

УДК 550.461

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ (шунгитовых) ПОРОД ВОДАМИ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА: МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССА

В.И. Малов¹, В.Д. Страховенко¹, Д.А. Субетто², Е.А. Овдина¹, М.С. Потахин³,
Н.А. Белкина³, Г.И. Малов¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, Россия

³Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,
185000, Петрозаводск, просп. Александра Невского, 50, Россия

Углеродсодержащие (шунгитовые) породы содержат высокие концентрации микроэлементов, которые могут попадать в окружающую среду в результате выветривания. Шунгитовые породы представляют собой группу докембрийских углеродсодержащих пород Карелии вулканогенного и осадочного генезиса. В данной работе приводятся результаты изучения минерального и геохимического составов шунгитовых пород в районах их выхода на береговой линии Онежского озера. Взаимодействие вод Онежского озера с шунгитовыми породами привело: 1) к выносу большинства элементов за исключением К, Мп, Ва, Mg, для которых характерно увеличение концентраций в породах; 2) формированию ассоциаций вторичных минералов, таких как гематит, ярозит, гетит, халькозин, англезит, брукит, гидроксиды Мп. На основании полученных результатов предложена модель преобразования высокоуглеродистых (шунгитовых) пород водами Онежского озера.

Шунгитовые породы, минералогия, геохимия, Fe-Mn конкреции, Онежское озеро

ALTERATIONS OF HIGH-CARBON (*shungite*) ROCKS BY THE LAKE ONEGA WATERS: MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF THE PROCESS

V.I. Malov, V.D. Strakhovenko, D.A. Subetto, E.A. Ovdina, M.S. Potakhin, N.A. Belkina, G.I. Malov

Carbonaceous (*shungite*) rocks have high contents of trace elements, which can get to the environment through natural weathering. *Shungite* rocks are a group of Precambrian carbonaceous rocks of volcanic and sedimentary genesis in Karelia. In this work we present results of studying the mineral and geochemical compositions of *shungite* rocks at their outcrops on the shoreline of Lake Onega. The interaction of the Onega waters with *shungite* rocks led to: (1) the removal of most elements, except for K, Mn, Ba, and Mg, whose contents in the rocks increased; (2) the formation of an assemblage of secondary minerals, such as hematite, jarosite, goethite, chalcocite, anglesite, brookite, and Mn hydroxides. Based on the results obtained, we propose a model of the transformation of high-carbon (*shungite*) rocks by the Onega waters.

Shungite rocks, mineralogy, geochemistry, ferromanganese nodules, Lake Onega

ВВЕДЕНИЕ

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду и длительное воздействие их высоких концентраций потенциально опасно для здоровья человека. Особый риск возникает при достижении критических концентраций в компонентах геосфер (почва, вода, донные отложения и т. д.), играющих важную роль в жизнедеятельности живых организмов. Воздействие даже низких концентраций повышает риск возникновения различных видов рака и эндемических заболеваний, например, болезнь Итай-Итай и синдром Минамата [Zhao et al., 2014; Arain et al., 2015; Aoshima, 2016; Núñez et al., 2016].

Геологическое строение территории является одним из ключевых факторов формирования геохимического фона, особенно для слабоурбанизированных регионов. Природное поступление тяжелых металлов составляет значительную долю в регионах с их высоким геохимическим фоном.

Одним из источников тяжелых металлов могут выступать породы, содержащие большое количество органических веществ и сульфидов, что делает их восприимчивыми к химическому выветриванию при воздействии окислительной среды [Nordstrom, 2011]. На данный момент в ряде научных и научно-технологических работ установлено, что в процессе окисления шунгитовых пород на поверхности происходит в первую очередь разрушение сульфидов, которое сопровождается увеличением пористости

© Малов В.И., Страховенко В.Д., Субетто Д.А., Овдина Е.А., Потахин М.С., Белкина Н.А., Малов Г.И., 2024

✉ e-mail: malov@igm.nsu.ru

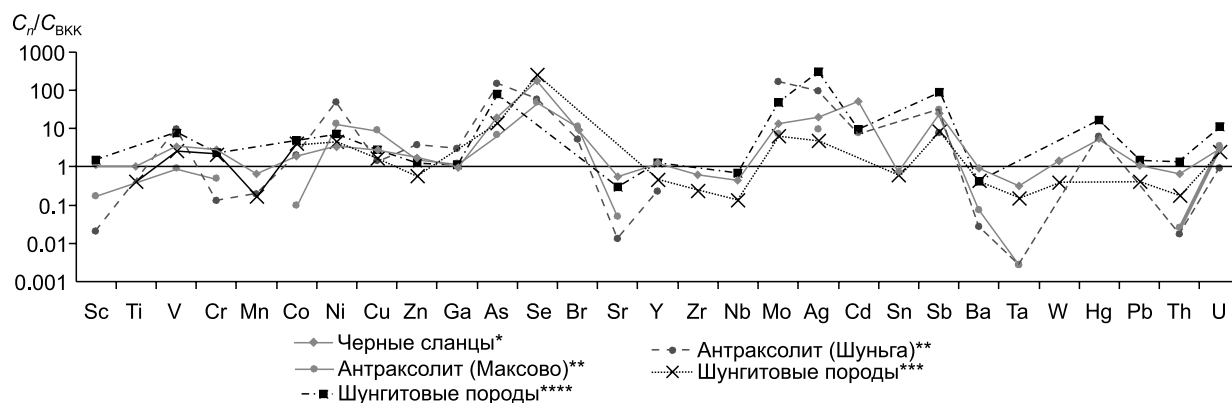


Рис. 1. Распределение микроэлементов в черных сланцах и шунгитовых породах, нормированных к содержанию в верхней континентальной коре (ВКК) [Taylor, McLennan, 1985].

* [Ketris, Yudovich, 2009]; ** [Филиппов, 2013]; *** [Кулешевич и др., 2019]; **** [Melezhik et al., 1999].

породы и образованием серной кислоты [Бородулина, Мазухина, 2005; Рожкова и др., 2012; Berlendis et al., 2014; Petsch, 2014; Чаженина и др., 2019].

Мобилизация микроэлементов в процессе окисления при химическом выветривании делает такие породы значимым источником тяжелых металлов, особенно если изначально породы имеют повышенное их содержание. Породами, имеющими повышенное содержание тяжелых металлов, органических веществ и сульфидов, являются черные сланцы, угли, а также шунгиты [Ketris, Yudovich, 2009].

В соответствии с современными литературными данными, шунгитовые породы представляют собой группу докембрийских углеродсодержащих пород Карелии вулканогенного и осадочного генезиса [Онежская..., 2011; Дейнес и др., 2021].

В настоящее время не существует единообразия в терминологическом определении углеродсодержащих пород докембрийского возраста: «углеродсодержащие породы», «шунгитовые породы», «шунгитовые породы», «шунгиты», «максовиты» и др. [Филиппов, 2002; Калинин, Ковалевский, 2013; Дейнес и др., 2021; и др.] В данной работе используется термин «шунгитовые породы» для описания всех пород онежской свиты, содержащих шунгитовое вещество. Шунгитовое вещество — углеродистое вещество, являющееся продуктом высокой степени карбонизации углеводородов. Изучение молекулярной структуры шунгитового углерода показало, что он представляет собой твердый углерод, компоненты которого могут находиться в состоянии, близком как к графиту, так и к газовой саже и стеклоуглероду, т. е. максимально разупорядоченным разновидностям [Голубев, 2000].

Шунгитовые породы широко распространены в Онежской структуре [Онежская..., 2011]. По ряду признаков установлено, что рассматриваемый шунгитовый комплекс горных пород является уникально сохранившимся окаменелым месторождением нефти. Признаки, подтверждающие это, включают в себя свидетельства нефтяных ловушек и путей миграции углеродистого вещества [Melezhik et al., 2009; Бискэ, 2017].

Шунгитовые породы, как и другие углеродсодержащие горные породы (черные сланцы), характеризуются повышенным содержанием ряда микроэлементов (рис. 1). Согласно литературным данным, шунгитовые породы [Melezhik et al., 1999; Филиппов, 2013; Кулешевич и др., 2019; Кондрашова, Медведев, 2021], как и углистые сланцы [Ketris, Yudovich, 2009], обогащены следующими элементами относительно верхней континентальной коры [Taylor, McLennan, 1985]: V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Mo, Ag, Cd, Sb, U, Hg.

Шунгитовые породы способны выступать в качестве локального источника потенциально опасных веществ [Котельников и др., 2021; Кондрашова, Медведев, 2021]. Процессы выветривания, особенно в прибрежной зоне Онежского озера, могут приводить к мобилизации токсичных элементов посредством разрушения первичных минералов, миграции и накопления их во вторичных минералах. Так, например, в водах Максовского месторождения (карьер) установлено превышение ПДК для Li (7); Be (3); Mg (2); Ti (5); Cr (4.5); Mn (63); Fe (460); Co (4.5); Ni (370); Cu (175); Zn (520); Cd (17.5); Tl (32); Pb (1.5); U (30) — в скобках приведено соотношение концентрация/ПДК [Котельников и др., 2021].

Изучению преобразования шунгитовых пород в результате выветривания природными водами в местах добычи шунгита посвящено значительное количество статей [Пудовкин, Гульмалиева, 1996; Бородулина, Мазухина, 2005; Рожкова и др., 2012; Чаженина и др., 2019; и др.].

Так, например, в экспериментальной работе [Бородулина, Рыжаков, 2008] выявлено, что при взаимодействии шунгита с водой происходит повышение содержания (мкг/л) Fe в воде до 1.1 (при первоначальном содержании его в воде 0.2), Mn до 16 мкг/л (<10), Cu до 1.5 (1.0), Zn до 242 (при отсутствии в воде).

Однако в большей части работ говорится о моделировании процессов выветривания в лабораторных условиях. Наша работа посвящена изучению преобразования шунгитовых пород в природных условиях.

Цель работы — изучение современных процессов разрушения водой шунгитовых пород в районах их выхода на береговой линии Онежского озера.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе экспедиционных работ 2021—2022 гг. в рамках изучения современных процессов разрушения водой шунгитовых пород проведен отбор проб указанных пород, галек и песка на береговой линии Онежского озера: о. Березовец (шунгитовый пляж), м. Карновалок, р-н Кузарандское Онего (в местах коренных выходов шунгитов и гора Андома (галька, коренные выходы отсутствуют) (рис. 2).

Аналитические работы по изучению отобранного фактического материала выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Новосибирск.

Валовые концентрации макроэлементов (K, Na, Ca, Al, Fe, Mn, Mg) и микроэлементов (Sr, Sb, Ba, Be, Cd, Ni, Co, Pb, Cr, Zn и т. д.) в пробах определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии

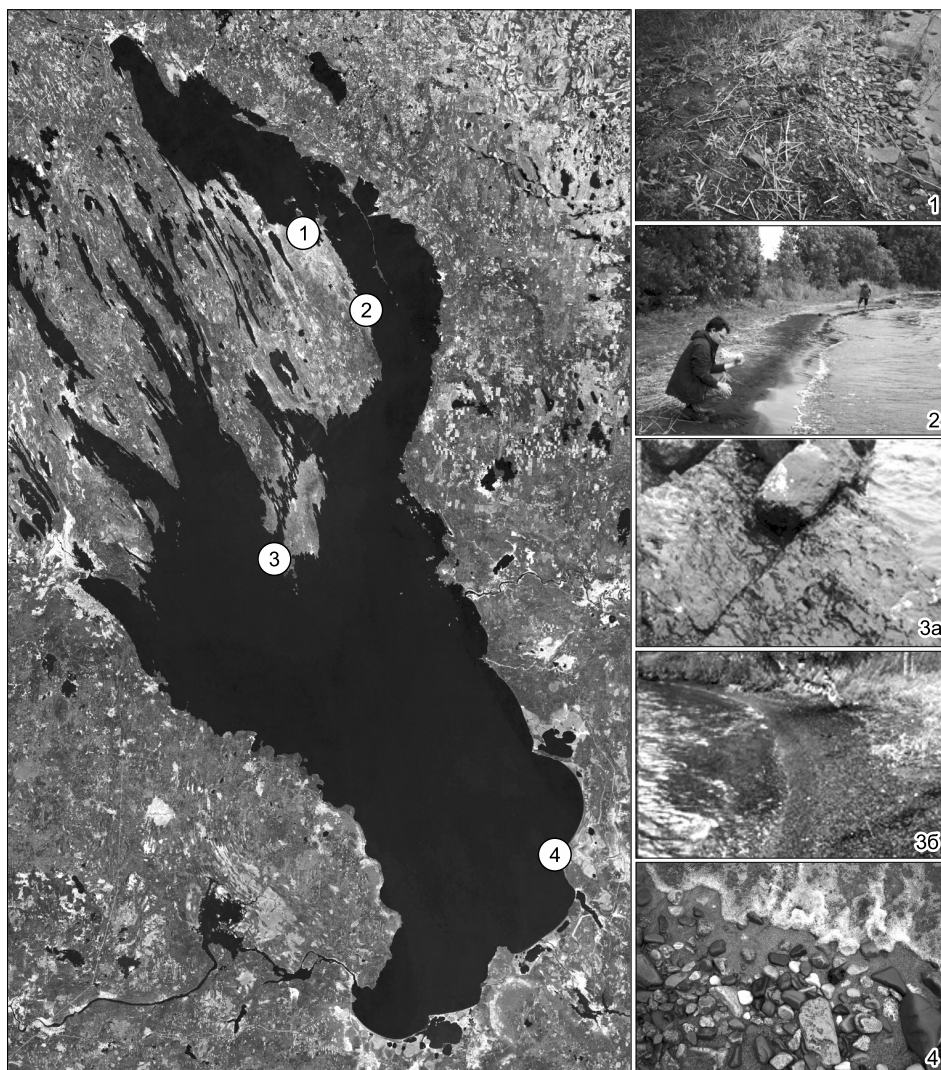


Рис. 2. Карта-схема и фото мест отбора проб шунгитовых пород на береговой линии Онежского озера:

в 2022 г. (1) — м. Карновалок, (2) — р-н Кузарандское Онего и (4) — гора Андома; в 2021 г. (3) — о. Березовец; фото коренных выходов максовитов и шунгитового пляжа (3а; 3б).

на спектрометре Solaar M6 (Thermo Electron, США), снабженном зеемановским и дейтериевым корректором фона. Применялась пламенная (пламя ацетилен—воздух или закись азота—ацетилен) или электротермическая атомизация (выбор был обусловлен концентрациями элемента в пробе). Холостой раствор подготовлен с использованием тех же реактивов и материалов, что и для анализируемых проб. Для проверки точности результатов анализа использовались государственные стандартные образцы (ГСО). Относительное отклонение значения массовой доли элемента в стандарте от аттестованного значения составляло $\pm 0.84 \delta$.

Анализ новообразованных минеральных фаз осуществлялся методом рентгеновской дифрактометрии (XRD), дифрактометр ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария), излучение CuK_α и методом КР-спектроскопии на спектрометре Jobin Yvon LabRAM HR800 (Horiba, Япония), оснащенный стереомикроскопом Olympus BX41 (Olympus, Япония). В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с диодной накачкой и длиной волны 532 нм Torus (Laser Quantum, Великобритания). Спектры собраны со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Калибровка проводилась по эмиссионным линиям неоновой газоразрядной лампы 540.06 и 585.25 нм. Интерпретация полученных спектров выполнена с использованием базы данных RRUFF, обработка спектров (устранение шумов, корректировка базовой линии, идентификация пиков) проводилась с применением программного обеспечения OPUS версии 5.5.

Для исследования морфологии, фазового и химического составов образцов применялся сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 TESCAN (Tescan, Чехия), оснащенный энергетическим спектрометром Oxford (Oxford Instruments, Великобритания) с использованием Si(Li) энергетического детектора Oxford, позволяющий определять элементный состав микровключений и микрочастиц, а также проводить количественный химический анализ. Для проведения количественного химического анализа по эталонам используется программа INCA Energy300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе изучения современных процессов разрушения водой шунгитовых пород в районах их выхода на береговой линии Онежского озера получены следующие результаты. В районе Кузарандское Онего установлено, что окатывание отдельных образцов валунно-галечникового материала, т. е. сглаживание их поверхности по сравнению с исходными шунгитами, сопровождается выщелачиванием и механическим разрушением микрочастиц углерода с сохранением геометрии каркаса, состоящего из мелкодисперстных кристаллических пластинок кварца размерами 1—10 мкм, мельчайших кристалликов ярозита (рис. 3). Процесс сохранения геометрии каркаса шунгитовых пород при их выветривании описан в работе [Мосин, Игнатов, 2013].

По данным рентгенофазового анализа образцов шунгитовых пород с береговой линии Онежского озера, на рентгеновских дифрактограммах выявлено рентгеноаморфное гало в интервале углов $20\text{—}30^\circ 2\theta \text{ CuK}_\alpha$. Согласно материалам статьи [Тарасов и др., 2008], на рентгеновских дифрактограммах неизменного шунгита разных месторождений наблюдается рентгеноаморфное гало в интервале углов $20\text{—}40^\circ 2\theta \text{ CuK}_\alpha$, что указывает на наличие фазы, состоящей почти на 100 % из аморфного углерода. Кроме того, на рентгенограмме присутствуют системы узких рефлексов кристаллических фаз α -кварца, пирита, алюмосиликатов Na и K. Таким образом, наблюдаемое нами гало в интервале углов $20\text{—}30^\circ 2\theta \text{ CuK}_\alpha$ можно объяснить наличием фазы аморфного углерода. Стоит отметить, что на фоне гало также присутствуют системы узких рефлексов кристаллических фаз α -кварца, ярозита, полевых шпатов (с резким доминированием кпш) и слоистых силикатов (серицита, хлорита, иллита) (рис. 4).

Сопоставление концентраций элементов в валунах, гальке, песке шунгитов, отобранных в прибойной береговой линии о. Березовец и концентраций этих же элементов в исходном шунгите, по дан-

ными [Филиппов, 2002; Садовничий, 2017], показало, что коэффициенты концентрации большинства элементов в образцах с пляжа

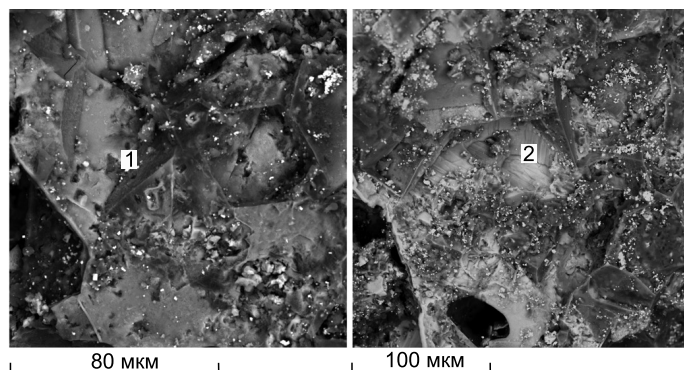
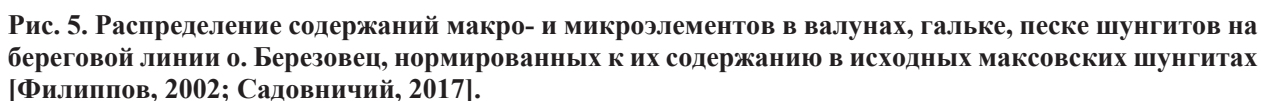


Рис. 3. Фото СЭМ MIRA 3 Tescan (режим BSE) черной сажистой массы из каверны гальки (10 см) шунгита из зоны прибой береговой линии Кузарандское Онего:

1, 2 — образцы сохранения геометрии каркаса, состоящего из тончайших пластинок, сложенных мелкодисперсным кварцем, ярозитом и остатками рентгеноаморфного углеродистого вещества.



Схожие результаты о процессах выщелачивания элементов из шунгитовых пород при взаимодействии с водой отмечаются и в работе [Бородулина и др., 2020]. Авторами вышеуказанной работы пока-



989

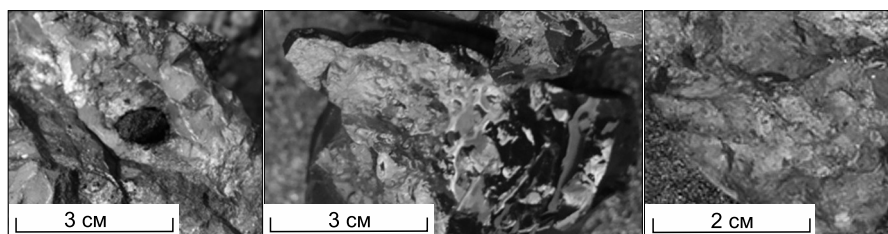


Рис. 6. Фото галек (до 10 см) шунгита из зоны прибоя береговой линии Кузарандское Онега с пустотами, заполненными рыхлым веществом.

зано, что шунгитовые породы (а именно широко представленные в них сульфиды) играют важнейшую роль в формировании состава подземных вод Онежской структуры.

Визуальный осмотр отобранного материала позволил установить, что в валунно-галечниковом материале по трещинам, пустотам и на поверхности в процессе преобразования происходит в первую очередь разрушение пирита (FeS_2), что приводит к увеличению пористости поверхности гальки и валунов шунгитовых пород и образованию в пустотах и трещинах вещества черного, желтого и красного цветов (рис. 6). По данным рентгенофазового анализа вещество сажистого цвета сложено агрегатом графит + кварц + ярозит; вещество красного цвета — агрегатом гематита; вещество желтого цвета — агрегатом ярозита + гетит + гидрогетит.

В результате проведенных исследований на сканирующем электронном микроскопе в валунах, гальке, песке с береговой линии в местах выхода коренных шунгитовых пород установлено, что в валунно-галечниковом материале по трещинам, в пустотах выщелачивания на поверхности происходит замещение слюд и амфибола железистым хлоритом, иллитом, а пирита — гетитом, ярозитом, а других акцессорных минералов (ильменита, титаномагнетита, рутила, титанита, халькопирита, сфалерита, монацита, галенита) — халькозином, гетитом, англезитом, брукитом (рис. 7).

На поверхности гальки шунгитов нами установлены бактериальные пленки, аналогичные тем, что обнаружены на ЖМК из океанов [Лысюк, 2008] (рис. 8). Данный факт позволяет предположить, что формирование новообразованных минералов происходит при воздействии микробиоты.

Активное участие микробиологических процессов в преобразовании минеральных форм шунгитовой гальки (особенно сульфидов) приводит к образованию гематита, а также к появлению многочисленных псевдоморфоз вторичных минералов по акцессорным (гетита по магнетиту, хлорита по мусковиту или амфиболу, брукита по титаниту, халькозина по халькопириту), а в пустотах выщелачивания формируются срастания мелких зерен этих же вторичных минералов (друзочки хлорита, гетита, брукита, отдельные зерна самородного серебра и т. д. (рис. 9).

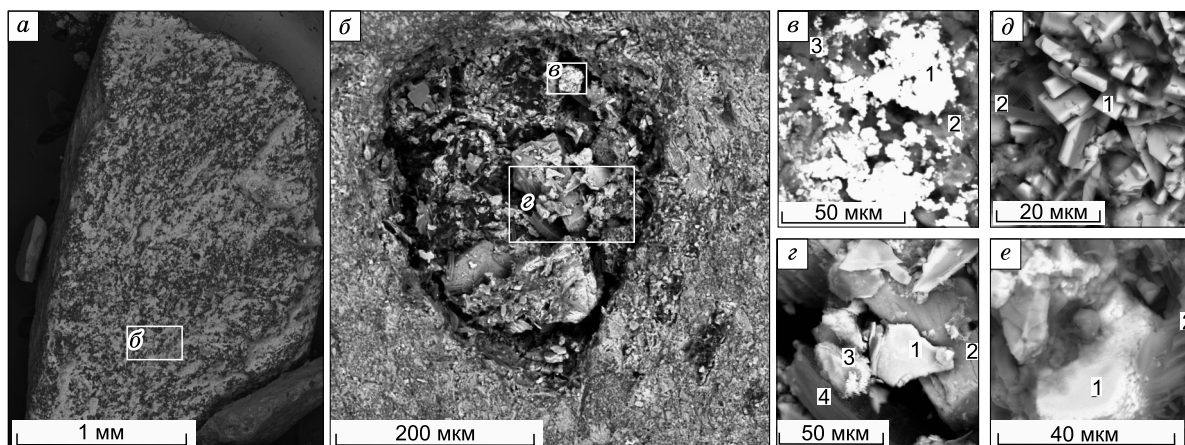


Рис. 7. Фото СЭМ MIRA 3 Tescan (режим BSE) валунно-галечного материала:

гальки (до 10 см) шунгита (а) из зоны прибоя м. Карновалок с кавернами (б), заполненными пористым веществом, представленным срастанием крупных отдельных зерен (с): хлорита (1), кварца, КПШ (2), амфибола (3), серицита, створок диатомей (4) и агрегатов тонкодисперсных зерен англезита (е): кварца (1), хлорита (2), тончайших пластинок иллита (3), КПШ; д — кристаллы брукита (1) в ассоциации со створками диатомей (2) по титаниту; е — гетит (1) по магнетиту в ассоциации со створками диатомей (2).

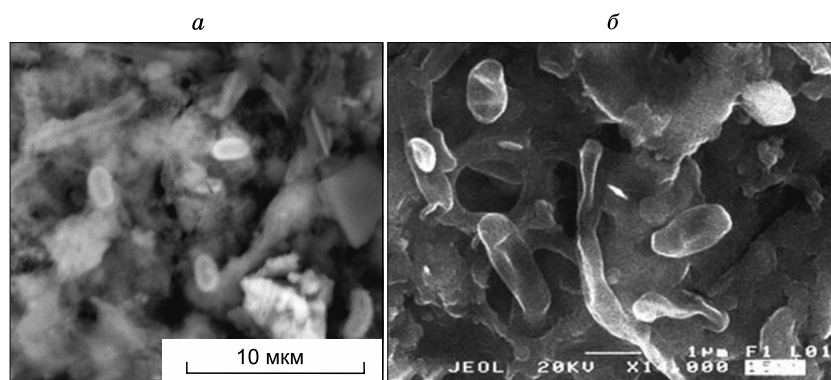


Рис. 8. Фото СЭМ MIRA 3 Tescan (режим BSE) бактериальных пленок на поверхности шунгитовой гальки береговой линии м. Карновалок (а) и (б) на поверхности океанической ЖМК, по [Лысюк, 2008].

Прибрежные отложения о. Березовец представлены валунами, гальками, гравием шунгитовых пород и материалом более мелкого размера. Среди материала размерностью менее 2 мм начинают преобладать округлые частицы черного цвета. Более детальное изучение данных частиц показало, что они представляют собой Mn конкреции. Стоит отметить, что среди валунов, галек, гравия шунгитовых пород минералы марганца не установлены.

Центральная часть конкреции может быть представлена обломками шунгитовых пород, чаще зернами кварца, либо отвечать по составу самой конкреции (рис. 10).

Интересно, что в валунах Mn минералы не встречаются в массе шунгитовых пород и в виде отдельных агрегатов. Небольшое количество марганца в качестве изоморфной примеси выявлено в гетите, который формируется по трещинам, зонам контакта и в пустотах шунгитовых пород при их разрушении в зоне прилива совместно с ярозитом (рис. 11). В составе минералов, составляющих шунгитовые породы, каких-либо примесей Mn не выявлено. Фрагменты шунгитовых пород размерностью меньше

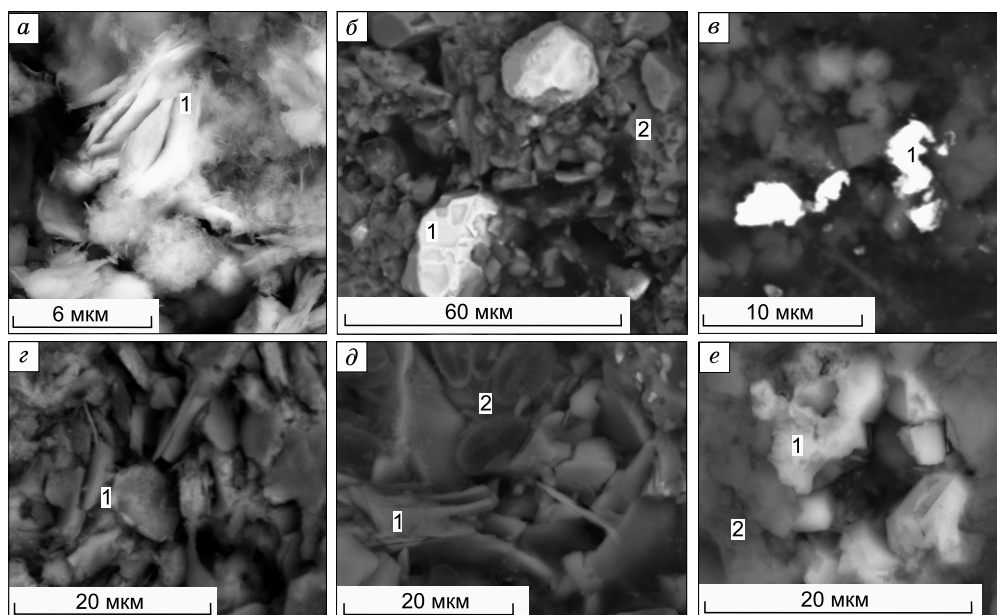


Рис. 9. Фото СЭМ MIRA 3 Tescan (режим BSE) галек (от 1 до 10 см) шунгита из зоны прилива береговой линии Кузарандского Онега с пустотами,

заполненными: а — рентгеноаморфными мелколистопатыми выделениями гематита (1), б — псевдоморфозами гетита по кристаллам магнетита (1) в хлорите (2), в — одиночными зернами самородного серебра (1) в хлорите, е — скелетными кристалликами брукита (1) в ассоциации с хлоритом (2); г — мелкие листоватые кристаллы мусковита (1) во внутренней части гальки шунгита; д — псевдоморфозы хлорита (1) по листоватым кристаллам мусковита с поверхностной части гальки шунгита в ассоциации со створками диатомей (2).

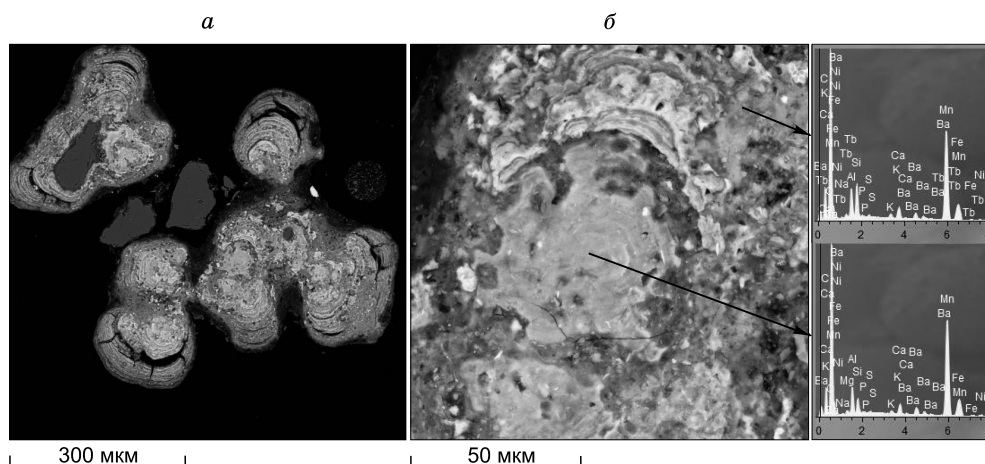


Рис. 10. Фото СЭМ MIRA 3 Tescan (режим BSE) Mn конкреций размером < 2 мм:

a — общий план Mn конкреций (2 мм в диаметре и меньше), имеющих колломорфное зонально-концентрическое строение; *б* — фрагмент марганцевой конкреции, где зональность обусловлена степенью кристалличности Mn фазы.

5 мм полностью разрушаются и не встречаются в песчаной фракции. В формировании железомарганцевых конкреций важную роль играет деятельность микроорганизмов, особенно бактерий [Nealson, 2006].

Сложность диагностики Mn минералов рентгеноструктурными методами связана с морфологией их выделений (тонкодисперсные агрегаты), близостью параметров элементарной ячейки, схожими структурами и т. д. Для установления основной минеральной фазы Mn конкреций был использован метод рамановской спектроскопии.

Получены 10 спектров из центральных и краевых частей Mn конкреций, при этом из каждой отдельной части снимались спектры с разной степенью кристалличности. На рисунке 12 представлена часть полученных спектров.

Все полученные спектры характеризуются одинаковыми слабыми полосами при 492 см^{-1} и широкими полосами при 581 и 645 см^{-1} . Для ряда спектров пики комбинационного рассеяния при волновых числах 581 и 645 см^{-1} сливаются в один пик. Согласно литературным данным, спектральные положения пиков комбинационного рассеяния минералов Mn фазы проявляются в основном при волновых числах

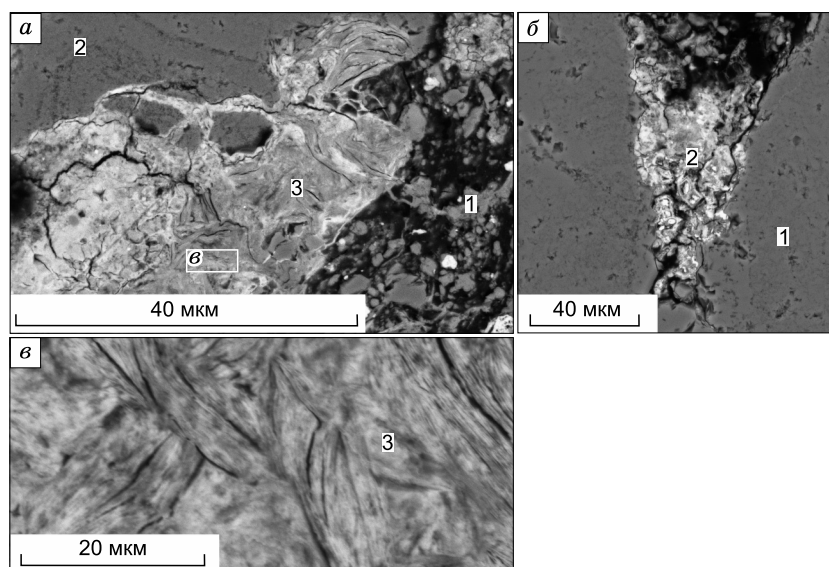


Рис. 11. Фото СЭМ MIRA 3 Tescan (режим BSE) валунов береговой линии о. Березовец:

a — в зоне контакта агрегата шунгитовой породы (1) и зонально-концентрического кремнезема (2) находится фосфат железа (3) с примесью марганца до 1 %, со структурой удлинённых листоватых зерен — врезка (*б*); *б* — трещина в кристаллическом агрегате кварца (1), заполненная агрегатом ярозита и гетита с небольшой примесью марганца (до 1 %) (2).

Рис. 12. Рамановские спектры Mn конкреций:

a — центральная часть; *б* — центральная часть с плохой кристаллическостью; *в* — краевая часть.

ниже 900 см^{-1} [Bernardini et al., 2019]. Положения пиков комбинационного рассеяния полученные нами, соответствует пику для тодорокита $(\text{Na, Ca, K, Ba, Sr})_{1-x}(\text{Mn, Mg, Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3 - 4\text{H}_2\text{O}$ и голландита $(\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}6\text{Mn}^{3+})\text{O}_{16})$. Согласно изучению минеральных фаз данных конкреций на СЭМ, они имеют разную степень кристалличности и содержат всегда Ba (от 2 до 5 %) и Ca (от 0,5 до 2,0 %) (см. рис. 9). Таким образом, можно сделать предположение, что конкреции преимущественно состояются из голландита разной степени кристалличности.

Стоит отметить, что подобные конкреции марганца обнаружены только в прибрежных отложениях о. Березовец.

На участие микроорганизмов в формировании Mn конкреций указывает ряд факторов:

1. Шунгитовые породы при разрушении водой являются источником высоких концентраций углерода, что, по всей видимости, играет благоприятную роль для жизнедеятельности микроорганизмов. В кавернах крупных галек шунгитовых пород формируются оксиды Mn, а минералы Fe (жрозит, гетит, фосфат железа) образуются по пириту, которого много в этих породах (рис. 13, *а*). Наряду с гидроксидами Mn (см. рис. 13, *б*, *в*) в этих кавернах присутствуют скелеты диатомовых водорослей (см. рис. 13, *з*).

2. Находки биоморфных структур в Mn конкрециях (см. рис. 13, *д*, *е*). Поверхность глобул подобна поверхности бактерий, чехол которых выполнен минерализованным гликокаликсом [Школьник и др., 2012]. Это напрямую указывает на участие живых организмов в формировании конкреций. Подоб-

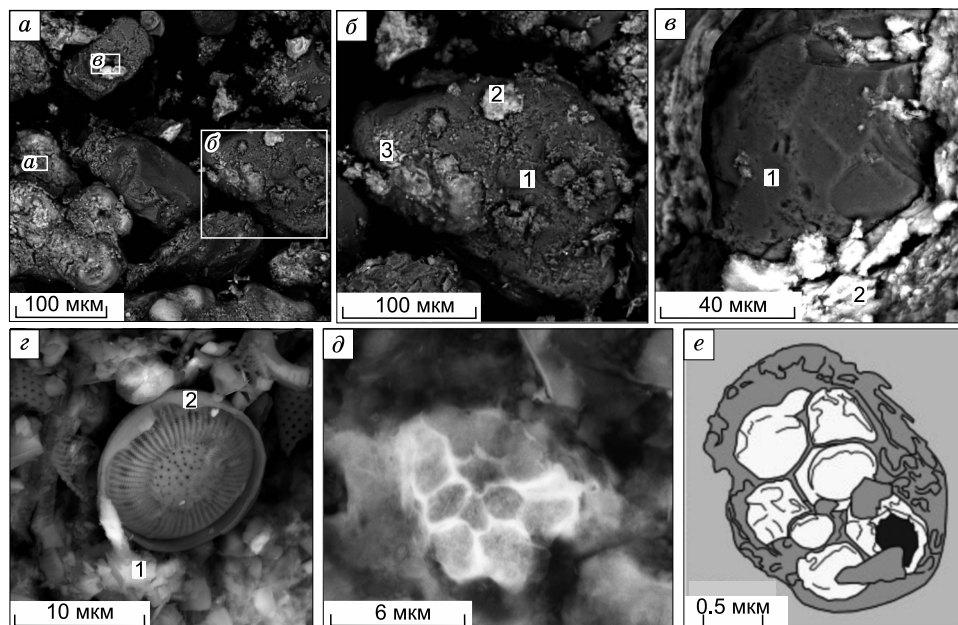
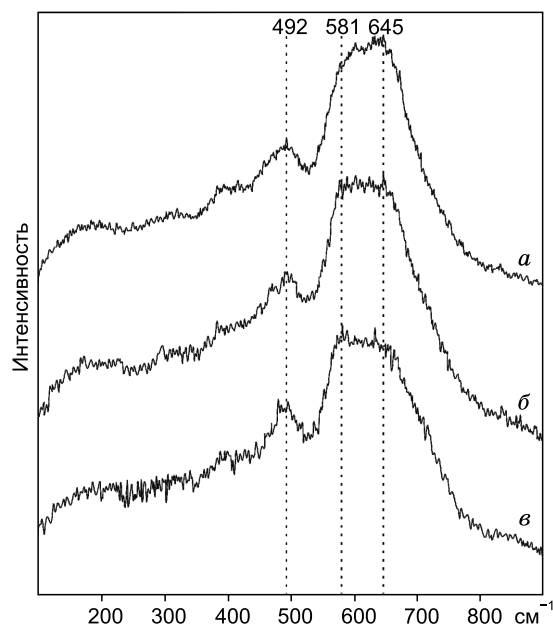


Рис. 13. Фото СЭМ MIRA 3 Tescan (режим BSE) гравия из зоны прибоя о. Березовец (Онежско озеро):

a — общий план гравия: среди обломков встречаются зерна шунгитовой породы, конкреции марганца, зерна кварца; *б* — зерно шунгитовой породы (1) с кавернами растворения, заполненными оксидом марганца (2, 3); *в* — каверна растворения шунгитовой породы, заполненная агрегатом с кристалломорфной микроструктурой кремнезема (1), насыщенного углеродистым веществом в рубашке зерен, состоящих из иллита и оксидов Mn (2); *з* — каверна растворения шунгитовой породы, заполненная оксидами марганца (1) и скелетами диатомовых водорослей (2); *д* — биоморфные структуры в Mn конкрециях; *е* — биоморфные структуры в строматолитах, по [Lozano, Rossi, 2012].

ные структуры описаны в ферромарганцевых строматолитах пещеры Эль Соплао (см. рис. 13, е) [Lozano, Rossi, 2012]. Известно, что марганец входит в состав ферментов, способствующих окислительно-восстановительным процессам биоты и донных отложений. Это обеспечивает функцию биоты — извлечение марганца из воды.

3. Состав Fe-Mn конкреций, а именно абсолютное доминирование марганца над железом. Как было уже отмечено выше, формирование Fe-Mn конкреций может идти при окислении растворенного Mn^{2+} с образованием нерастворимых оксидов. При этом и Fe^{2+} должно подвергаться окислению и выпадать в осадок. Количество железа в воде на порядки больше марганца, но конкреции в зоне прибоя имеют исключительно Mn состав. В публикациях ряда авторов описано, что за счет наибольшей геохимической подвижности, которой обладает марганец относительно других элементов конкреции, формирующиеся на поверхности илы более обогащены Mn, тогда как в погребенных резко преобладает Fe [Moore, 1981; Авдонин и др., 2007; Дубинин, 2008; и др.]. Сохранение восстановительных условий в воде в зоне прибоя обусловлено непосредственным контактом воды и шунгитовых пород, богатых углеродом. Углерод в шунгитах выступает в роли сильного восстановителя, который поглощает кислород из воды. В работе [Калинин, 2008] показано, что в ходе экспериментов установлено, что шунгит поглощает растворенный кислород активнее, чем железо.

Согласно литературным данным, количество Mn и Fe новообразований находится в тесной связи с гидрологическим режимом [Брусницын, 2012; Основы..., 2020; и др.]. Присутствие серы в образцах шунгитовых пород в значительных количествах (в виде пирита) является важным параметром для распределения железа [Кузнецов, 1970]. Активное окисление пирита приводит к образованию растворимых форм железа, образованию сульфата и впоследствии отложению ярозита.

Как показывают работы [Aller, Rude, 1988; Canfield et al., 1993; Schippers, Jorgensen, 2001], Mn может поддерживаться в восстановленной форме в результате реакции с сульфидами во время раннего выветривания. Отсутствие карбонатной щелочности ограничивает образование карбонатов [Burdige, 1993], а Mn^{2+} остается в растворе в виде свободного иона или органического комплекса, который может легко мигрировать [Calvert et al., 1980; McDaniel et al., 1992; Lee et al., 1997; Mucci et al., 2003; Perkins, Mason, 2015].

ВЫВОДЫ

Наблюдаемое обогащение K, Mn, Ba, Mg в процессе выветривания объясняется образованием следующих минералов: обогащение калием происходит за счет формирования значительных количеств ярозита при разрушении пирита в образцах шунгитовых пород любой размерности; магнием обогащены валуны за счет процесса хлоритизации; повышенное содержание марганца отмечается в агрегатах крупной гальки и песка за счет новообразований микроконкреций и корочек оксидов марганца.

Проникновение воды в неоднородные по структуре дунитовые породы по преимущественным путям (крупным трещинам, макропорам, карманам) постепенно сменяется изменением окислительно-восстановительного потенциала, когда вода проникает в более тонкие поры и пустоты. Это обеспечивает вовлечение новых дополнительных порций растворимых соединений железа и образование гематита, т. е. в условиях более восстановительной обстановки осаждение железа начинает происходить уже внутри образцов, а марганец, находясь в растворенном виде, постепенно выносится.

При поступлении все новых порций воды и господстве аэробных условий железо накапливается непосредственно внутри образцов и на поверхности шунгитовых пород в виде гематита, ярозита, гетита, а марганец выносится водами.

Нахождение марганца в воде регулируется количеством растворенного кислорода в воде, а именно условиями водообмена вблизи выходов шунгитонесных пород. Можно выделить принципиально два различных случая: 1) в условиях большой проточности вод, т. е. обогащения придонных вод кислородом (о. Березовец) происходит окисление сконцентрированного в водах марганца уже в зоне прибоя и перевод его в твердое состояние (образование конкреций); 2) в условиях застойного водообмена в зоне контакта образца шунгита с водой (мелководные заливы мысов Карноволок и Кузаранда-Наволоки) большие количества марганца аккумулируются в водной толще и переносятся на большее расстояние, и в этих условиях на пляжах не формируются новообразованные конкреции марганца.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400193-7, при финансовой поддержке Минобрнауки РФ и, частично, при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 18-17-00176-п.

ЛИТЕРАТУРА

Авдонин В.В., Сергеева Н.Е. Текстуры и структуры оксидных руд океана как отражение условий их образования // Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Материалы годичной

сессии МО РМО, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина (1897—2007). М., ИГЕМ РАН, 2007, с. 15—20.

Бискэ Н.С. Биогенные микроструктуры в шунгитовых породах Карелии // Труды КарНЦ РАН, 2017, № 2, с. 96—110, doi: 10.17076/geo318.

Бородулина Г.С., Мазухина С.И. Подземные воды Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2005, с. 47—54.

Бородулина Г.С., Рыжаков А.В. О возможности использования шунгита для очистки водопроводной воды. Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. (Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием). Апатиты, Изд-во КНЦ РАН, 2008, т. 2, 288 с.

Бородулина Г.С., Светов С.А., Токарев И.В., Левичев М.А. Роль высокоуглеродистых (шунгитосодержащих) пород в формировании состава подземных вод онежской структуры // Труды КарНЦ РАН, 2020, № 9, с. 72—87, doi: 10.17076/lim1259.

Брусницын А.И. Геохимическая модель формирования марганцевоносных осадков в черносланцевых толщах Полярного Урала. Приоритетные и инновационные направления литологических исследований // Материалы 9-го Уральского литологического совещания. Екатеринбург, ИГТ УрО РАН, 2012, с. 20—23.

Голубев Е.А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Труды междунар. симп. «Углеродосодержащие формации в геологической истории». Петрозаводск, Изд-во КарНЦ РАН, 2000, с. 106—110.

Дейнес Ю.Е., Ковалевский В.В., Первунина А.В., Ромашкин А.Е., Рычанчик Д.В., Иешко Е.П. Шунгитовые породы Карелии: от геологических исследований к перспективам использования в инновационных технологиях // Труды КарНЦ РАН, 2021, № 7, с. 72—88, doi: 10.17076/them1426.

Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Геохимия и проблемы генезиса железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана // Геохимия, 2008, № 12, с. 1280—1303, doi: 10.1134/S0016702908120021.

Калинин Ю. Экологический потенциал шунгита // Наука в России, 2008, № 6, с. 39—45.

Калинин Ю., Ковалевский В. Шунгитовые породы: горизонты научного поиска // Наука в России, 2013, № 6, с. 66—72.

Кондрашова Н.И., Медведев П.В. Влияние микроэлементного состава углеродсодержащих пород на возможность их использования в водоочистке (на примере шунгитов из Онежской палеопротерозойской структуры Карелии) // Изв. Том. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов, 2021, т. 332, № 9, с. 43—53.

Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Сук Н.И., Котельникова З.А., Мартынов К.В., Белоусова Е.О., Криночкина О.К., Ананьев В.В. Изучение шунгитового вещества и состава поверхностных вод шунгитовых месторождений Заонежья // Шунгитовые породы Карелии: геология, строение, инновационные материалы и технологии «Шунгит-2020–2021» (материалы конференции с международным участием. 29 июня – 1 июля 2021 г., Петрозаводск). Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2021, с. 33—36.

Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., Наука, 1970, 440 с.

Кулешевич Л.В., Филиппов М.М., Гольцин Н.А., Крымский Р.Ш., Лохов К.И. Метасоматиты по шунгитоносным породам Максовского месторождения (Онежская структура, Карелия) // Литология и полезные ископаемые, 2019, № 2, с. 149—164, doi: 10.31857/S0024-497X20192149-164.

Лысюк Г.Н. Биоминеральные наноструктуры оксидов марганца океанических железомарганцевых конкреций // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008, № 11, с. 13—15, doi: 10.1134/S1075701508070179.

Мосин О.В., Игнатов И. Состав и структурные свойства фуллеренсодержащего минерала шунгита // Нано- и микросистемная техника, 2013, т. 1, с. 32—40.

Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Под ред. Л.В. Глушанина, Н.В. Шарова, В.В. Щипцова. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2011, 431 с.

Основы многостадийной фазовой дифференциации в осадочном породообразовании и рудогенезе / Ред. Ю.О. Гаврилов. М., ГЕОС, 2020, 143 с.

Пудовкин В.Г., Гульмалиева Т.Е. Влияние процессов выветривания на строительные свойства шунгитов Максово-Забогинского месторождения // Комплексное и рациональное использование минерального сырья Карелии. Петрозаводск, КФ АН СССР, 1986, с. 133—139.

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.

Садовничий Р.В. Минералого-технологические особенности шунгитовых пород Максовского месторождения (Забогинское рудное поле): Автореф. дис...к.г.-м.н. СПб, 2017, 24 с.

Тарасов В.В., Постников В.А., Дорофеев Г.А., Коньгин Г.Н., Баянкин В.Я., Гильмутдинов Ф.З. Исследование состава минеральных силикатов типа шунгитов и серпентинов // *Химическая физика и мезоскопия*, 2008, т. 10, № 1, с. 32—36.

Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2002, 280 с.

Филиппов М.М. Антраксолиты. СПб, ВНИГРИ, 2013, 296 с

Чаженина С.Ю., Рожкова В.С., Кочнева И.В. Моделирование процессов абиогенного выветривания углеродистого вещества палеопротерозойских шунгитовых пород Онежской структуры (Карелия) // *Труды КарНЦ РАН*, 2019, № 2, с. 67—79, doi: 10.17076/geo827.

Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Батурин Г.Н., Богатырев Б.А., Габер М., Герасименко Л.М., Головин Д.И., Еганов Э.А., Елень С., Лейминь Иен, Коваленкер В.А., Кругляков В.В., Кулешов В.Н., Мачабели Г.А., Мельников М.Е., Новиков В.М., Орлеанский В.К., Пахневич А.В., Служкин А.Д., Хамхадзе Н.И., Шарков А.А., Юбко В.М. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии. М., Эслан, 2012, 472 с.

Aller R.C., Rude P.D. Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52 (3), p. 751—765, doi: 10.1016/0016-7037(88)90335-3.

Aoshima K. Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium—historical review and perspectives // *Soil Sci. Plant Nutr.*, 2016, v. 62 (4), p. 319—326, doi: 10.1080/00380768.2016.1159116.

Arain M.B., Kazi T.G., Baig J.A., Afridi H.I., Sarajuddin, Brehman K., Panhwar H., Arain S.S. Co-exposure of arsenic and cadmium through drinking water and tobacco smoking: risk assessment on kidney dysfunction // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, v. 22, p. 350—357, doi: 10.1007/s11356-014-3339-0.

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, v. 132, p. 147—157, doi: 10.1016/j.coal.2014.07.005.

Bernardini S., Bellatreccia F., Municchia A.C., Della Ventura G., Sodo A. Raman spectra of natural manganese oxides // *J. Raman Spectrosc.*, 2019, v. 50 (6), p. 873—888, doi: 10.1002/jrs.5583.

Burdige D.J. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments // *Earth Sci. Rev.*, 1993, v. 35 (3), p. 249—284, doi: 10.1016/0012-8252(93)90040-E.

Calvert C.S., Buol S.W., Weed S.B. Mineralogical characteristics and transformations of a vertical rock-saprolite-soil sequence in the North Carolina piedmont: I. Profile morphology, chemical composition, and mineralogy // *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, v. 44 (5), p. 1096—1103, doi: 10.2136/sssaj1980.03615995004400050044x.

Canfield D.E., Thamdrup B., Hansen J.W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57 (16), p. 3867—3883, doi: 10.1016/0016-7037(93)90340-3.

Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // *Int. J. Coal Geol.*, 2009, v. 78 (2), p. 135—148, doi: 10.1016/j.coal.2009.01.002.

Lee P.-K., Baillif P., Touray J.-C. Geochemical behaviour and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France // *Environ. Geol.*, 1997, v. 32 (2), p. 142—152, doi: 10.1007/s002540050203.

Lozano R.P., Rossi C. Exceptional preservation of Mn-oxidizing microbes in cave stromatolites (El Solpao, Spain) // *Sediment. Geol.*, 2012, v. 255—256, p. 42—55, doi: 10.1016/j.sedgeo.2012.02.003.

McDaniel P.A., Bathke G.R., Buol S.W., Cassel D.K., Falen A.L. Secondary manganese/iron ratios as pedochemical indicators of field-scale throughflow water movement // *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, v. 56 (4), p. 1211—1217, doi: 10.2136/sssaj1992.03615995005600040034x.

Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M., Larsen O. Karelian shungite—an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth Sci. Rev.*, 1999, v. 47 (1—2), p. 1—40, doi: 10.1016/S0012-8252(99)00027-6.

Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M., Lepland A., Rychanchik D.V., Deines Yu.E., Medvedev P.V., Romashkin A.E., Strauss H. Petroleum surface oil seeps from Palaeoproterozoic petrified giant oilfield // *Terra Nova*, 2009, v. 21, p. 119—126, doi: 10.1111/j.1365-3121.2009.00864.x.

Moore W.S. Iron–manganese banding in Oneida Lake ferromanganese nodules // *Nature*, 1981, v. 292, p. 233—235, doi: 10.1038/292233a0.

Mucci A., Boudreau B., Guignard C. Diagenetic mobility of trace elements in sediments covered by a flash flood deposit: Mn, Fe and As // *Appl. Geochem.*, 2003, v. 18 (7), p. 1011—1026, doi: 10.1016/S0883-2927(02)00207-X.

Nealson K.H. The manganese-oxidizing bacteria // *The Prokaryotes*, v. 5: Proteobacteria: Alpha and Beta Subclasses / Eds. M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.H. Schleifer, E. Stackebrandt. New York, Springer, 2006, p. 222—231, doi: 10.1007/0-387-30745-1_11.

Nordstrom D.K. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters // *Appl. Geochem.*, 2011, v. 26 (11), p. 1777—1791, doi: 10.1016/j.apgeochem.2011.06.002.

Núñez O., Fernández-Navarro P., Martín-Méndez I., Bel-Lan A., Locutura J.F., López-Abente G. Arsenic and chromium topsoil levels and cancer mortality in Spain // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, v. 23, p. 17664—17675, doi: 10.1007/s11356-016-6806-y.

Perkins R.B., Mason C.E. The relative mobility of trace elements from short-term weathering of a black shale // *Appl. Geochem.*, 2015, v. 56, p. 67—79, doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.01.014.

Petsch S.T. Weathering of organic carbon, in: *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Amsterdam, Elsevier, 2014, p. 217—238, doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.01013-5.

Schippers A., Jørgensen B.B. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, v. 65 (6), p. 915—922, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00589-5.

Taylor S.R., McLennan S.M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, Blackwell, 1985, 312 p.

Zhao Q., Wang Y., Cao Y., Chen A., Ren M., Ge Y., Yu Z., Wan S., Hu A., Bo Q., Ruan L., Chen H., Qin S., Chen W., Hu C., Tao F., Xu D., Xu J., Wen L., Li L. Potential health risks of heavy metals in cultivated topsoil and grain, including correlations with human primary liver, lung and gastric cancer, in Anhui province, Eastern China // *Sci. Total Environ.*, 2014, v. 470—471, p. 340—347, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.086.