900 см⁻¹ в области рассеяния второго порядка I_{2700}/I_{2900} (табл. 1).

Исходные шунгиты характеризуются различной степенью упорядоченности. Максимальная степень упорядоченности была установлена для шунгитов Лебещины ($R1 = 1,3$), тогда как для шунгитов Карнавола, Загогино и Подсосонья наблюдалась более низкая степень упорядоченности ($R1 = 1,5–1,6$). Для шунгитов, выдержанных в воде и растворе кислот, установлены близкие с исходными шунгитами параметры рамановских спектров в области рассеяния первого порядка, в част-

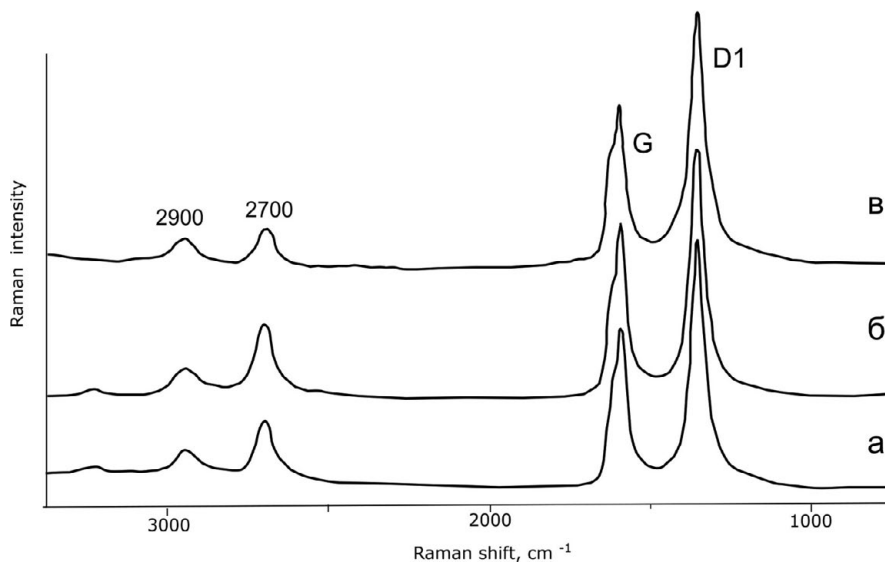


Рис. 1. Типичные рамановские спектры шунгитов месторождения Зажогино, исходных (а) и выдержанных в воде (б) и в растворе кислот (в)

Fig. 1. Typical Raman spectra of initial shungites (a) and shungites leached in water (б) and acid solution (в) from the Zazhogino deposit

Таблица 1. Параметры рамановских спектров (среднее значение и стандартное отклонение) шунгитов месторождения Зажогино и различных выходов шунгитовых пород, исходных и выдержанных в воде и в растворе кислот

Table 1. Raman spectra parameters (mean value and standard deviation) for initial shungites and shungites leached in water and acid solution from the Zazhogino deposit and various bedrocks

Место отбора образцов Sampling site	Тип обработки Processing type	FWHM-D1 (cm ⁻¹)	R1	I ₂₇₀₀ /I ₂₉₀₀
Подсосонье Podsosonye	исходный initial	59 ± 5	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,4
	вода water	57 ± 4	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,5
	раствор кислот acid solution	56 ± 3	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,2
Карнаволок Karnavolok	исходный initial	63 ± 9	1,5 ± 0,1	2,3 ± 0,8
	вода water	61 ± 5	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,4
	раствор кислот acid solution	62 ± 5	1,8 ± 0,1	1,0 ± 0,3
Зажогино Zazhogino	исходный initial	52 ± 3	1,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2
	вода water	54 ± 9	1,5 ± 0,2	2,5 ± 0,4
	раствор кислот acid solution	58 ± 4	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,3
Лебещина Lebeshchina	исходный initial	54 ± 6	1,3 ± 0,2	3,6 ± 0,3
	вода water	62 ± 4	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,5
	раствор кислот acid solution	62 ± 4	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,2

ности, полуширина пика D1 и отношение интенсивностей пиков D1 и G $R1 = I_{D1}/I_G$ (табл. 1). Заметные изменения в рамановских спектрах шунгитов, подвергавшихся воздействию в мо-

дельных экспериментах, наблюдались в основном в области рассеяния второго порядка. Для шунгитов всех исследованных точек опробования, выдержанных в воде и растворе кис-

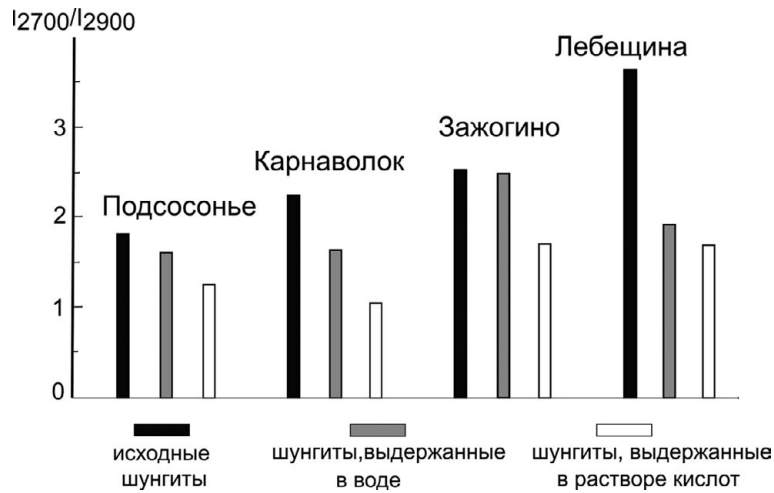


Рис. 2. Соотношение интенсивностей пиков с частотами 2700 и 2900 cm^{-1} (I_{2700}/I_{2900}) рамановских спектров шунгитов, исходных и выдержанных в воде и в растворе кислот

Fig. 2. Intensity ratio of the 2700 and 2900 cm^{-1} bands (I_{2700}/I_{2900}) of initial shungites and shungites leached in water and acid solution

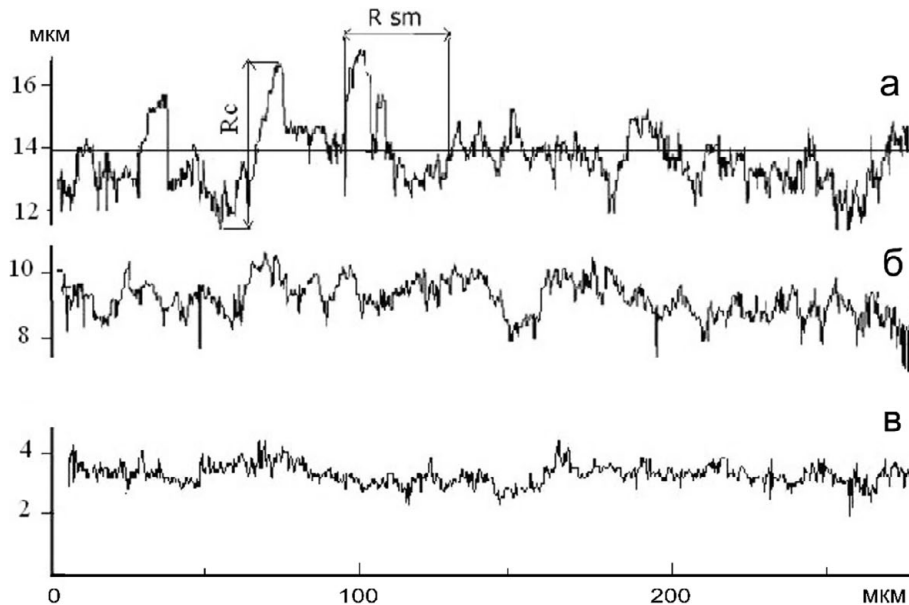


Рис. 3. Профиль поверхности исходного (а) и выдержанных в воде (б) и в растворе кислот (в) шунгитов месторождения Захогино

Fig. 3. Surface profile of initial shungites (а) and shungites leached in water (б) and acid solution (в) from the Zazhogino deposit

лот, наблюдалось относительное уменьшение интенсивности пика с частотой $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ и, соответственно, уменьшение соотношения интенсивностей пиков ~ 2700 и $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ I_{2700}/I_{2900} по сравнению с исходными шунгитами (рис. 2). Значение параметра I_{2700}/I_{2900} для шунгитов, выдержанных в кислоте, ниже по сравнению с шунгитами, выдержанными в воде. Эти данные свидетельствуют об уменьшении межслоевой упорядоченности УВ шунгитовых пород в процессе модельных экспериментов.

Изменение поверхности шунгитов в модельных экспериментах исследовалось на лазерном сканирующем микроскопе VK-9700 Generation. Для характеристики свойств поверхности шунгитов методом профильного анализа определялись следующие параметры (рис. 3): среднее арифметическое отклонение профиля (R_a), уменьшение которого соответствует сглаживанию поверхности, средний шаг неровности профиля (R_{sm}), описывающий свойства неровностей в направлении длины профиля,

Таблица 2. Значения параметров (мкм) среднее арифметическое шероховатости поверхности (Ra), средний шаг неровности профиля (Rsm) и средняя высота неровностей профиля (Rc) исходных шунгитов (исх) и шунгитов, выдержанных в воде и растворе кислот

Table 2. Surface parameters (mean value (μm) and standard deviation) of average roughness (Ra), mean width of profile element (Rsm) and mean height of profile element (Rc) for initial shungites and shungites leached in water and acid solution from the Zazhogino deposit and various bedrocks

Место отбора образцов Sampling site	Тип обработки Processing type	Ra	Rsm	Rc
Подсосонье Podsosonye	исходный initial	0,34 ± 0,05	34 ± 8	1,6 ± 0,2
	вода water	0,24 ± 0,02	52 ± 11	1,6 ± 0,1
	раствор кислот acid solution	0,28 ± 0,07	64 ± 14	1,6 ± 0,3
Карнаволок Karnavolok	исходный initial	0,56 ± 0,08	45 ± 6	2,7 ± 0,4
	вода water	0,34 ± 0,04	46 ± 11	2,0 ± 0,2
	раствор кислот acid solution	0,30 ± 0,05	59 ± 16	1,7 ± 0,3
Загогино Zazhogino	исходный initial	0,63 ± 0,07	35 ± 6	2,9 ± 0,2
	вода water	0,48 ± 0,05	43 ± 8	2,3 ± 0,2
	раствор кислот acid solution	0,33 ± 0,03	50 ± 6	1,8 ± 0,2
Лебещина Lebeshchina	исходный initial	0,27 ± 0,04	43 ± 6	1,4 ± 0,2
	вода water	0,33 ± 0,02	39 ± 7	1,7 ± 0,2
	раствор кислот acid solution	0,26 ± 0,01	56 ± 16	1,7 ± 0,2

и средняя высота неровностей профиля (Rc) [ГОСТ..., 2015].

Увеличение параметра Rsm и уменьшение параметров Rc и Ra шунгитов Загогино и Карнаволока, выдержанных в воде и растворе кислот, свидетельствуют об уменьшении шероховатости (сглаживании) их поверхности по сравнению с исходными шунгитами (рис. 3). Для образцов Подсосонья изменения свойств поверхности шунгитов, преобразованных в ходе модельных экспериментов, проявляются в основном в увеличении параметра Rsm, как и в случае образцов Загогино и Карнаволока, но при этом параметры Rc и Ra практически не изменяются. Для образцов Лебещины, преобразованных в модельных экспериментах, значимых изменений определяемых параметров не наблюдалось, то есть шероховатость поверхности практически не изменялась (табл. 2). Результаты исследований показали, что длительное воздействие воды и раствора кислот на шунгиты вызывает изменения рельефа поверхности, при этом более интенсивные изменения наблюдались в растворе кислот. Эта тенденция сохраняется для шунгитов всех то-

чек опробования, за исключением Лебещины. Вероятно, более высокая устойчивость к воздействию шунгитов Лебещины обусловлена их более высокой степенью упорядоченности.

Для исследования изменения микроэлементного состава шунгитов в процессе модельных экспериментов были выбраны шунгиты месторождений Загогино и Лебещина, отличающиеся по степени упорядоченности. Несмотря на неоднородный характер распределения микроэлементов в шунгитах, были выявлены общие тенденции распределения микроэлементов в исходных и после обработки в воде и растворе кислот шунгитах Загогино и Лебещины. На рис. 4 представлены коэффициенты концентрации (концентрация элемента нормирована на его концентрацию в исходном шунгите) для ряда токсичных и потенциально токсичных микроэлементов с различной степенью миграционной способности, а также Zr, маломобильного элемента в большинстве геохимических обстановок. Для шунгитов Загогино, выдержанных в воде, коэффициенты концентрации большинства элементов ниже единицы, за исключением V, Mo и Zr. Напротив,

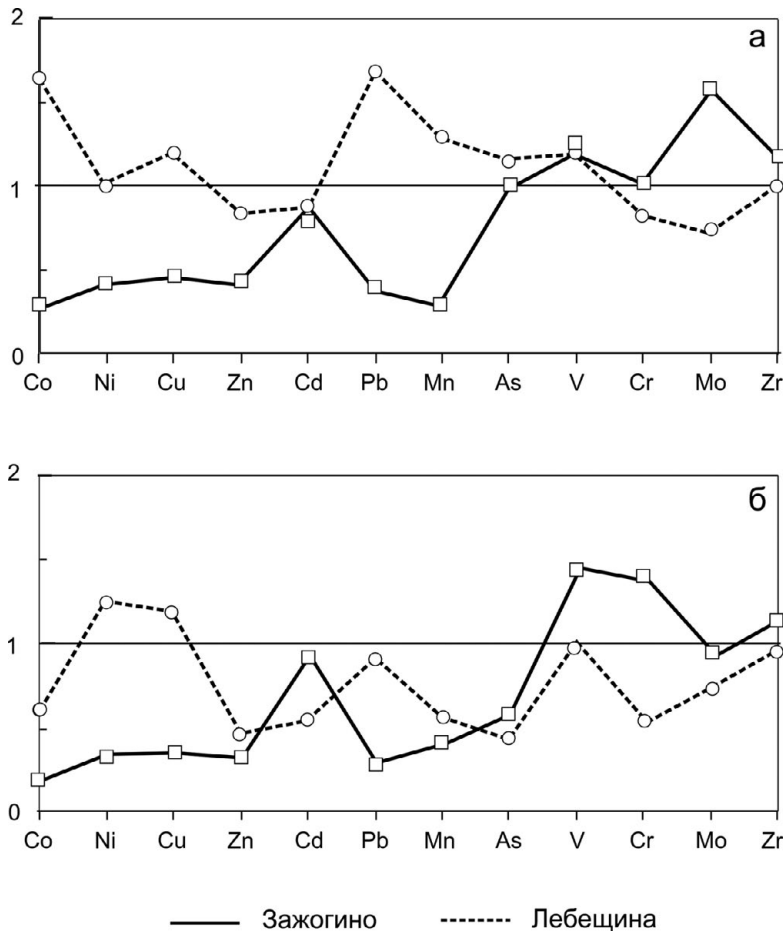


Рис. 4. Коэффициенты концентрации (КК) микроэлементов (концентрация элемента нормирована на его концентрацию в исходном шунгите) для шунгитов Зажогоино и Лебещины, выдержанных в воде (а) и в растворе кислот (б)

Fig. 4. Concentration coefficients KK (the element content is normalized to the content in the initial shungite) for shungites leached in water (a) and acid solution (b) from Zazhogino and Lebeschina

для шунгитов Лебещины, выдержанных в воде, коэффициенты концентрации большинства элементов выше или близки к единице, что свидетельствует о менее интенсивных процессах выщелачивания по сравнению с шунгитами Зажогоино.

Для шунгитов как Зажогоино, так и Лебещины, выдержанных в растворе кислот, наблюдается снижение коэффициентов концентрации большинства элементов, что соответствует их более интенсивному выщелачиванию в кислой среде. Исключение составляют маломобильные в кислой среде элементы V, Cr и Mo, а также Zr, накопление которых наблюдается в продуктах преобразования шунгитов в растворе кислот. В табл. 3 представлены данные по содержанию редкоземельных элементов в исходных и после обработки в воде и растворе кислот шунгитах Зажогоино и Лебещины. Исходные шунгиты характеризуются различ-

ным суммарным содержанием РЗЭ $\Sigma\text{REE} = 222$ и 143 мкг/г для Зажогоино и Лебещины соответственно, с преобладанием легких РЗЭ ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 4,2-4,4$). В процессе выщелачивания шунгитов в воде и растворе кислот наблюдается снижение суммарного содержания РЗЭ (табл. 3), которое сопровождается уменьшением доли легких РЗЭ. Шунгиты Зажогоино характеризуются более низким значением $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 1,6$ по сравнению с шунгитами Лебещины $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 2,6$. Это означает, что перераспределение РЗЭ в растворе кислот происходит более интенсивно для шунгитов Зажогоино.

Исходные шунгиты Зажогоино и Лебещины характеризуются незначительной отрицательной аномалией $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,67$ и 0,94 соответственно. Обработка в воде и растворе кислот не приводит к заметным изменениям величины Ce/Ce^* в изучаемых пробах. Исход-

Таблица 3. Микроэлементный состав (мкг/г) исходных и выдержанных в воде и в растворе кислот шунгитов Захогино и Лебещины

Table 3. Trace and REE content (ppm) of initial shungites and shungites leached in water and acid solution from Zazhogino and Lebeshchina

Элементы Elements	Захогино Zazhogino			Лебещина Lebeshchina		
	Исходный Initial	Вода Water	Раствор кислот Acid solution	Исходный Initial	Вода Water	Раствор кислот Acid solution
V	701,00	863,00	1019,00	529,00	631,00	521,00
Cr	166,00	156,00	231,00	205,00	170,15	110,00
Mn	478,00	144,00	201,00	602,00	782,08	335,00
Co	10,00	2,94	1,28	12,93	21,25	7,90
Ni	262,00	112,00	89,00	126,37	127,70	241,00
Cu	153,00	72,50	54,00	37,10	44,45	44,15
Zn	35,00	15,00	12,00	44,16	37,02	20,80
Mo	24,00	38,00	23,00	20,62	15,35	15,29
As	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Zr	166,00	298,00	240,00	227,00	185,00	247,00
Cd	0,33	1,83	2,48	1,91	1,68	1,06
Pb	46,00	18,60	13,76	3,86	6,51	3,51
La	39,53	38,7	16,5	28,02	27,06	14,23
Ce	70,5	70,05	20,93	54,47	34,73	24,7
Pr	16,4	11,35	4,47	7,04	4,59	3,54
Nd	43,9	46,96	16,16	20,27	17,72	15,3
Sm	6,7	10,26	3,57	5,4	4,76	3,69
Eu	2,2	1,53	0,6	1,25	0,92	0,91
Gd	8,6	8,88	4,55	4,4	6,38	2,59
Tb	1,6	1,81	1,55	0,66	0,36	0,69
Dy	12,7	13,82	10,73	5,96	4,47	6,94
Ho	3,09	2,27	2,65	1,11	0,91	1,16
Er	7	9,2	8,39	4,32	5,29	5,7
Tm	1,2	1,28	1,44	0,72	0,49	0,67
Yb	7,75	6,12	7,37	7,99	3,75	5,31
Lu	0,91	1,1	1,21	1,26	0,6	0,91
Y	80,6	76,39	72,71	41,37	26,2	33,48
Σ REE	222,08	223,33	100,12	142,87	93,61	100,12
Σ LREE	179,23	178,85	62,23	116,45	70,96	62,23
Σ HREE	42,85	44,48	37,89	26,42	22,65	37,89
Σ LREE/ Σ HREE	4,18	4,02	1,64	4,41	3,13	1,64
Ce/Ce*	0,67	0,81	0,59	0,94	1,01	0,84
Eu/Eu**	0,78	0,51	0,90	0,81	0,43	1,1

Примечание. Ce/Ce* и Eu/Eu* рассчитаны как $Ce/Ce^* = Ce_n / (La_n \times Pr_n)^{1/2}$ и $Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n \times Gd_n)^{1/2}$, значения нормированы по хондриту [McDonough, Sun, 1995].

Note. The parameters were calculated as $Ce/Ce^* = Ce_n / (La_n \times Pr_n)^{1/2}$ and $Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n \times Gd_n)^{1/2}$ (normalized to chondrite [McDonough, Sun, 1995]).

ные шунгиты Захогино и Лебещины характеризуются незначительной отрицательной аномалией $Eu/Eu^* = 0,88$ и $0,78$ соответственно. Для шунгитов Захогино, выдержанных в воде и растворе кислот, происходит заметное снижение значения Eu/Eu^* до $0,49$ и $0,45$ соответственно, тогда как для Лебещины снижение значения Eu/Eu^* наблюдается только у шунгитов, выдержанных в воде ($Eu/Eu^* = 0,42$).

Обсуждение

В природных процессах физико-химического (эрозия, растворение, выщелачивание) и биогенного выветривания происходят изменения химического состава и структурных характеристик УВ и минеральной составляющей углеродсодержащих пород. Изучение изменений УВ шунгитовых пород в процессе выветри-

вания в природных условиях затруднено из-за устойчивости шунгитов к воздействию различных факторов выветривания, обусловленной его глобулярной фуллереноподобной надмолекулярной структурой и низким индексом Н/С [Kovalevski et al., 2001]. Модельные эксперименты позволили нам исследовать процессы выщелачивания в контролируемых условиях в двух экспериментальных системах, моделирующих преобразование шунгитов в воде и в растворе кислот, соответствующем составу растворов, образующихся при контакте ШП с поверхностными водами.

Методом рамановской спектроскопии установлено, что в процессе модельных экспериментов в воде и растворе кислот практически не изменяется внутрислоевая упорядоченность шунгитов Захогино, Лебещины, Подсосонья и Карнаволока, что проявляется в близких значениях параметров R1 и FWHM-D1 (табл. 1). Однако для всех шунгитов, подвергавшихся воздействию в модельных экспериментах, наблюдалось изменение упорядоченности на межслоевом уровне, что проявлялось в уменьшении интенсивности пиков в области рассеяния второго порядка и уменьшении их соотношения по сравнению с исходными шунгитами. Для всех исследованных точек опробования уменьшение межслоевой упорядоченности для шунгитов, выдержанных в растворе кислот, было больше, чем для шунгитов, выдержанных в воде (рис. 2). Таким образом, кислая среда оказывает более интенсивное воздействие на преобразование шунгитов, чем вода, даже при меньшей длительности эксперимента.

Ранее было показано [Chazhengina, Kovalevski, 2017], что изменения в рамановских спектрах шунгитов, подвергавшихся процессам выветривания в природных условиях, в том числе и под действием абиогенных факторов, свидетельствуют об уменьшении их упорядоченности по сравнению с исходными шунгитами. Нарушение упорядоченности у выветренных в природных условиях шунгитов наблюдалось как между слоями, так и внутри графенового слоя. Это проявлялось в исчезновении пиков в области рассеяния второго порядка и в увеличении полуширины пика D1, сопровождающемся уменьшением его интенсивности. Как было показано выше, для шунгитов, подвергавшихся длительному воздействию воды и раствора кислот в модельных экспериментах, было установлено уменьшение упорядоченности, но только на межслоевом уровне и в значительно меньшей степени, чем при абиогенном выветривании в природных

условиях. Это можно объяснить несопоставимо большей длительностью природных процессов выветривания, а также воздействием комплекса факторов, включающего в себя не только химическое, но и физическое воздействие. Кроме того, оценивая абиогенное выветривание в природных условиях, не представляется возможным полностью исключить влияние биогенного выветривания.

Интерпретация уменьшения упорядоченности шунгитов в процессе выветривания основана на процессах выщелачивания примесных атомов или атомных кластеров из внутри- и межслоевого пространства [Chazhengina, Kovalevski, 2017]. Известно, что УВ шунгитовых пород содержит примесные атомы или атомные кластеры [Kovalevski, Moshnikov, 2016], которые могут быть представлены металлами. Их выщелачивание может происходить и из графенового слоя, и из межслоевого пространства, как в случае шунгитов, подвергавшихся выветриванию в природных условиях. Для шунгитов, преобразованных в условиях модельных экспериментов, выщелачивание, вероятно, происходит преимущественно из межслоевого пространства, о чем свидетельствует уменьшение упорядоченности между слоями.

Для исследования изменения состава шунгитов в процессе модельных экспериментов методом лазерной абляции были изучены шунгиты Захогино и Лебещины, которые отличаются по степени упорядоченности. Выщелачивание микроэлементов в воде наиболее интенсивно происходит для менее упорядоченных шунгитов Захогино, чем Лебещины (рис. 4). Кроме того, более интенсивное перераспределение РЗЭ, которое проявляется в более интенсивном выщелачивании легких РЗЭ (табл. 3) и появлении выраженной отрицательной европиевой аномалии, также наблюдается у шунгитов Захогино. Таким образом, анализ изменения состава шунгитов в процессе выщелачивания в воде и растворе кислот показал, что более упорядоченные шунгиты Лебещины более устойчивы к воздействию воды и раствора кислот. Относительно высокая устойчивость шунгитов Лебещины к воздействию химических факторов подтверждается также и тем, что у них не наблюдалось значимых изменений свойств поверхности в процессе модельных экспериментов, тогда как у шунгитов Захогино, выдержанных в воде и растворе кислот, отмечалось уменьшение шероховатости поверхности по сравнению с исходными образцами. Дополнительным аргументом является тот факт, что выщелачивание микроэлементов в воде наиболее интенсивно происходит у шунгитов

Загоино, чем Лебещины (рис. 4). Кроме того, перераспределение РЗЭ в продуктах преобразования в растворе кислот, которое проявляется в более интенсивном выщелачивании легких РЗЭ (табл. 3) и появлении отрицательной европиевой аномалии, наиболее выражено у шунгитов Загоино.

Особенности изменения микроэлементного состава шунгитов, подвергавшихся преобразованиям в модельных экспериментах, соответствуют процессам выщелачивания в кислых и окислительных условиях. Об этом свидетельствует интенсивное выщелачивание большинства подвижных в кислой среде элементов (Co, Ni, Zn, Cu) и накопление малоподвижных в этих условиях V и Mo (рис. 4). Кроме того, продукты преобразования шунгитов в воде и растворе кислот характеризуются более низким содержанием РЗЭ по сравнению с исходными шунгитами. Одним из маркеров выветривания является распределение редкоземельных элементов. Спектры распределения РЗЭ в углеродистом веществе изученных ШП сходны со спектрами распределения РЗЭ в шунгитовых породах в целом [Ромашкин и др., 2011] и характеризуются преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми и незначительной отрицательной Eu-аномалией. Однако соотношение легких и тяжелых РЗЭ выше в шунгитовых породах ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 6-9$), чем в УВ ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 4,2-4,4$). Типичный тренд выветривания предполагает обогащение легкими РЗЭ вследствие их меньшей мобильности по сравнению с тяжелыми РЗЭ в процессах выветривания. В ходе модельных экспериментов наблюдалась обратная тенденция, которая проявилась в увеличении доли тяжелых РЗЭ (табл. 3) в продуктах преобразования шунгитов в воде и растворе кислот, что, вероятно, связано с адсорбцией тяжелых РЗЭ на поверхности шунгитов. Соотношения Ce/Ce^* и Eu/Eu^* являются индикаторами окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий выветривания. В окислительных условиях Ce^{+3} окисляется до маломобильного Ce^{+4} , который может накапливаться в продуктах выветривания [Braun et al., 1990; Murakami et al., 2001]. Для шунгитов, преобразованных в модельных экспериментах, не наблюдалось формирования положительной Ce-аномалии (табл. 3), что, вероятно, связано с затрудненностью процессов окисления в кислых условиях. Появление отрицательной Eu-аномалии является характерным признаком выветривания [Sheldon, Tabor, 2009; Migaszewski, Gałuszka, 2015]. Наиболее выраженная Eu-аномалия установлена для шунгитов Загоино, модифицированных

в модельных экспериментах в воде и растворе кислот, что свидетельствует о выщелачивании в кислых окислительных обстановках.

Выводы

В экспериментах по моделированию природных процессов физико-химического выветривания, а именно процессов выщелачивания, были выявлены изменения структурных характеристик, состава и свойств поверхности УВ шунгитовых пород. Установлено уменьшение степени межслоевой упорядоченности, а также уменьшение шероховатости поверхности шунгитов, выдержанных в воде и растворе кислот, по сравнению с исходными шунгитами. Однако изменения характеристик шунгита в модельных экспериментах проявляются в меньшей степени, чем у шунгитов, подвергавшихся абиогенному выветриванию в природных условиях. Изменения микроэлементного состава и перераспределение РЗЭ шунгитов соответствуют процессам выщелачивания в кислых окислительных условиях. В модельных экспериментах раствор кислот оказывает более интенсивное воздействие на преобразование шунгитов, чем вода, даже при меньшей длительности воздействия. Выщелачивание из шунгитов подвижных в кислой среде микроэлементов, в том числе и токсичных, свидетельствует, что потенциально токсичные элементы присутствуют в качестве примеси не только в сульфидах и других минеральных компонентах шунгитовых пород, но и непосредственно в углеродистом веществе. Шунгиты с более высокой степенью упорядоченности характеризуются большей устойчивостью в процессе выщелачивания.

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт геологии КарНЦ РАН) и при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-45-100632.

Литература

- Бородулина Г. С., Мазухина С. И. Подземные воды Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. С. 47–54.
- ГОСТ Р ИСО 4287–2014. Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры поверхности. М.: Стандартинформ, 2015. 18 с.
- Добровольский В. В. Основы биогеохимии. М.: Академия, 2003. 400 с.

Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.

Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Ред. М. М. Филиппов, А. И. Голубев. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1994. 207 с.

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.

Рожкова В. С., Чаженгина С. Ю. Влияние окисления сульфидов шунгитовых пород на содержание тяжелых металлов в почве и карьерных водах // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы: материалы конф. (Воронеж, 20–22 нояб. 2013 г.). Воронеж, 2013. С. 258–261.

Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В., Голубев А. И. Геохимия РЗЭ углеродсодержащих пород Онежской структуры // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 17. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. С. 74–85.

Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Рыбникова З. П., Михайлова А. И., Парамонов А. С., Утицына В. Л., Эхова М. В., Колодей В. С. 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

Федорец Н. Г., Морозова Р. М., Бахмет О. Н., Ткаченко Ю. Н. Почвы и почвенный покров Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. С. 20–34.

Чаженгина С. Ю., Рожкова В. С. РЗЭ в почве и карьерных водах, приуроченных к месторождениям шунгитовых пород // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы: материалы конф. (Петрозаводск, 30 сент. – 2 окт. 2015 г.). Воронеж, 2015. С. 279–282.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 271 с.

Berlendis S., Beyssac O., Derenne S., Benzerara K., Anquetil C., Guillaumet M., Estève I., Capelle B. Comparative mineralogy, organic geochemistry and microbial diversity of the Autun black shale and Graissessac coal (France) // Int. J. Coal Geology. 2014. Vol. 132. P. 147–157. doi: 10.1016/j.coal.2014.07.005

Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J.-N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // J. Metamorph. Geol. 2002. Vol. 20, no. 9. P. 859–871. doi: 10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x

Braun J.-J., Pagel M., Muller J.-J., Bilong P., Michard A., Guillet B. Cerium anomaly in lateritic profiles // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. Vol. 54, no. 3. P. 781–795. doi: 10.1016/0016-7037(90)90373-S

Chazhengina S. Yu., Kovalevski V. V. Raman spectroscopy of weathered shungites // J. Raman Spectr. 2017. Vol. 48, no. 11. P. 1590–1596. doi: 10.1002/jrs.5188

Dalai T. K., Singh S. K., Trivedi J. R., Krishnaswami S. Dissolved rhenium in the Yamuna River System and the Ganga in the Himalaya: Role of black shale weathering on the budgets of Re, Os, and U in rivers and CO₂ in the atmosphere // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. Vol. 66, no. 1. P. 29–43. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00747-5

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev., B. 2000. Vol. 61, no. 20. P. 14095–14107. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095

Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study // Carbon. 2001. Vol. 39, no. 2. P. 243–256. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00120-2

Kovalevski V. V., Moshnikov I. A. TEM study of structure of graphene layers in shungite carbon // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. Vol. 7, no. 1. P. 210–213. doi: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-210-213

Kouketsu Y., Mizukami T., Mori H., Endo S., Aoya M., Hara H., Nakamura D., Wallis S. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width // Island Arc. 2014. Vol. 23, no. 1. P. 33–50. doi: 10.1111/iar.12057

Littke R., Klussmann U., Krooss B., Leythaeuser D. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. Vol. 55, no. 6. P. 3369–3378. doi: 10.1016/0016-7037(91)90494-P

McDonough W. F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. Vol. 120, no. 3–4. P. 223–253. doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4

Migaszewski Z. M., Gałuszka A. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 45, no. 5. P. 429–471. doi: 10.1080/10643389.2013.866622

Murakami T., Utsunomiya S., Imazu Y., Prasad N. Direct evidence of late Archean to early Proterozoic anoxic atmosphere from a product of 2.5 Ga old weathering // Earth and Planetary Science Letters. 2001. Vol. 184, no. 2. P. 523–528. doi: 10.1016/S0012-821X(00)00344-7

Petsch S. T. Weathering of Organic Carbon / Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 217–238. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.01013-5

Peucker-Ehrenbrink B., Hannigan R. E. Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements // Geology. 2000. Vol. 28, no. 5. P. 475–478. doi: 10.1130/0091-7613(2000)28%3C475:EOBSWO%3E2.0.CO;2

Sheldon N. D., Tabor N. J. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols // Earth-Sci. Rev. 2009. Vol. 95, no. 1–2. P. 1–52. doi: 10.1016/j.earscirev.2009.03.004

Tuttle M. L. W., Breit G. N. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky, USA: I. Weathering zones defined by mineralogy and major-element composition // Appl. Geochem. 2009. Vol. 24, no. 8. P. 1549–1564. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.04.021

Wildman R. A., Berner R. A., Petsch S. T. The weathering of sedimentary organic matter as a con-

trol on atmospheric O₂: I. Analysis of a black shale // Am. J. Sci. 2004. Vol. 304, no. 3. P. 234–249. doi: 10.2475/ajs.304.3.234

Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicabil-

ity of Raman microprobe spectroscopy // Am. Mineral. 1993. Vol. 78, no. 5–6. P. 533–557.

Поступила в редакцию 30.03.2018

References

Borodulina G. S., Mazukhina S. I. Podzemnye vody Zaonezh'ya [Groundwaters of Zaonezhye]. *Ekol. problemy osvoeniya mestorozhdeniya Srednyaya Padma* [Ecol. problems of the Srednyaya Padma deposit development]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2005. P. 47–54.

Chazhengina S. Yu., Rozhkova V. S. RZE v pochve i kar'ernykh vodakh, priurochennykh k mestorozhdeniyam shungitovykh porod [REE in the soil waters of a career dedicated to the fields of shungite]. *Ekologicheskaya geologiya: teoriya, praktika i regional'nye problemy: materialy konf. (Petrozavodsk, 30 sent. – 2 okt. 2015 g.)* [Ecological geology: theory, practice and regional problems: proceed. (Petrozavodsk, Sept. 30 – Oct. 2, 2015)]. Voronezh, 2015. P. 279–282.

Fedorets N. G., Morozova R. M., Bakhmet O. N., Tkachenko Yu. N. Pochvy i pochvennyi pokrov Zaonezh'ya [Soils and soil cover of Zaonezhye]. *Ekol. problemy osvoeniya mestorozhdeniya Srednyaya Padma* [Ecol. problems of the Srednyaya Padma deposit development]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2005. P. 20–34.

GOST R ISO 4287–2014. *Geometricheskie kharakteristiki izdelii (GPS). Struktura poverkhnosti. Profil'nyi metod. Terminy, opredeleniya i parametry struktury poverkhnosti* [Geometrical product specifications (GPS). Surface structure. The profile method. Terms, definitions and parameters of surface structure]. Moscow: Standartinform, 2015. 18 p.

Dobrovol'skii V. V. Osnovy biogeokhimii [Bases of biogeochemistry]. Moscow: Akademiya, 2003. 400 p.

Onezhskaya paleoproterozoiskaya struktura (geologiya, tektonika, glubinnoe stroenie i minerageniya) [Onega Paleoproterozoic area (geology, tectonics, deep crustal structure and minerageny)]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2011. 431 p.

Organicheskoe veshchestvo shungitonosnykh porod Karelii (genezis, evolyutsiya, metody izucheniya) [Organic matter of shungite rocks of Karelia (Genesis, evolution, methods of study)]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 1994. 207 p.

Romashkin A. E., Ryhanchik D. V., Golubev A. I. Geokhimiya RZE ugleerodsoderzhashchikh porod Onezhskoi struktury [REE Geochemistry of carbonaceous rocks in the Onega structure]. *Geol. i poleznye iskopayemye Karelii* [Geol. and useful minerals of Karelia]. Iss. 17. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2011. P. 74–85.

Rozhkova V. S., Chazhengina S. Yu. Vliyaniye okisleniya sul'fidov shungitovykh porod na sodержание tyazhelykh metallov v pochve i kar'ernykh vodakh [Influence of oxidation of shungite rocks sulfides on heavy metals content in soil and quarry waters]. *Ekologicheskaya geologiya: teoriya, praktika i regional'nye problemy: materialy konf. (Voronezh, 20–22 noyab. 2013 g.)* [Ecological geology: theory, practice and regional problems: proceed. (Voronezh, Nov. 20–22, 2013)]. Voronezh, 2013. P. 258–261.

Rozhkova V. S., Kovalevskii V. V., Kochneva I. V., Lovzovik P. A. O vozmozhnosti ispol'zovaniya shungitovykh porod Karelii v vodopodgotovke [Applicability of shungite rocks of Karelia in the water conditioning]. *Gornyi zhurn.* [Mining J.]. 2012. No. 5. P. 64–67.

Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., Svetova E. N., Rybnikova Z. P., Mikhailova A. I., Paramonov A. S., Utitsyna V. L., Ekhova M. V., Kolodei V. S. Pretsizionnyi (ICP-MS, LA-ICP-MS) analiz sostava gornyx 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 the Early Precambrian mafic complexes]. *Trudy KarNTs RAN* [Trans. KarRC RAS]. 2015. No. 7. P. 54–73. doi: 10.17076/geo140

Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Geokhimiya chernykh slantsev [Geochemistry of black shale]. Leningrad: Nauka, 1988. 271 p.

Berlendis S., Beyssac O., Derenne S., Benzerara K., Anquetil C., Guillaumet M., Estève I., Capelle B. Comparative mineralogy, organic geochemistry and microbial diversity of the Autun black shale and Graissessac coal (France). *Int. J. Coal Geol.* 2014. Vol. 132. P. 147–157. doi: 10.1016/j.coal.2014.07.005

Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J.-N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorph. Geol.* 2002. Vol. 20, no. 9. P. 859–871. doi: 10.1046/j.1525–1314.2002.00408.x

Braun J.-J., Pagel M., Muller J.-J., Bilong P., Michard A., Guillet B. Cerium anomaly in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. Vol. 54, no. 3. P. 781–795. doi: 10.1016/0016-7037(90)90373-S

Chazhengina S. Y., Kovalevskii V. V. Raman spectroscopy of weathered shungites. *J. Raman Spectrosc.* 2017. Vol. 48, no. 11. P. 1590–1596. doi: 10.1002/jrs.5188

Dalai T. K., Singh S. K., Trivedi J. R., Krishnaswami S. Dissolved rhenium in the Yamuna River System and the Ganga in the Himalaya: Role of black shale weathering on the budgets of Re, Os, and U in rivers and CO₂ in the atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. Vol. 66, no. 1. P. 29–43. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00747-5

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, no. 20. P. 14095–14107. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095

Kovalevskii V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study. *Carbon.* 2001. Vol. 39, no. 2. P. 243–256. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00120-2

Kovalevskii V. V., Moshnikov I. A. TEM study of structure of graphene layers in shungite carbon. *Nanosys-*

tems: *Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016. Vol. 7, no. 1. P. 210–213. doi: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-210-213

Kouketsu Y., Mizukami T., Mori H., Endo S., Aoya M., Hara H., Nakamura D., Wallis S. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc*. 2014. Vol. 23, no. 1. P. 33–50. doi: 10.1111/iar.12057.

Littke R., Klusmann U., Krooss B., Leythaeuser D. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. Vol. 55, no. 6. P. 3369–3378. doi: 10.1016/0016-7037(91)90494-P

McDonough W. F., Sun S.-S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 1995. Vol. 120, no. 3–4. P. 223–253. doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4

Migaszewski Z. M., Gałuszka A. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 45, no. 5. P. 429–471. doi: 10.1080/10643389.2013.866622

Murakami T., Utsunomiya S., Imazu Y., Prasad N. Direct evidence of late Archean to early Proterozoic anoxic atmosphere from a product of 2.5 Ga old weathering. *Earth and Planetary Science Letters*. 2001. Vol. 184, no. 2. P. 523–528. doi: 10.1016/S0012-821X(00)00344-7

Petsch S. T. *Weathering of Organic Carbon. Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 217–238. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.01013-5

Peucker-Ehrenbrink B., Hannigan R. E. Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements. *Geology*. 2000. Vol. 28, no. 5. P. 475–478. doi: 10.1130/0091-7613(2000)28%3C475:EOBSWO%3E2.0.CO;2

Sheldon N. D., Tabor N. J. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Sci. Rev.* 2009. Vol. 95, no. 1–2. P. 1–52. doi: 10.1016/j.earscirev.2009.03.004

Tuttle M. L. W., Breit G. N. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky, USA: I. Weathering zones defined by mineralogy and major-element composition. *Appl. Geochem.* 2009. Vol. 24, no. 8. P. 1549–1564. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.04.021

Wildman R. A., Berner R. A., Petsch S. T. The weathering of sedimentary organic matter as a control on atmospheric O₂: I. Analysis of a black shale. *Am. J. Sci.* 2004. Vol. 304, no. 3. P. 234–249. doi: 10.2475/ajs.304.3.234

Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: application of Raman microprobe spectroscopy. *Am. Mineral.* 1993. Vol. 78, no. 5–6. P. 533–557.

Received March 30, 2018

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Чаженгина Светлана Юрьевна

старший научный сотрудник лаб. геохимии, четвертичной геологии и геоэкологии, к. г.-м. н.
Институт геологии КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: chazhengina@mail.ru
тел.: +79116601533

Рожкова Виктория Сергеевна

младший научный сотрудник лаб. геологии и технологии шунгитов отдела минерального сырья
Институт геологии КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: vrozhk@krc.karelia.ru
тел.: +79114071194

Кочнева Ирина Владимировна

ведущий инженер лаб. геологии и технологии шунгитов отдела минерального сырья
Институт геологии КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: kochneva@krc.karelia.ru
тел.: +79114084938

CONTRIBUTORS:

Chazhengina, Svetlana

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: chazhengina@mail.ru
tel.: +79116601533

Rozhkova, Viktoriya

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: vrozhk@krc.karelia.ru
tel.: +79114071194

Kochneva, Irina

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: kochneva@krc.karelia.ru
tel.: +79114084938