

УДК 552.55:551.71

ЛИДИТЫ СЕВЕРО-ОНЕЖСКОГО СИНКЛИНОРИЯ КАРЕЛИИ, ИХ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ВОЗМОЖНЫЙ ГЕНЕЗИС

© 2023 г. Н. И. Кондрашова^{a, b, *}, П. В. Медведев^{a, b, **}

^aИнститут геологии КарНЦ РАН, ФИЦ КарНЦ РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

^bПетрозаводский государственный университет,
просп. Ленина, 33, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: kondr@krc.karelia.ru

**e-mail: pmedved@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Приведены результаты геохимических исследований палеопротерозойских кремнистых пород (лидитов) Северо-Онежского синклинория Карелии. Объекты изучения представлены 16 образцами лидитов, отобранных с одного стратиграфического уровня в геологических разрезах двух участков — Тетюгино и Шуньга. На сканирующем электронном микроскопе с энерго-дисперсионным микроанализатором изучены их структурные характеристики, особенности минерального состава. Масс-спектрометрическим методом индуктивно связанной плазмы (ICP MS) установлен микроэлементный состав. При содержании в исследуемых образцах большинства микроэлементов в нижекларковых концентрациях, в лидитах Тетюгино зафиксировано преобладание биофильных элементов (P, Co, Cu, Mo, V, Ba), а в лидитах Шуньги — литогенных (Li, Rb, Cs). Микроэлементный состав лидитов указывает, что формирование их происходило на периферии гидротермальной системы, при этом участок Тетюгино находился ближе к месту разгрузки гидротерм, чем Шуньга. Особенности химического состава лидитов позволяют рассматривать их как сырье на очень чистый кварц.

Ключевые слова: лидит, кремнистые породы, фтанит, редкоземельные элементы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, палеопротерозой, Северо-Онежский синклинорий, Карелия.

DOI: 10.31857/S0024497X23700180, EDN: WQYTKG

В заонежской свите палеопротерозойского возраста¹ в Северо-Онежском синклинории на территории Карелии фиксируются высококремнистые горные породы. Они традиционно сопоставляются с лидитами — черными кремнями фанерозойского возраста из месторождения пробирного камня в Сирии, и под этим термином закрепились в геологической литературе. Высококремнистые горные породы, содержащие до 5% свободного углерода, входят в состав верхней подсвиты заонежской свиты (людиковый-ский надгоризонт [Общая стратиграфическая ..., 2002]) (рис. 1а, 1б) [Онежская ..., 2011].

¹ Точный возраст заонежской свиты не установлен, но заключен в интервал между окончанием изотопного события Ломагунди-ятулий на Фенноскандинавском щите около 2060 млн лет назад и формированием вулканитов суйсарской свиты людиковийского надгоризонта около 1980 млн лет назад [Puchtel et al., 1999; Melezhik et al., 2013]. Приводимые в литературе цифры возрастов подтверждают указанный интервал времени. Pb—Pb возраст доломитов нижележащей туломозерской свиты оказался равным 2090 ± 70 млн лет [Овчинникова и др., 2007]. Re—Os датировка органического вещества из сланцев заонежской свиты составила около 2050 млн лет [Hannah et al., 2008]. Кроме того, для возраста даек основного состава, секущих отложения заонежской свиты, получены следующие цифры возраста: 1919 ± 18 млн лет [Priyatkina et al., 2014], 1956 ± 5 млн лет [Степанова и др., 2014] и 1961.6 ± 5.1 млн лет [Martin et al., 2015]. Возраст силлов долеритов, встречающихся в вышележащей суйсарской свите, показывает следующие датировки: 1969 ± 18 млн лет [Puchtel et al., 1998] и 1988 ± 34 млн лет [Puchtel et al., 1999].

Характерными особенностями разреза верхней заонежской подсвиты является обогащенность осадочных пород свободным углеродом (шунгитовым веществом), а также присутствие в разрезе лав и, преимущественно, силлов основного состава. В заонежской свите выделено девять горизонтов высокоуглеродистых пород [Онежская ..., 2011]. Кремнистые породы (лидиты) участков Тетюгино и Шуньга входят в состав шунгит-лидит-доломитового комплекса, перекрывающего девятый горизонт и приуроченного к верхней части разреза второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты.

Характерными особенностями разреза верхней заонежской подсвиты является обогащенность осадочных пород свободным углеродом (шунгитовым веществом), а также присутствие в разрезе лав и, преимущественно, силлов основного состава. В заонежской свите выделено девять горизонтов высокоуглеродистых пород [Онежская ..., 2011]. Кремнистые породы (лидиты) участков Тетюгино и Шуньга входят в состав шунгит-лидит-доломитового комплекса, перекрывающего девятый горизонт и приуроченного к верхней части разреза второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты.

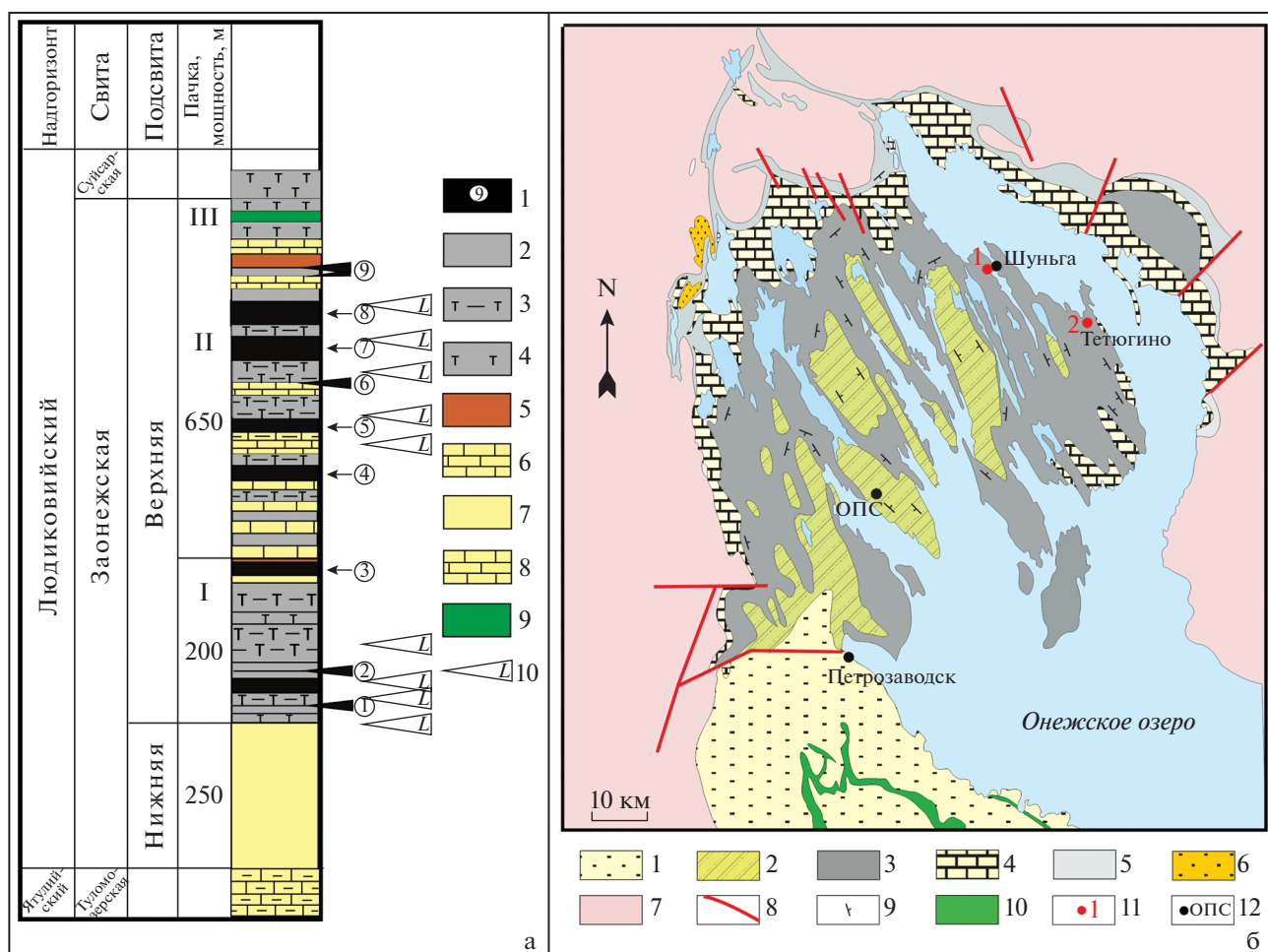


Рис. 1. Стратиграфическая колонка заонежской свиты (а) и места отбора проб лидитов в Северо-Онежском синклинии (а – по [Онежская ..., 2011]; б – по [Атлас ..., 2006], с упрощениями).

а – 1 – горизонты шунгитоносных пород и их номера, 2 – алевролиты, 3 – туффиты, 4 – базальтовые туфы, 5 – кремнистые породы, 6 – доломиты, 7 – карбонатные породы, сланцы, 8 – доломиты, алевролиты, 9 – базальты, 10 – силлы габбро-долеритов;

б – региональные стратиграфические подразделения палеопротерозоя: 1 – вепсйский надгоризонт – 1.8–1.65 млрд лет (аркозовые песчаники, “красноцветные отложения”), 2 – калевийский надгоризонт – 1.92–1.8 млрд лет (грауваки, алевролиты), 3 – людиловийский надгоризонт – 2.1–1.92 млрд лет ($C_{\text{орг}}$ – песчаники (шунгиты), базальты, туфы), ятулийский надгоризонт – 2.3–2.1 млрд лет: 4 – онежский горизонт верхнего ятулия (строматолитовые доломиты, “красноцветы”), 5 – сегозерский горизонт нижнего ятулия (кварцевые песчаники, “красноцветы”, базальты), 6 – сариолыйский надгоризонт – 2.4–2.3 млрд лет (гравелиты, конгломераты, “ленточные” аргиллиты, дропстоуны), 7 – архейский фундамент (гнейсы, граниты), 8 – разрывные нарушения, 9 – элементы залегания, 10 – силл долеритов, 11 – места отбора проб (1 – участок Шуньга, 2 – участок Тетюгино), 12 – Онежская параметрическая скважина.

ты. Эта пачка сложена шунгитоносными кварц-серicits-биотитовыми породами, алевролитами, доломитами и высококремнистыми породами. В верхней части разреза отмечены слои, линзы доломитов и лидитов, которые переслаиваются с шунгитоносными породами. В отдельных районах Северо-Онежского синклинория в разрезе пачки присутствуют покровы лав базальтов. Лидиты слагают пласты и линзы, мощностью от 0.2 до 5 м. В Шунге мощность пласта лидитов достигает 9 м [Геология ..., 1982].

К лидитам относят афанитовые породы темно-серой до черной окраски, в химическом соста-

ве которых присутствует до 96% кремнезема и содержится органический углерод ($C_{орг}$) в количестве 1–3 мас. %. Подобный состав позволил отождествить лидиты с силицитами, содержащими первые % шунгитового вещества [Онежская ..., 2011]. Ранее к лидитам относили лишь кремнистые породы с содержанием свободного углерода до 5%, а к силицитам – с его содержанием менее 1% [Геология ..., 1982]. В настоящее время лидитами называют плотные пластовые породы кварц-халцедонового состава с обильным тонкораспыленным органическим веществом, с примесью глинистого вещества, темно-серого или черного (до

смоляного) цвета, с характерным раковистым изломом [Геологический словарь, 2011]. Некоторые исследователи для названия подобных пород используют термин “фтанит”, описание которого тождественно термину “лидит” [Геологический словарь, 2012]. Однако в предыдущем издании геологического словаря эти породы не отождествляли, приводя в доказательство отличия лидитов от фтанитов: увеличение в составе первых глинистой примеси и преимущественно их халцедоновый состав, в то время как фтаниты сложены, главным образом, микрозернистым кварцем и являются более чистыми кремнистыми разностями. Здесь же отмечалось, что для фтанитов наиболее характерны криптокристаллические структуры, но встречаются также глобулярные, конкреционные и гранобластовые структуры [Геологический словарь, 1978]. Для описываемых пород мы используем термин “лидит”, считая их измененными в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма фтанитами, так как карельские лидиты по своему химическому составу и структуре аналогичны фтанитам.

Изучение лидитов как части шунгит-лидит-доломитового комплекса заонежской свиты палеопротерозойского возраста Северо-Онежского синклинали актуально как для понимания процессов формирования этого комплекса в целом, так и для выяснения генезиса лидитов². Последние можно рассматривать как очень чистое кварцевое сырье, которое входит в список стратегического для Российской Федерации. Целью исследования было определение особенностей микроэлементного состава лидитов, отобранных из двух участков – Тетюгино и Шуньга Северо-Онежского синклинали (см. рис. 1б), сравнительной их оценки, выяснения их генезиса, и возможного практического использования.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе исследований использованы материалы полевых работ 2020 г., а также архивные данные

² Лидиты и лидитоподобные породы присутствуют в форме прослоев небольшой (до 1 м) мощности в разрезах лидиловых образований на юго-западе Карелии (северные берега оз. Суоярви и Малое Янисъярви), а также в северо-западной части Карелии (Пана-Куоляярвинская структура) [Геология ..., 1982]. В начале 2000-х гг. на участке Оутокумпу (восточная Финляндия) пробурена скважина R-2500 глубиной 2516 м [Outokumpu Deep Drilling Project, 2011]. Кремнистые породы с содержанием SiO_2 73.02% встречаются в виде единственного слоя, мощность которого не была точно определена из-за низкого выхода керна. Содержание кремнезема в некоторых образцах из разреза Оутокумпу, сходных с описываемыми нами фтанитами, достигает 92.93% [Kontinen et al., 2006]. По геохимическим характеристикам и геофизическим параметрам комплекс Оутокумпу предположительно коррелируется с заонежской свитой, а интервал 1431–1446 м сопоставляется с шунгит-лидит-доломитовым комплексом Северо-Онежского синклинали.

Института геологии Карельского НЦ РАН. В качестве объектов были выбраны образцы лидитов из разрезов участков Тетюгино (образцы Т) и Шуньги (образцы Ш) Медвежьегорского района Республики Карелия. В геологическом отношении это центральная часть Северо-Онежского синклинали, выполненного горными породами палеопротерозойского возраста (см. рис. 1а, 1б).

Из разрезов каждого района с одного стратиграфического уровня были отобраны по три пробы лидита, каждая из проб была продублирована. И в районе д. Тетюгино, и в п. Шуньга дополнительно были взяты по две пробы условно “чистого” лидита (обр. Т1, Т3, Ш1, Ш2), представляющие собой образцы без видимых кварцевых микропрожилков и включений. Общее число проанализированных проб из геологического разреза каждого участка составило 8 образцов.

Микроструктура и минеральный состав лидитов определялись в шлифах с использованием микроскопа ПОЛАМ Р-211. Минеральный состав микрокомпонентов микронных размерностей определялся на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments). Аналитические определения макрокомпонентов были выполнены рентгенофлуоресцентным методом. Содержание микроэлементов определяли методом масспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES 2, по методике, описанной в работе [Светов и др., 2015]. Для контроля точности определения элементов использовали стандарты STOCK-1643 и NIST 612. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света использовался для выяснения минеральных форм кремнезема и наличия углеродистого вещества в лидитах с помощью Рамановского спектрометра Nicolet Almega XR. Все определения выполнены на приборах Аналитического центра Института геологии Карельского НЦ РАН.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛИДИТОВ

Лидиты слагают небольшие возвышенности на участке Тетюгино и Шуньгского месторождения шунгитов (рис. 2а, 2б). В районе Шуньгского месторождения лидиты вскрыты карьером и местами выходят на поверхность (см. рис. 2б). Они встречаются и в основном пласте шунгитов одноименного месторождения в виде линзовидных включений. Лидиты обоих участков содержат преобладающий кварц, шунгитовое вещество и до 5% слюды. Иногда в них сохраняется реликтовая слоистость, подчеркиваемая прослоями, содержащими шунгитовое вещество. Мощность ос-

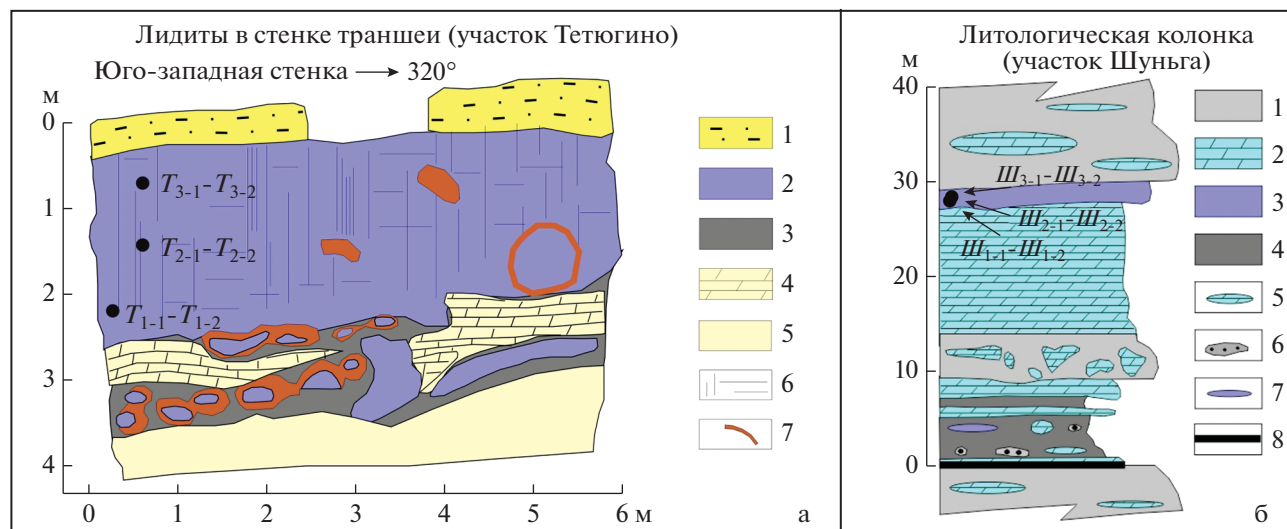


Рис. 2. Лидиты в разрезах участков Тетюгино и Шуньга, по [Филиппов, Дейнес, 2018] с изменениями.

а — зарисовка стенки траншеи на участке Тетюгино: 1 — четвертичные отложения, 2 — лидит, 3 — инъекция метасапелитов, 4 — доломит плитчатый, 5 — доломит массивный, 6 — трещины, 7 — гидроксиды железа; б — литологическая колонка участка Шуньга: 1 — туфосланец шунгитоносный, 2 — доломит шунгитоносный, 3 — лидит, 4 — шунгит, 5 — будина доломита, 6 — будина максовита, 7 — будина лидита, 8 — жила антраксолита.

новного пласта лидита на Шуньгском месторождении — от 6 до 9 м, протяженность по стенке карьера около 150 м. В этом пласте прослеживается будинированный слой доломита мощностью до 1 м. Границы между будинами и лидитами четкие, без постепенных переходов [Горлов, 1984]. Слой лидитов прослежен скважинами по всей разведанной площади месторождения.

Прослои лидитов местами изогнуты, что создает картину локальных смещений вязко-пластичного материала, вероятно, за счет оползания гелей водного кремнезема на ранней стадии осадкообразования. Структура пород — криптозернистая, микрогранобластовая с размерами кристаллов кварца от 2 до 7 мкм, текстура “облачная”. Оптическим методом определяются округлые стяжения размером 0.05–0.10 мм, сложенные тонкозернистым кварцем размером около 0.001 мм и разделенные между собой зонами тонкозернистого осветленного кварца. В виде глобулярных выделений на поверхности кристаллов кварца и в поровом, межзерновом пространстве в виде глобул диаметром 0.03–0.3 мкм присутствует шунгитовое вещество. Нередко структуры лидитов несут следы движения пластичного вещества — сгустки и агрегаты деформируются, уплощаются и вытягиваются, появляется неяснослоистая микротекстура, интерпретируемая как результат движения пластичного вещества [Медведев и др., 1998]. Овоидные агрегаты кварца часто покрыты пленкой шунгитового вещества.

В пределах одного шлифа встречаются несколько разновидностей глобулярных и сгустково-глобулярных структур и участков кварца в раз-

личной стадии кристаллизации, от слабо выраженного фибрового строения до идиоморфных кристаллов. По данным [Медведев и др., 1998] формы нахождения оксида кремния в описываемых породах условно можно отнести к двум группам.

К первой группе относится сингенетичный кремнезем. Он встречается в виде: а) коллоидных, метакolloидных сфер и полусфер на стенках пустот; б) глобулярных, микроглобулярных, глобулярно-пластинчатых и агрегатно-глобулярных форм, состоящих из тонких изогнутых, связанных между собой пластинок или глобул (размером 0.5–3.0 мкм) почти правильной шаровой формы, а образуемые ими агрегаты формируют жесткий каркас породы; в) скрытокристаллических агрегатов кремнезема на фоне основной массы, состоящей из углерода.

Вторая группа — эпигенетичный кремнезем, образующий кристаллы без четких граней, заполняющие трещины синерезиса в лидите. Авторы работы [Медведев и др., 1998] подчеркивают присутствие в лидитах признаков коллоидной природы кремнезема, к которым относятся трещины синерезиса, метакolloидная, глобулярная и смешанная формы, блоковая (ступенчатая) структура, сложные агрегаты в виде бесформенных “палочек”. Цитируемые выше авторы считают, что лидиты сформировались из органо-кремнистых гелеподобных, насыщенных водой осадков во время гидротермальной деятельности, сопровождающей вулканическую активность.

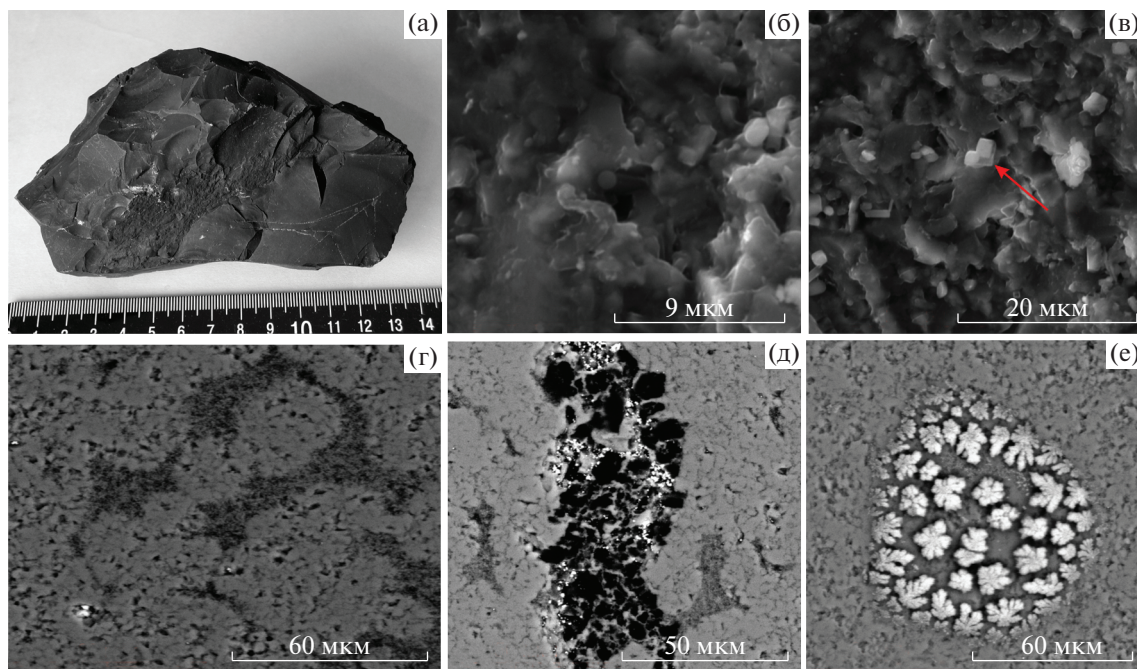


Рис. 3. Лидиты.

а — общий облик лидита, б, в — метакolloморфно-глобулярная структура лидита (изображение на СЭМ, детектор рассеянных электронов), стрелка указывает на микрокристаллы сильвина, г, д — шунгитовое вещество в лидитах, е — выделения солей KCl и NaCl в лидите (изображение на СЭМ, детектор обратного рассеивания электронов).

Данный вывод поддерживают [Melezhik et al., 2013; Črne et al., 2013a, б]. Эти авторы утверждают, что мощные горизонты кремнистых пород могли быть сформированы при поступлении кремнезема с гидротермами на морское дно, а появление массивных кремней и конкреций свидетельствует о мобилизации кремнезема уже после осаждения. В качестве дополнительного доказательства подвижности кремнезема после осаждения они указывают на присутствие в разрезах окремненных аргиллитов. Действительно, в районе Шуньги доломит-кремневые образования мощностью более 6 м перекрывают аргиллиты. Отмечается, что кремни в этом интервале имеют переходные, замещающие контакты с доломитом. На основании этого факта авторы работы [Joosu et al., 2015] предположили, что кремни образовались из-за подвижности кремнезема с участием относительно высокотемпературных флюидов. В качестве дополнительного подтверждения своего вывода они указали на наличие кремнистых прожилков. Так как подобные прожилки в районе Шуньги не зафиксированы ниже доломит-кремневого интервала, сделан вывод о латеральном потоке флюида, контролирувавшем подвижность кремнезема.

Шунгитовое вещество, которое фиксируется в лидитах, является сингенетическим, так как изотопный состав углерода лидитов соответствует их стратиграфическому положению. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ лидитов месторождения Шуньга (среднее по трем

образцам месторождения) равна -33.34‰ vs PDB [Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 1999], а по данным [Галдобина и др., 1984] $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ равно -32.0‰ vs PDB.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Внешне лидиты — черные, массивные породы с раковистым изломом (рис. 3а). Петрографически они состоят из глобул кремнезема различного размера, погруженных в шунгит-кварцевую массу. Глобулы, группируясь, образуют глобулярно-сгустковую структуру (см. рис. 3б, 3в). Участки между ними выполнены крипτοкристаллическим кварцем. Встречаются участки, выполненные шунгитом (см. рис. 3г, 3д). В лидитах Тетюгино встречены кубические кристаллы и “каплеобразные” выделения соли (см. рис. 3в, 3е).

Кремнезем, преобладающий в шлифах, покрыт углеродной пленкой, на что указывает постоянное присутствие углерода в химическом составе кварца (в атомных количествах, %) — $\text{C} = 16.48\text{--}56.34\%$, $\text{O} = 29.48\text{--}56.14\%$, $\text{Si} = 14.18\text{--}27.38\%$). Данные рамановской спектроскопии подтверждают, что кремнезем в лидитах представлен исключительно кварцем, наряду с ним постоянно отмечается углерод с пиками $D_1 \sim 1350\text{ см}^{-1}$ и $G \sim 1585\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

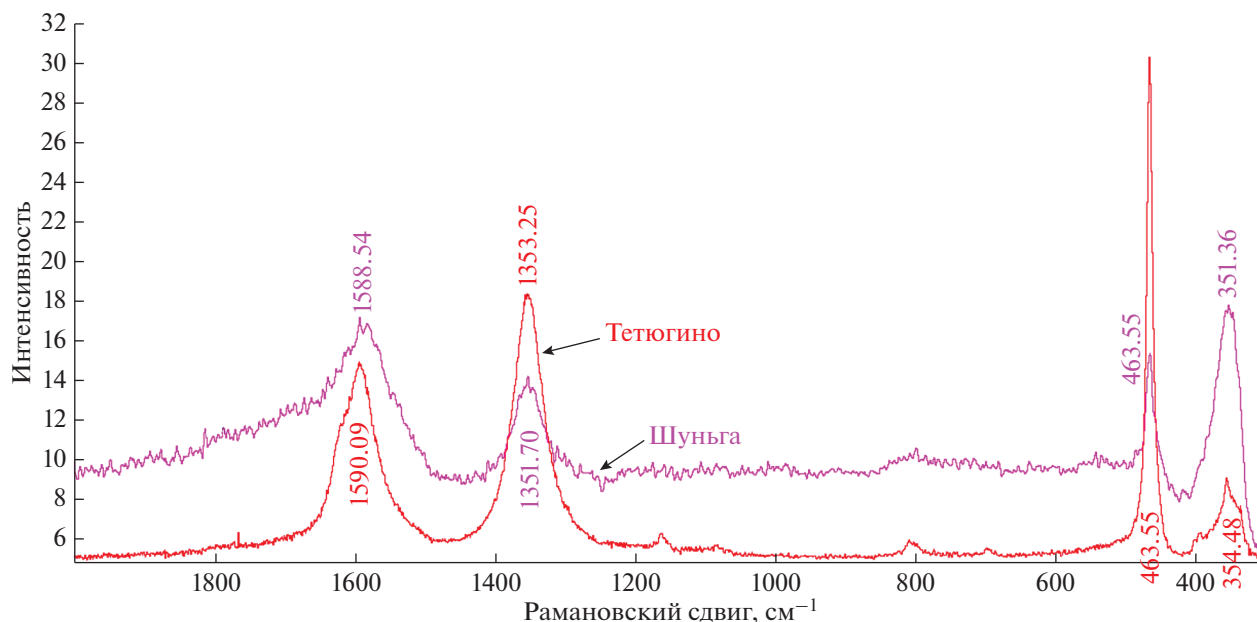


Рис. 4. Рамановские спектры лидитов участков Тетюгино и Шуньга с пиками углерода и кварца.

В составе лидитов отмечается ничтожно малое количество глинистого вещества, на что указывает присутствие в химическом составе (в атомных количествах, в %): Al до 0.07–1.70%, K до 0.03–1.51%), Na – 0.12–0.28%. Иногда в глинистом веществе присутствует Cl до 0.08–0.11%, возможно, входящий в состав сильвина, так как его отдельные кристаллы фиксируются в шлифах (см. рис. 3в). В микротрещинах зерен перекристаллизованного кварца, также покрытых углеродистым веществом, присутствует глинистое вещество, превращенное в серицит.

Кремнезем постоянно сопровождается углеродистым веществом и глинистой примесью. При возрастании толщины углеродистого покрытия в атомном составе кремнезема фиксируется мало Si, при этом увеличивается присутствие глинистой примеси. В ничтожном количестве отмечается сера. В отдельных образцах лидита присутствуют наряду с кубиками сильвина (см. рис. 3в) незначительная примесь Zn-содержащего доломита (?). Встречены редкие зерна пирита размерностью 1–3 мкм. Лишь в обр. T2 отмечена его обильная рассеянная вкрапленность.

Рентгенофлуоресцентный анализ проб, исследуемых лидитов участков Тетюгино и Шуньга показал существенное преобладание в их составе кремнезема, что согласуется с их минеральным составом (табл. 1). Средние содержания всех основных оксидов лидитов в обоих участках сходны, за исключением оксида магния, концентрация которого в лидите из Шуньги в два раза выше, чем в лидите из разреза Тетюгино. Ни в одной из

анализируемых проб не отмечено присутствия MnO и S.

В лидитах участка Шуньга содержание SiO₂ изменяется в пределах 91–96 вес. % при содержании C_{орг} равным 3–9.3 вес. %. В их химическом составе было зафиксировано присутствие Al₂O₃ в количестве 0.11–1.82 вес. %, K₂O от 0.10 до 0.67 вес. % и Na₂O от менее 0.01 до 0.10 вес. %, TiO₂ – от 0 до 0.18 вес. %. Содержание FeO попадает в интервал 0–1.19 вес. %, Fe₂O₃ изменяется от 0.08 до 1.99 вес. % [Геология ..., 1982].

Для большинства микроэлементов в лидитах обоих участков отмечены близкие значения концентраций, за исключением Li, Co, Cu, Zn, As, Sr, Y, Mo, Cs, Ba, U (табл. 2). Фосфор в исследуемых лидитах находится в концентрации ниже пределов обнаружения. Лишь в образцах T2-1 его содержание достигает 124.4 ppm, в T2-2 – 150.40 ppm и T3 – 11.35 ppm. В образцах Шуньги фосфор определен в Ш3-1 (19.00 ppm) и Ш3-2 (14.54 ppm), что значительно меньше кларка фосфора для кремнистых пород верхней континентальной коры [Григорьев, 2009].

Содержания Sc, Ni, Zn, Cr в лидитах обоих участков в несколько раз ниже кларка, Ti, Mn, Rb, Sr, Ba, Hf, Th в сотни раз меньше, чем величина кларка для кремниевых образований верхней континентальной коры. Если сравнивать породы двух участков, то в лидитах Тетюгино средние содержания Co, U близки кларку, а в лидитах Шуньги содержания этих микроэлементов в два раза меньше кларкового. Превышают кларк в лидитах обоих районов концентрации Cu, As, мак-

Таблица 1. Химический состав лидитов участков Тетюгино и Шуньга, вес. %

Пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	п.п.п.
T1-1	94.74	0.00	0.40	0.89	0.13	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	2.51
T1-2	96.20	0.00	0.28	0.64	0.11	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	2.46
T2-1	95.34	0.02	0.50	0.95	0.12	0.00	0.07	0.00	0.10	0.02	0.00	2.91
T2-2	95.00	0.02	0.51	0.94	0.06	0.00	0.07	0.17	0.09	0.02	0.00	2.84
T3-1	96.56	0.01	0.41	1.05	0.20	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	1.51
T3-2	96.68	0.00	0.39	0.74	0.29	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	1.60
T1	95.97	0.00	0.34	0.50	0.09	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	2.65
T3	96.77	0.00	0.32	0.99	0.11	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	1.30
Тсред	95.91	0.01	0.39	0.84	0.14	0.00	0.06	0.02	0.06	0.01	0.00	2.22
Ш1-1	94.86	0.01	0.34	0.77	0.38	0.00	0.05	0.00	0.10	0.00	0.00	2.63
Ш1-2	95.34	0.01	0.38	0.81	0.41	0.00	0.07	0.00	0.11	0.00	0.00	2.59
Ш2-1	94.64	0.01	0.40	0.65	0.40	0.00	0.13	0.00	0.06	0.00	0.00	3.16
Ш2-2	94.98	0.01	0.44	0.53	0.39	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.00	3.23
Ш3-1	96.05	0.00	0.36	0.69	0.10	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	2.04
Ш3-2	96.06	0.00	0.36	0.80	0.11	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	2.15
Ш1	94.90	0.01	0.34	0.81	0.40	0.00	0.05	0.00	0.10	0.00	0.00	3.00
Ш2	94.40	0.01	0.38	0.78	0.26	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00	0.00	3.60
Шсред	95.15	0.01	0.38	0.73	0.31	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.00	2.80

Примечание. Fe₂O₃* – общее содержание окислов железа; п.п.п. – потери при прокаливании.

симальное превышение отмечается для пород Тетюгино. Содержание Li в лидитах Тетюгино попадает в интервал 1.27–1.67 ppm, в лидитах Шуньги изменяется в пределах 1.57–3.67 ppm. Концентрации Rb, Sr в образцах из Тетюгино ниже, а Zr и P выше, чем содержания этих элементов в лидитах Шуньги (см. табл. 2). Приведенные данные позволяют утверждать о преобладании, хотя и неярко выраженном, в лидитах участка Тетюгино биофильных элементов (P, Co, Cu, Mo, V, Ba), а в лидитах Шуньги – литогенных (Li, Rb, Cs).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для кремнезема лидитов доказывалось хемогенное происхождение, а для шунгита входящего в их состав, – биогенное [Medvedev et al., 2001; Медведев, 2009]. Доказательство коллоидной природы кремнезема лидитов на основе анализа их структурно-текстурных особенностей приведено также в работах [Филиппов и др., 1998; Филиппов, 2002; Атлас ..., 2006]. Взаимодействие кремнистого геля и органического вещества (ОВ) приводило к тому, что выделения кремнезема окружались оболочкой ОВ. Это подтверждается как при изучении структурно-текстурных особенностей, так и данными химического состава кремнезема лидитов (табл. 3).

Слабая раскристаллизованность кремнистой составляющей в лидитах объясняется присутствием в них ОВ [Медведев и др., 1998]. Пленки органического вещества препятствовали “старению” геля и последующей его кристаллизации. Судя по данным химического состава (табл. 4), в межкремнеземистом пространстве присутствует примесь глинистого материала, частично превращенного в серицит. В процессе гидрослюдитизации мог появляться дополнительный источник кремнезема, который в виде крупных идиоморфных зерен новообразованного кварца заполнял поры (?) органо-кремнистого субстрата, что отмечалось в работах [Горлов, 1984; Филиппов, 2002]. В исследуемых нами образцах лидитов кристаллов новообразованного кварца не отмечено. В их минеральном составе фиксируются микронных размерностей зерна KCl и смеси (Na, K)Cl.

Авторы работ [Медведев и др., 1998; Črne et al., 2013a, b; Melezhik et al., 1999] считают, хотя это и не доказано, что кремнезем, необходимый для образования лидитов, поступал в органо-кремнистые гелеподобные, насыщенные водой осадки, во время гидротермальной деятельности, сопровождающей вулканическую активность, имевшую место в лудиковийское время в Онежской структуре. Однако, по данным работы [Онежская ..., 2011] магматическая активность в Северо-Онежском синклинии в указанное время была проявлена преимущественно в силловой фации.

Таблица 2. Содержание микроэлементов, включая редкоземельные, и величина отдельных геохимических показателей в лититах участков Тетюгино и Шуньга (в ppm)

	Li	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
T1-1	1.45	2.15	56.26	22.99	11.98	41.66	0.74	14.89	26.62	5.68	18.01	1.43
T1-2	<PO	1.97	42.42	20.67	8.72	27.72	0.46	10.63	18.57	4.88	17.42	1.09
T2-1	1.67	2.04	121.30	45.19	12.42	31.79	2.15	17.95	34.59	25.59	96.84	1.83
T2-2	1.47	1.99	116.30	41.78	13.34	35.15	2.14	20.10	39.23	26.85	68.60	1.81
T3-1	1.65	1.97	70.61	13.31	16.51	48.71	1.42	14.26	15.96	7.06	15.54	1.45
T3-2	1.38	1.86	52.11	13.04	17.68	30.78	1.26	16.57	18.23	9.55	15.69	1.44
T1	1.53	1.98	43.93	23.29	11.31	22.40	0.48	9.71	11.22	4.08	12.58	1.34
T3	1.27	1.98	34.68	9.88	8.55	46.43	1.11	11.64	17.25	6.95	14.31	1.30
Ш1-1	3.20	1.80	67.32	24.63	9.96	37.93	0.64	13.13	12.40	6.77	6.11	3.99
Ш1-2	3.67	1.93	70.48	26.50	13.85	36.19	0.67	14.62	13.06	7.36	7.64	4.29
Ш2-1	2.91	1.88	52.24	16.52	20.96	28.03	1.07	16.93	13.09	11.39	16.92	2.46
Ш2-2	3.26	1.93	65.93	17.44	17.79	23.22	0.98	15.65	15.36	14.21	16.25	2.88
Ш3-1	1.86	1.98	40.42	8.19	7.73	34.24	0.63	6.42	13.55	4.29	<PO	1.31
Ш3-2	1.57	1.88	51.08	8.67	8.38	38.97	0.66	6.66	12.66	4.99	6.55	1.44
Ш1	3.13	1.89	51.79	24.64	10.68	38.26	0.69	12.37	10.27	5.68	7.08	3.63
Ш2	2.35	1.88	51.33	14.20	10.69	35.47	0.64	11.62	12.19	7.82	11.99	2.89
	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cs	Ba	Hf	Pb	Th	U
T1-1	0.97	0.61	1.76	0.32	40.56	0.86	0.13	5.65	<PO	3.26	0.13	2.13
T1-2	0.72	0.38	1.10	0.23	35.47	0.54	0.11	4.35	0.04	4.08	0.10	1.65
T2-1	1.03	1.89	3.03	0.60	51.96	0.27	0.12	12.47	0.12	4.28	0.17	4.09
T2-2	1.18	1.80	4.11	0.55	44.42	0.24	0.14	10.95	0.14	3.75	0.27	4.09
T3-1	1.07	0.41	1.77	0.24	11.65	0.25	0.14	5.59	0.06	2.42	0.08	1.53
T3-2	1.12	0.41	1.55	0.19	13.90	0.21	0.14	12.69	0.06	3.04	0.10	1.88
T1	0.98	0.26	0.75	0.25	28.92	0.18	0.11	5.60	0.02	2.47	0.09	1.54
T3	0.96	0.31	1.14	0.18	11.74	0.21	0.12	5.82	0.05	2.35	0.06	1.50
Ш1-1	2.97	0.16	0.89	0.25	5.07	0.18	0.50	4.32	0.03	2.10	0.06	0.58
Ш1-2	2.66	0.21	1.28	0.28	5.42	0.17	0.53	4.74	0.04	2.03	0.07	0.98
Ш2-1	1.43	0.35	0.78	0.12	7.81	0.17	0.33	2.42	0.03	2.14	0.07	1.28
Ш2-2	1.23	0.36	0.97	0.15	8.75	0.13	0.36	4.73	0.04	2.48	0.10	1.41
Ш3-1	2.25	0.43	2.16	0.23	6.95	0.20	0.14	6.11	0.04	2.19	0.10	1.23
Ш3-2	3.03	0.47	2.64	0.31	6.71	0.23	0.12	6.74	0.05	2.23	0.10	1.26
Ш1	0.68	0.15	0.81	0.12	5.60	0.12	0.48	2.44	0.03	1.83	0.07	0.82
Ш2	1.06	0.22	0.80	0.16	6.84	0.26	0.36	3.87	0.04	2.50	0.12	1.18
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
T1-1	0.64	1.05	0.12	0.48	0.09	<PO	0.09	0.02	0.08	0.02	0.07	0.01
T1-2	0.36	0.58	0.07	0.29	0.05	0.02	0.04	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01
T2-1	0.67	1.31	0.17	0.83	0.22	0.04	0.24	0.04	0.26	0.06	0.18	0.03
T2-2	0.93	1.70	0.23	1.07	0.26	0.06	0.25	0.04	0.27	0.06	0.17	0.02
T3-1	0.35	0.71	0.09	0.35	0.06	0.02	0.07	0.02	0.06	0.02	0.04	0.01
T3-2	0.30	0.59	0.06	0.32	0.06	0.02	0.05	0.01	0.06	0.02	0.05	<PO
T1	0.28	0.51	0.07	0.22	0.06	<PO	0.05	0.01	0.04	0.02	0.04	0.01
T3	0.28	0.56	0.06	0.27	0.05	0.01	0.05	<PO	0.04	0.01	0.03	<PO
Ш1-1	0.37	0.62	0.07	0.29	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.03	<PO
Ш1-2	0.40	0.66	0.07	0.31	0.04	<PO	0.05	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01
Ш2-1	0.15	0.23	0.04	0.18	0.03	0.01	0.05	<PO	0.04	0.02	0.03	0.01
Ш2-2	0.25	0.43	0.06	0.22	0.05	0.02	0.06	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01
Ш3-1	0.34	0.65	0.08	0.29	0.06	<PO	0.06	0.01	0.06	0.02	0.03	<PO
Ш3-2	0.55	0.97	0.11	0.42	0.08	<PO	0.05	0.01	0.05	0.02	0.04	0.01
Ш1	0.12	0.20	0.02	0.09	<PO	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	<PO
Ш2	0.22	0.40	0.05	0.16	0.05	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01

Таблица 2. Окончание

	Yb	Lu	Ce/La	Y/Ho	Eu*	Ce*	Mo/Mn	Zr/Y	Ni/Co	V/V + Ni	LREE	HREE
T1-1	0.06	0.01	1.7	26	—	0.8	0.97	2.9	20	0.61	2.37	0.36
T1-2	0.04	0.01	1.6	29	1.6	0.8	1.28	2.9	23	0.66	1.36	0.22
T2-1	0.15	0.03	2.0	33	0.8	0.9	1.63	1.6	8	0.72	3.23	0.99
T2-2	0.17	0.03	1.8	28	1.0	0.8	1.26	2.3	9	0.68	4.25	1.02
T3-1	0.04	0.01	2.0	26	1.3	0.9	0.24	4.3	10	0.48	1.59	0.25
T3-2	0.05	<PO	1.9	23	1.4	0.9	0.45	3.8	13	0.44	1.34	0.23
T1	0.02	0.00	1.8	16	—	0.8	1.29	2.9	20	0.71	1.13	0.18
T3	0.03	0.01	2.0	28	1.2	0.9	0.25	3.7	10	0.46	1.24	0.17
Ш1-1	<PO	0.01	1.7	23	2.0	0.8	0.13	5.5	21	0.65	1.40	0.12
Ш1-2	0.02	0.00	1.6	26	—	0.8	0.15	6.2	22	0.64	1.49	0.16
Ш2-1	0.03	0.01	1.5	24	0.6	0.7	0.28	2.2	16	0.49	0.64	0.18
Ш2-2	0.03	0.01	1.7	26	1.3	0.8	0.38	2.7	16	0.53	1.02	0.21
Ш3-1	0.05	0.01	1.9	29	—	0.9	0.20	5.0	10	0.56	1.42	0.23
Ш3-2	0.04	0.01	1.8	29	—	0.9	0.17	5.6	10	0.57	2.12	0.23
Ш1	0.01	<PO	1.7	38	—	0.8	0.15	5.3	18	0.67	0.45	0.08
Ш2	0.02	0.01	1.8	24	1.5	0.9	0.19	5.1	18	0.55	0.88	0.14

Примечание. Образцы участков: д. Тетюгино (T1-1–T3), п. Шуньга (Ш1-1–Ш2); <PO – концентрация элемента ниже предела обнаружения $Ce^* = C_{NASC}/(La_{NASC}Pr_{NASC})^{1/2}$, $Eu^* = Eu_{NASC}/(Sm_{NASC}Gd_{NASC})^{1/2}$, $LREE = \Sigma(La-Eu)$, $HREE = \Sigma(Gd-Lu)$.

Таблица 3. Химический состав кремнезема лидитов (в атомных количествах, %) по данным микрозондового анализа

Элемент	Номера точек в образце						
	1	2	3	4	5	6	7
C	35.78	42.07	28.34	16.48	24.08	13.56	39.92
O	43.00	39.22	48.30	56.14	50.77	57.25	40.55
Si	21.22	18.72	23.35	27.38	25.15	29.18	19.53
Σ	100	100.01	99.99	100	100	99.99	100

Ареолы влияния даек и силлов на осадочные породы не превышают первых метров контактовых зон [Santos et al., 2009]. В.Б. Курносов и Ю.И. Коновалов, изучавшие изменения минерального и химического состава силлов при внедрении их в

осадочный покров пришли к выводу, что силлы мощностью в десятки метров не оказывают заметного геохимического влияния на изменение вмещающих осадков [Курносов, Коновалов, 2022]. Во вмещающие осадки, по их данным, мо-

Таблица 4. Химический состав межкремнеземистых участков (в атомных количествах, %) по данным микрозондового анализа

Элемент	Номера точек в образце							
	8	9	11	12	13	14	15	16
C	26.06	25.97	19.57	19.36	25.26	24.34	24.61	22.87
Na	0.12				0.27			
Al	0.07	0.07	0.33	0.34	1.35	0.11	1.11	0.46
Si	7.11	7.29	12.1	13.49	6.12	8.88	7.36	9.92
Cl	0.08				0.13		0.05	
K	0.04	0.03	0.22	0.18	1.29	0.05	0.84	0.32
O	66.52	66.64	66.82	66.55	65.58	66.62	66.02	66.43
Σ	100	100	99.04	99.92	100	100	99.99	100

гут мигрировать K_2O , MnO , P_2O_5 , Na_2O из силлов, мощность которых не превышает 4.5 м. В разрезе заонежской свиты вблизи районов Шуньги и Тетюгино присутствуют силлы³, мощность которых превышает десятки метров. Результаты физико-химического моделирования на примере магматогенно-гидротермальной системы позволили прийти к выводу, что от магматического очага, находящегося на значительной глубине и поставляющего продукты вулканизма, значительных поступлений элементов в гидротермальном растворе (помимо Ca , Zn , Ag , Pb) в образующиеся осадки не происходит [Васильев и др., 2010]. В исследуемых лидитах эти элементы находятся в нижекларковых концентрациях.

Таким образом, утверждать о связи поступления микроэлементов с глубинными магматогенными гидротермами нельзя. Если согласиться с точкой зрения о синхронном базальтовом вулканизме в Онежской структуре во время формирования лидитов [Онежская ..., 2011], то в последних должны присутствовать повышенные Fe , Cr , Ti , V , что не наблюдается. Наличие локальных очагов основного вулканизма должно было бы обеспечивать также поступление в бассейн седиментации пирокластического материала, последующий гальмиролиз которого привел бы к повышенным содержаниям указанных микроэлементов.

Не исключено, что в данном случае имело место поступление микроэлементов с газовой фазой при вулканизме, которая состоит из паров H_2O , CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , HCl , As , N_2 и др. Хотя большая часть их уходит в атмосферу, но они могут частично переходить в водный раствор и поставлять свои элементы в образующиеся осадки. Это можно подтвердить исследованием газовой-жидких включений в исследуемых лидитах, но нами они обнаружены не были.

Содержание петрогенных элементов в лидитах низкое, что фиксируется в их химическом составе (см. табл. 1) и нижекларковом содержании большинства микроэлементов (см. табл. 2). Например, в химическом составе лидитов оксид Mn не присутствует, а по данным ICP MS Mn и Fe находятся в нижекларковой концентрации. Mn и Fe , присутствующие в составе лидитов, можно рассматривать как результат гидрогенного осаждения взвесей, содержащих аморфный кремнезем. Тогда, учитывая, что оксиды и гидроксиды Fe , Mn сорбируют Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , HPO_4^{2-} , VO_4^{2-} , $NaAsO_4^{2-}$ [Русаков, 2014] следует ожидать повышенных концентраций и парных корреляций между этими элементами, что в действительности

не наблюдается. Отмечена лишь прямая корреляция $V-Mo$ (биофильных элементов) с коэффициентом достоверности 0.82 для лидитов Тетюгино.

Низкие Mn и Fe могут быть связаны с тем, что при окислении органического вещества создается дефицит кислорода и идет понижение pH . При этом происходит восстановление Mn^{4+} до Mn^{2+} и миграция последнего в иловые воды. Миграцию Mn в диагенезе углеродистых осадков отмечали [Юдович, Кетрис, 2013]. При достижении условий повышенного содержания кислорода, марганец переоткладывается [Tribovillard et al., 2006]. На диагенетические условия обогащения марганцем указывали также [Calvert, Pederson, 2007]. При понижении pH происходит и десорбция Fe [Гурский, 2005]. Это должно привести к повышенным содержаниям указанных элементов в породах, залегающих в разрезе ниже лидитов. Действительно, в шунгитах и доломитах, ассоциирующих с лидитами и залегающими ниже по разрезу, наблюдаются участки ожелезнения, а также фиксируются повышенные содержания как Mn , так и Fe . Подобные участки, концентрирующие гидроокислы железа, встречаются в горизонте лидитов участка Тетюгино, где они приурочены к зонам трещиноватости, что скорее указывает на их более молодой возраст, не связанный непосредственно с формированием лидитов.

В процессе диагенеза Mn и Fe разъединяются, а учитывая их восстановление при разных редокс-условиях [Юдович, Кетрис, 2013; Calvert, Pederson, 2007], Fe обогащаются осадки, находящиеся в разрезе ниже осадков, обогащенных марганцем. Однако в разрезе лидитов подобных Mn и Fe -горизонтов не обнаружено.

Ti наряду с Al является литогенным элементом. Для лидитов Тетюгино отмечены парные корреляционные связи Ti и Y , Nb , Zr с высокими значениями коэффициентов достоверности (0.87–0.93), что можно рассматривать как указатель на поступление в бассейн седиментации в это время материала с суши. Различие микроэлементного состава сходных пород рассматриваемых участков заключается в том, что в лидитах Тетюгино преобладают биофильные элементы, а в лидитах Шуньги – литогенные.

Как отмечалось выше, содержания большинства микроэлементов, за исключением Cu , As и частично урана (для двух проб участка Тетюгино), в образцах лидитов двух районов находятся значительно ниже их кларковых концентраций для кремнистых пород верхней континентальной коры [Григорьев, 2009]. Если принять за кларк Mo значение, равное 2.6 ppm и приведенное в работе [Беус, Григорян, 1975] для сланцев, то содержание молибдена в лидитах Тетюгино повышено в 4–11 раз, доходя до значения 51.96 ppm. В сход-

³ $U-Pb$ (ID-TIMS) изотопное датирование бадделеита, выделенного из долеритов, позволило оценить их возраст ($^{207}Pb/^{206}Pb$) в 1999.9 ± 4.0 млн лет [Степанова и др., 2022].

ных образованиях Шуньги концентрация Мо не выходит за пределы 5.07–8.75 ppm, превышая кларк в 2–3 раза. Учитывая данные [Scott, Lyons, 2012], что при содержании Мо >30 ppm условия осадконакопления являются эвксинными, а при концентрации Мо в пределах 1–30 ppm условия соответствуют бескислородным неэвксинным, можно утверждать, что условия осадконакопления в Тетюгино и Шуньге были различны.

Адсорбентами тяжелых металлов в современных гидротермальных полях являются преимущественно сульфиды железа, меди и цинка [Новикова и др., 2020]. Авторы цитируемой работы указывают на низкую прочность адсорбированных катионов тяжелых металлов с основными структурными элементами минералов, что способствует их извлечению в кислой среде. К природным сорбентам наряду с сульфидами и близкому к нему по значениям обменной емкости гематиту, относятся также слоистые алюмосиликатные минералы — флогопит, каолинит и хлорит, на поверхности которых происходит поглощение катионов металлов [Новикова и др., 2020]. В изучаемых лититах содержится ничтожное количество указанных минералов, поэтому большинство микроэлементов находится в них в нижекларковых концентрациях, повышаясь лишь в образцах с распыленным пиритом.

Учитывая, что при поступлении высокотемпературного гидротермального раствора в холодные воды или обводненные осадки осаждение химических элементов происходит преимущественно с сульфидами, мы можем утверждать, что минеральный и микроэлементный состав не указывают на значительное поступление микроэлементов при формировании лититов участков Тетюгино и Шуньга с гидротермами. Кроме того, постоянное присутствие в лититах шунгитового вещества должно было бы способствовать осаждению Fe (а также Al, Mn, Ti, Pb, P.З.Э.) из-за коагуляции и флокуляции органических и органоминеральных коллоидов [Гордеев, 2012].

Если обратиться к геохимическим маркерам, свидетельствующим о наличии в осадочных породах эксгальсионного материала, то величина Ce/La менее 2 и для лититов Тетюгино, и Шуньги. Такие низкие показатели данного отношения считают указателем на влияние гидротерм при формировании данных образований [Шатров, Войцеховский, 2009]. Но величины других геохимических маркеров этому противоречат. Так Zr/Hf отношение не подтверждает заметного присутствия в лититах гидротермального материала. Ее величина для лититов Тетюгино не превышает 32.6 (среднее — 27.1), для лититов Шуньги среднее значение Zr/Hf равно 32 и только для двух образцов эта величина достигает величин 49 и 50.3. Y/No отношение для лититов Тетюгино не

выходит за пределы 16–33, а для лититов Шуньги попадает в интервал 23–28, что близко к величине этого отношения в NASC и что исключает заметное влияние гидротерм при формировании кремнистых пород рассматриваемых участков. Наряду с величинами концентраций микроэлементов в рассматриваемых лититах (см. табл. 2) это указывает на отсутствие заметного поступления рассеянных элементов с гидротермами в момент формирования кремнистых отложений.

Переносу кремнезема способствует щелочная среда, а его осаждение происходит в кислой среде [Кузнецов, 2011]. По данным [Камбалина, 2015] гель кремнезема образуется при pH от 5 до 6. При pH выше 7 гель не образуется, при таких условиях частицы кремнезема заряжаются, что приводит лишь к их укрупнению. При заметном поступлении гидротерм непосредственно в районы формирования лититов должно бы было происходить метасоматическое изменение толщ доломитов, подстилающих лититы. Однако, изменений в доломитах не зафиксировано, границы доломитов и лититов — четкие и резкие.

Редкоземельные элементы

Содержание редких земель в лититах обоих районов низкое (см. табл. 2). Суммарное содержание легких и тяжелых (в скобках) редких земель для лититов Тетюгино и Шуньги заметно отличается. Если LREE (HREE) в лититах Тетюгино составляет 1.13–4.25 (0.17–1.02 ppm), то для лититов Шуньги эти цифры — 0.45–2.12 (0.08–0.23 ppm). При микронзондовом исследовании лититов не было обнаружено присутствия в них минералов-концентраторов редкоземельных элементов (РЗЭ). Учитывая, что в процессе осадконакопления редкие земли концентрируются в терригенной примеси осадка, можно утверждать об отсутствии заметного привноса материала с питающей провинции.

В работе [Ромашкин и др., 2014] показаны спектры распределения редких земель для углеродсодержащих пород Онежской структуры и, в частности, спектр литита, отобранного из разреза Максовской залежи шунгитов. Авторы, к сожалению, не привели данных, по которым были построены спектры. Судя по рисунку приведенного в работе спектра (нормализовано по примитивной мантии), литит, при незначительном суммарном содержании лантаноидов, характеризуется небольшим преобладанием тяжелых редких земель и отсутствием любых аномалий, что не согласуется с нашими данными. Исследуемые нами лититы содержат редкоземельные элементы на уровне 0.01–0.1 от их содержания в североамериканском сланце (NASC), характеризуются отсутствием минералов-концентраторов РЗЭ и незна-

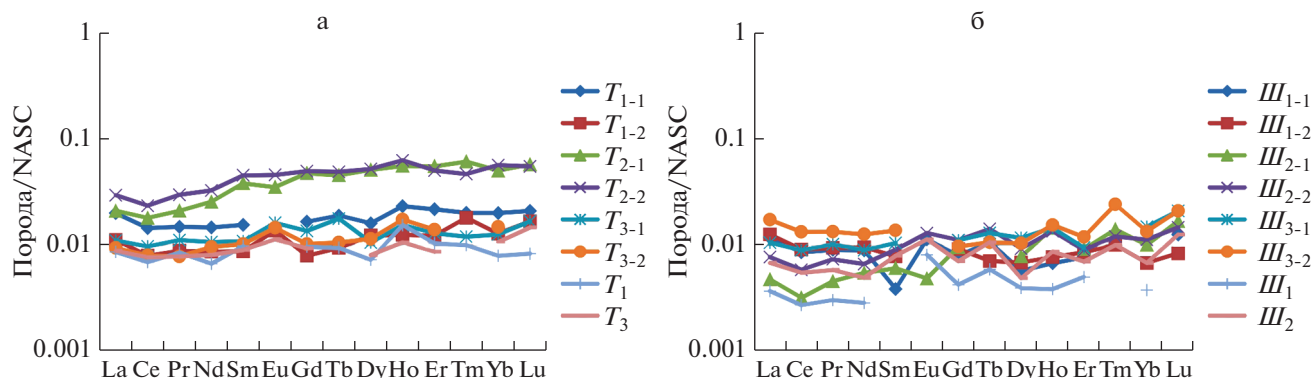


Рис. 5. Спектры редкоземельных элементов в лидитах Тетюгино и Шуньга. Нормировано по североамериканскому сланцу NASC [Gromet et al., 1984].

чительными по величине аномалиями Ce, Gd, частично Eu (см. табл. 2).

Для рассматриваемых образований Онежской структуры отмечается незначительная отрицательная Ce аномалия, не обусловленная положительной аномалией La, т.к. величина $Pr^* = Pr_{NASC} / (0.5Ce_{NASC} + 0.5Nd_{NASC}) \geq 1$. Величина аномалии Ce^* попадает в интервал 0.8–0.9 для лидитов Тетюгино и 0.7–0.9 для лидитов Шуньги. Небольшая отрицательная Ce-аномалия указывает на близкие к восстановительным условия при формировании кремнистых отложений.

Для лидитов Тетюгино величина Gd-аномалии находится в пределах 0.9–3.1, а для подобных образований Шуньги изменяется от 0.7 до 4.8. Для расчета величины Gd-аномалии используют различные формулы (см. ссылки в статье [Louis et al., 2020]), в данной статье аномалия гадолиния была рассчитана по Sm и Tb: $Gd^* = Gd_{NASC} / (0.33Sm_{NASC} + 0.67Tb_{NASC})$ [Webb, Kamber, 2000]. Считается, что положительная Gd^* -аномалия [Ling et al., 2013], как и положительная La-аномалия, характерны для осадков, формировавшихся в равновесии с морской водой, а ее высокие значения указывают на то, что среда при формировании лидитов не была насыщена кислородом [Ge et al., 2013].

Присутствует как небольшая отрицательная, так и значительная положительная Eu-аномалия: $Eu^* = 0.8–1.4$ для лидитов Тетюгино и $Eu^* = 0.6–2.0$ для лидитов Шуньги (см. рис. 4, табл. 2). Положительная Eu-аномалия часто рассматривается как результат гидротермального воздействия на осадки [Johannessen et al., 2017], но она может быть связана и со сменой кислородных/бескислородных условий без влияния флюидов [Rodler et al., 2016].

Учитывая, что для металлоносных осадков открытых частей современного океана, связанных с гидротермальной деятельностью, отмечается на-

личие отрицательных Ce-аномалий, относительное обогащение тяжелыми РЗЭ, отсутствие положительной Eu-аномалии [Маслов и др., 2003], мы не можем утверждать о присутствии гидротерм в местах непосредственного формирования лидитов.

В современных глубоководных илах обнаружены высокие содержания лантаноидов [Такава et al., 2018]. При отсутствии минералов-концентраторов редкоземельных элементов они накапливаются при сорбции глинистыми осадками. Однако в исследуемых лидитах глинистая примесь присутствует в ничтожном количестве.

Возможные условия осадконакопления

Обстановки формирования углеродсодержащих осадочных пород обстоятельно рассмотрены в работе [Юдович, Кетрис, 2015]. Для выяснения условий осадконакопления в древних седиментационных бассейнах используют геохимические показатели [Маслов и др., 2003]. В качестве подобного индикатора условий осадконакопления предлагают отношение Mo/Mn [Холодов, Недумов, 1991]. Его значения в лидитах Тетюгино не выходят за пределы 0.24–1.63; в лидитах Шуньги величина Mn/Mo находится в интервале 0.13–0.38. Подобные величины Mn/Mo отношения указывают на бескислородные эвксинные условия в обоих участках.

Учитывая граничные значения для Mo [Scott, Lyons, 2012], можно предположить отличающиеся условия осадконакопления участков Тетюгино и Шуньга: эвксинные (отсутствие кислорода при одновременном присутствии H_2S) для первого и бескислородные неэвксинные для второго. При эвксинных условиях осадконакопления наблюдается обогащение осадочной породы U, Mo, V [Tribovillard et al., 2006]. Исследуемые лидиты обогащены Mo, и в двух пробах из Тетюгино повышено относительно кларка содержание урана. Ванадий содержится в лидитах в десятки раз

меньше его концентрации в NASC. Это позволяет предположить существование бескислородных неэвксинных обстановок в районе Шуньги и чередование эвксинных и бескислородных неэвксинных условий в районе Тетюгино. Подобная смена обстановок должна была приводить к избыточному осаждению Fe, что фиксируется присутствием в отдельных образцах лидитов Тетюгино распыленного пирита.

Величина показателя $V/V + Ni$, применяемого для определения обстановки осадконакопления, для лидитов Тетюгино попадает в пределы 0.44–0.72 и для сходных образований Шуньги не выходит за пределы интервала 0.49–0.67, что указывает на чередование дисоксидных-аноксидных условий при формировании лидитов в обоих районах.

Величины показателей — индикаторов, а также данные по распределению микроэлементов в лидитах двух районов позволяют прийти к выводу о существовании аноксической неэвксинной обстановки для Шуньги и гетерогенной окислительно-восстановительной (смены эвксинных вод бескислородными—слабокислородными в результате трансгрессии) в Тетюгино.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лидиты из разрезов двух рассматриваемых участков при их несомненном сходстве в химическом, минеральном составе, отличаются по содержанию микроэлементов. В лидитах Тетюгино преобладают биофильные, а в лидитах Шуньги — литогенные микроэлементы. Известно, что в современных поверхностных водах кремнезем находится в состоянии резкого недосыщения. Его содержание в речных водах достигает величины 10–20 мг/л, в морских водах не превышает 0.5–5 мг/л. Растворимость его в воде при 10–20°C, pH = 6–8, являясь постоянной величиной и для дистиллированной воды, и для соленого раствора, достигает величины 100–120 мг/л [Волохин, Иванов, 2007; Волохин, Карабцов, 2009]. Следовательно, химическое осаждение кремнезема из воды невозможно вне вулканических или гидротермальных процессов.

Хотя большинство концентраций микроэлементов в рассматриваемых лидитах находится ниже кларковых величин, подсчитанных для кремневых образований верхней континентальной коры [Григорьев, 2009], величины отдельных геохимических индикаторов (Ce/La) не исключают “отдаленного” воздействия гидротерм. Показательный маркер гидротерм Y/No для лидитов Тетюгино не выходит за пределы 16–33, для лидитов Шуньги его величина попадает в интервал 23–38.

Исследование современных гидротерм [Габлина и др., 2021] показало наличие трех механиз-

мов поступления рудного вещества с гидротермами: снизу, послойно проникающие в осадки и сверху из взвеси гидротермального плюма. По данным указанных авторов при поступлении гидротерм снизу из пород субстрата снижается Eh, pH, карбонатность осадков и наблюдается рост содержаний рудных компонентов. Для лидитов как Тетюгино, так и Шуньги подобного роста рудных компонентов не отмечено. При воздействии гидротерм, послойно проникающих в осадки по проницаемым зонам происходит максимальное накопление Cu, Zn при снижении окислительного потенциала поровых растворов. Характерной чертой является повышенное содержание P и его прямая корреляция с Zn. В лидитах Тетюгино и Шуньга Cu находится в концентрациях значительно превышающей кларк (превышение в 2–4.5 раза в лидитах Тетюгино и в 1.2–2 раза в лидитах Шуньги). Концентрация Zn, за исключением двух проб Тетюгино, не достигает величины кларка, а P в большинстве проб присутствует в количестве ниже пределов его обнаружения.

С поступлением из гидротерм связывают повышенный U (в NASC его содержание равно 2.66 ppm). В лидитах отмечено низкое содержание U. В лидитах Тетюгино его содержание составляет 1.50–2.13 ppm (и только в двух пробах U = 4.09 ppm). В лидитах Шуньги содержание U не превышает 1.41 ppm. Известно, что U удаляется из воды в результате анаэробных процессов [Гордеев, Лисицын, 2014].

Микроэлементный состав лидитов и геохимические показатели не подтверждают существенного вклада гидротерм в их генезис. Убедительных геохимических свидетельств в пользу гидротермального привноса кремнезема гидротермами также не обнаружено. Предположительно микроэлементный состав лидитов двух районов можно связать с их формированием на периферии гидротермальной системы, причем участок Тетюгино находился ближе к месту разгрузки гидротерм, чем Шуньга. Однако это влияние было минимальным.

В тоже время, нельзя привлечь для объяснения генезиса лидитов гидрогенный источник SiO₂ или гидрогенную сорбцию элементов, т.к. текстурно-структурные особенности рассматриваемых пород это не подтверждают. Текстурно-структурные характеристики рассматриваемых нами лидитов также не позволяют рассматривать источником SiO₂ для них седиментационный кремнезем, образованный при разрушении силикатных минералов и присутствовавший в рассеянном состоянии во вмещающих осадках.

Можно предположить поступление кремнезема с глубинными водами при начавшейся трансгрессии в результате тектонических процессов, происходивших в Свекофеннской области. По-

ступавшая в бассейн седиментации океанская вода была обогащена кремнеземом из-за гальмиролиза базальтов, как ятулийских, так и людиковийских, широко распространенных в Свеконской области.

Тем более, что все исследователи, изучавшие особенности геологического строения Шуньгского месторождения отмечали резкую смену пород как по вертикали, так и по горизонтали и обращали внимание на отсутствие постепенных переходов между лититами и доломитами, лититами и шунгитами [Горлов, 1984; Филиппов и др., 1998]. Не отмечены подобные переходы и в разрезе района Тетюгино. Участков окремнения, которые могли бы указывать на поступление свободного кремнезема преимущественно с вулканическими продуктами, либо с гидротермами не зафиксировано. Образование лититов происходило в процессе диагенеза в условиях низкотемпературного метаморфизма в структурных депрессиях на морском дне, где совместно присутствовали кремнистый гель и биогенный осадок. На это указывает постоянное присутствие в лититах углеродистого вещества, обволакивание им кремнезема. При этом происходило уплотнение, обезвоживание осадков, подстилающих лититы. Выжимавшийся при этом раствор поступал в формирующиеся осадки, обогащая их растворенными микроэлементами, поступившими в раствор преимущественно из органического вещества. Это приводило к появлению вышекларковых концентраций отдельных элементов. Механизмы подобного обогащения углеродсодержащих пород микроэлементами и извлечения из ОВ Ni, Cu, Zn, Mo приведены в работе [Савельева и др., 2021]. Часть элементов, а также углекислота, могли поступать при термометаморфизме доломитов, залегающих в разрезах обоих районов ниже лититов. Образующаяся углекислота, создавая кислую среду, также могла способствовать переходу в подвижное состояние и выноса ряда элементов, нижекларковые концентрации которых и показывают лититы.

Химический и микроэлементный состав лититов позволяет рассматривать их как потенциальное сырье для ОЧК (очень чистого кварца), входящего в список стратегического сырья РФ. Шунгитовое вещество, входящее в их состав наряду с SiO₂, может удаляться при термообработке. При небольшой мощности (порядка 6–9 м) лититы распространены на значительной площади Северо-Онежского синклинория.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Аналитического центра Института геологии Карельского НЦ РАН за помощь в исследовании лититов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы проводились в рамках гос. задания ИГ КарНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинория / Ред. М.М. Филиппов, В.А. Мележик. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006. 80 с.
- Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. М.: Недра, 1975. 280 с.
- Васильев В.И., Жатнуев Н.С., Рычагов С.Н., Васильева Е.В., Санжиев Г.Д. Массоперенос и минералообразование в магматогенно-гидротермальных системах по результатам численного физико-химического моделирования // Литосфера. 2010. № 3. С. 145–152.
- Волохин Ю.Г., Иванов В.В. Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихоте-Алиня // Литология и полез. ископаемые. 2007. № 4. С. 406–425.
- Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Благородные металлы в углеродистых кремнях триаса Сихоте-Алиня // ДАН. 2009. Т. 426. № 1. С. 84–89.
- Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Попова Е.А. и др. Минеральный состав и геохимическая зональность донных осадков гидротермального узла Победа 17°07.45' с.ш. – 17°08.7' с.ш. Срединно-Атлантического хребта // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 2. С. 101–121.
- Галдобина Л.П., Шидловски М., Соколов В.А. и др. Исследование шунгитов нижнего протерозоя Карелии методом углеродных изотопов // 27 Международный Геол. конгресс. Тезисы докладов. Т. 2. М., 1984. С. 292.
- Геология шунгитоносных вулканоогенно-осадочных образований протерозоя Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1982. 208 с.
- Геологический словарь / В трех томах / Издание третье, перераб. и доп. / Гл. ред. О.В. Петров. Т. 2. К–П. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2011. 480 с.
- Геологический словарь / В трех томах / Издание третье, перераб. и доп. / Гл. ред. О.В. Петров. Т. 3. Р–Я. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2012. 440 с.
- Геологический словарь / В 2-х томах / Под ред. К.Н. Паффенгольца и др. М.: Недра, 1978.
- Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М.: Матушкина И.И., 2012. 452 с.
- Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 5–6. С. 721–744.
- Горлов В.И. Онежские шунгиты (геология, генезис, прогнозная оценка) / Дисс. канд. геол.-мин. наук. Петрозаводск, 1984. 226 с.
- Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 383 с.
- Гурский Ю.Н. Особенности химического состава иловых вод Белого моря // Океанология. 2005. Т. 45(2). С. 224–239.

- Камбалина М.Г. Определение общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах методами атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и спектрофотометрии / Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Томск, 2015. 25 с.
- Кузнецов В.Г. Эволюция кремнеаккумуляции в истории Земли и ее соотношение с развитием биоты // Докл. АН. 2011. Т. 441. № 6. С. 775–779.
- Курносков В.Б., Коновалов Ю.И. Изменение минерального и химического состава силлов при внедрении в осадочный покров, впадина Гуаймас, Калифорнийский залив (скважины DSDP 477, 477A, 478, 481/481A) // Тихоокеанская геология. 2022. Т. 41. № 3. С. 76–91. <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2022-41-3-76-91>
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Петров Г.А. К оценке редокс-обстановок рифейских и вендских бассейнов осадконакопления западного склона Урала // Литосфера. 2003. № 2. С. 75–93.
- Медведев П.В. Ископаемая нефть, органическое вещество и фоссилии в отложениях нижнего протерозоя Онежского синклинали // Ученые записки ПетрГУ. 2009. № 5. С. 54–60.
- Медведев П.В., Ромашкин А.Е., Филиппов М.М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород // Геология и полезные ископаемые Карелии. Институт геологии Карельского научного центра РАН. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. С. 120–128.
- Новикова Г.В., Шульга Н.А., Лобус Н.В., Богданова О.Ю. Адсорбция катионов тяжелых металлов полиметаллическими сульфидами гидротермальных полей Брокен-Спур и Таг Атлантического океана // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 65–74.
- Общая стратиграфическая шкала нижнего докембрия России. Объяснительная записка. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 13 с.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горюхов И.М., Васильева И.М., Горюховский Б.М. Рb-Рb возраст ятулийских карбонатных пород: туломозерская свита юго-восточной Карелии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 4. С. 20–33.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерализация) / Отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
- 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, 2014. С. 74–85.
- Русаков В.Ю. Механизмы формирования морских гидротермально-осадочных отложений (на примере четвертичных гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта и гидротермально-осадочных отложений среднего палеозоя Южного Урала) / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: ГЕОХИ, 2014. 56 с.
- Савельева О.Л., Савельев Д.П., Палесский С.В. Углеродистые породы в меловых отложениях п-ова Камчатский Мыс: геохимия, металлоносность и условия накопления // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 3. С. 41–53.
- Светов С.А., Степанова А.В., Чаженина С.Ю. и др. 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. <https://doi.org/10.17076/geo140>
- Степанова А.В., Самсонов А.В., Ларионов А.Н. Заключительный эпизод магматизма среднего палеопротерозоя в Онежской структуре: данные по долеритам Заонежья // Труды КарНЦ РАН. 2014. № 1. С. 3–6.
- Степанова А.В., Сальникова Е.Б., Самсонов А.В. и др. Основной магматизм 2.0 млрд лет в Онежской структуре Фенноскандинавского щита: первые результаты U-Pb (ID-TIMS) датирования бадделита // Возраст и корреляция магматических, метаморфических, осадочных и рудообразующих процессов. Материалы VIII Российской конференции по изотопной геохронологии. СПб., 2022. С. 148–149.
- Филиппов М.М., Дейнес Ю.Е. Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2018. 261 с.
- Филиппов М.М., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 3. С. 323–332.
- Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 280 с.
- Шатров В.А., Войцеховский Г.В. Применение лантаноидов для реконструкций обстановок осадкообразования в фанерозое и протерозое (на примере разрезов чехла и фундамента Восточно-Европейской платформы) // Геохимия. 2009. № 8. С. 805–824.
- Холодов В.Н., Недумов Р.И. О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов // Изв. АН. СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С. 74–82.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. М., Берлин: Директ-Медиа, 2015. 272 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основные закономерности геохимии марганца. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2013. 40 с.
- Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Roshkova N.N. et al. Shungites: The C-rich rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. P. 1363–1378.
- Calvert S.E., Pedersen T.F. Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application / Eds C. Hillaire-Marcel, A. de Vernal // Paleoclimatology of the Late Cenozoic. Part 1. Methods. N. Y.: Elsevier, 2007. P. 567–644. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01019-6](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01019-6)
- Ge L., Jiang S.-Y., Swennen R. et al. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: evidence from trace and rare earth element geochemistry // Marine Geology. 2010. V. 277. P. 21–30.
- Gromet P., Dymek R., Hoskin L., Krotev R. The North American shale composite. Its compilation, major and trace

- element characteristics // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
- Hannah J.L., Stein H.J., Zimmerman A. et al. Re-Os geochronology of shungite: A 2.05 Ga fossil oil field in Karelia // The 33rd International Geological Congress // Abstracts. Oslo, 2008.
- Črne A.E., Melezhik V.A., Prave A.R. et al. Zaonega Formation: FAR-DEEP Holes 12A and 12B, and neighbouring quarries / Eds V.A. Melezhik, A.E. Fallick, L.R. Kump, A. Lepland, A.R. Prave, H. Strauss // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*. V. 2. Heidelberg: Springer, 2013a. P. 946–1007.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29659-8_4
- Črne A.E., Melezhik V.A., Prave A.R. et al. Zaonega Formation: FAR-DEEP Hole 13A / Eds V.A. Melezhik, A.E. Fallick, L.R. Kump, A. Lepland, A.R. Prave, H. Strauss // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*. V. 2. Heidelberg: Springer, 2013b. P. 1008–1046.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29659-8_4
- Johannessen K.C., Vander Roost J., Dahle H. et al. Environmental controls on biomineralization and Fe-mound formation in a low-temperature hydrothermal system at the Jan Mayen Vent Fields // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. V. 202. P. 101–123.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.016>
- Joosu L., Lepland A., Kirsimäe K. et al. The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: The environmental setting for phosphogenesis // *Chemical Geology*. V. 2015. 395. P. 88–107.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.013>
- Kontinen A., Peltonen P., Huhma H. Description and genetic modelling of the Outokumpu-type rock assemblage and associated sulphide deposits // Final technical report for GEOMEX // *Geol. Survey of Finland*. 2006. 378 p.
- Ling H.F., Chen X., Li D. et al. Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications for oxygenation of coeval shallow seawater // *Precamb. Res.* 2013. V. 225. P. 110–127.
- Louis P., Messaoudene A., Jrada H. et al. Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 742. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>
- Martin A.P., Prave A.R., Condon D.J. et al. Multiple Palaeoproterozoic carbon burial episodes and excursions // *Earth Planet Sci. Lett.* 2015. V. 424. P. 226–236.
- Medvedev P.V., Philippov M.M., Romashkin A.E., Vavra N. Primary organic matter and lithofacies of siliceous shungite rocks from Karelia // *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie*. 2001. V. 11. P. 641–658.
- Melezhik V.A., Črne A.E., Prave A.R. et al. The Onega Basin. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*. V. 2. The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Series: *Frontiers in Earth Sciences* / Eds V.A. Melezhik et al. Heidelberg: Springer, 2013. P. 769–1046.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29659-8_4
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Philippov M.M. et al. Giant Palaeoproterozoic Petrified Oil Field in the Onega Basin // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*. V. 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. *Frontiers in Earth Sciences*. Springer, 2013. P. 1202–1212.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Philippov M.M. et al. Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth-Science Reviews*. 1999. V. 47. P. 1–40.
- Outokumpu Deep Drilling Project 2003–2010 / Ed. I.T. Kukkonen // *Geol. Survey of Finland*. Sp. Pap. 2011. V. 51. 252 p.
- Priyatkin N., Khudoley A.K., Ustinov V.N., Kullerud K. 1.92 Ga kimberlitic rocks from Kimozero, NW Russia: Their geochemistry, tectonic setting and unusual field occurrence // *Precamb. Res.* 2014. V. 249. P. 162–179.
- Puchtel I.S., Arndt N.T., Hofmann A.W. et al. Petrology of mafic lavas within the Onega plateau, central Karelia: evidence for 2.0 Ga plume-related continental crustal growth in the Baltic Shield // *Contrib. Miner. Petrol.* 1998. V. 130. P. 134–153.
- Puchtel I.S., Brugmann G.E., Hofmann A.W. Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 170. P. 447–461.
- Rodler A.S., Frei R., Gaucher C., Germs G.J.B. Chromium isotope, REE and redox-sensitive trace element chemostratigraphy across the late Neoproterozoic Ghaub glaciation, Otavi Group, Namibia // *Precamb. Res.* 2016. V. 286. P. 234–249.
- Santos R.V., Dantas E.L., de Oliveira C.G. et al. Geochemical and thermal effects of basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation // *Journal of South American Earth Sciences*. 2009. V. 28(1).
<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.12.002>
- Scott C., Lyons T.W. Contrasting Molybdenum Cycling and Isotopic Properties in Euxinic versus Non-Euxinic Sediments and Sedimentary Rocks: Refining the Paleoproxies // *Chem. Geol.* 2012. Iss. 324–325. P. 19–27.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.012>
- Takaya Y., Yasukawa K., Kawasaki T. et al. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements // *Nature. Scientific Reports*. 2018. Article № 5763.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-23948-5>
- Tribouillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update // *Chem. Geol.* 2006. V. 232. Iss. 1–2. P. 12–32.
- Webb G.E., Kamber B.S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. P. 1557–1565.

Lidites of the North Onegian Synclinorium of Karelia, Their Trace Element Composition and Possible Genesis

N. I. Kondrashova^{1, 2, *}, P. V. Medvedev^{1, 2, **}

¹*Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS, Pushkinskaya str., 11, Petrozavodsk, 185910 Russia*

²*Petrozavodsk State University, Lenina prosp., 33, Petrozavodsk, 185910 Russia*

**e-mail: kondr@krc.karelia.ru*

***e-mail: pmedved@krc.karelia.ru*

We studied of Paleoproterozoic siliceous rocks (lidites) geochemistry from the North-Onegian synclinorium (Karelia). The objects of research are represented by 16 samples of lidites selected from one stratigraphic level in geological sections of two sites – Tetyugino and Shunga. Their structural characteristics and mineral composition features were studied using a scanning electron microscope with an energy-dispersion microanalyzer. The trace elements were determined by the inductively coupled plasma mass spectrometric method (ICP MS). Tetyugino lidites contain biophilic elements (P, Co, Cu, Mo, V, Ba) predominantly, while Shunga lidites – lithophilic elements (Li, Rb, Cs). The trace element composition of lidites indicates that their formation took place on the periphery of the hydrothermal system, while the Tetyugino site was closer to the place of hydrothermal discharge than Shunga. The peculiarities of the lidites chemical composition allow us to consider them as raw materials for very pure quartz.

Keywords: lidite, siliceous rocks, phthanite, rare earth elements, inductively coupled plasma mass spectrometry, Paleoproterozoic, North Onegian synclinorium, Karelia.