

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Климова Екатерина Владимировна

**ГЕОХИМИЯ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ
ФОРМИРОВАНИИ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ
ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА**

*Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых*

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
Фелицын Сергей Борисович

Санкт-Петербург
2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
ГЛАВА 1. Строение, состав, геохимические особенности докембрийских кор выветривания Карелии.....	9
1.1. Особенности докембрийских кор выветривания Фенноскандинавского щита.....	9
1.2. Типовой разрез раннедокембрийских кор выветривания Карелии, развитых по гранитоидам.....	11
ГЛАВА 2. Геологическое строение района работ	14
2.1. Геологическое строение восточной части Фенноскандинавского щита.....	14
2.2. Геологическая характеристика района работ. Янисъярвинская структура	17
2.3. Геологическая характеристика района работ. Лехтинская структура	25
ГЛАВА 3. Особенности химического состава палеопротерозойских кор выветривания Карелии.....	30
3.1. Особенности химического состава предъятулийского профиля выветривания Янисъярвинской структуры	30
3.2. Особенности химического состава предсариолийского профиля выветривания Лехтинской структуры	31
ГЛАВА 4. Материал и методика экспериментов.....	32
4.1. Методика экспериментов с гранитоидом.....	33
4.2. Методика экспериментов с аутигенной компонентой.....	35
ГЛАВА 5. Реконструкция минерального состава глинистой зоны палеопротерозойских кор выветривания Карелии.....	37
ГЛАВА 6. Геохимия дренажных растворов	48
6.1. Реконструкция условий формирования палеопротерозойских профилей выветривания на материале модельных экспериментов.....	48
6.2. Особенности формирования докембрийских кор выветривания Фенноскандинавского щита.....	63
Заключение	76
Список литературы.....	77
Приложение.....	85

Введение

Актуальность работы

Изучение кор выветривания имеет большой теоретический и практический интерес. Коры выветривания играют огромную роль в формировании осадочной оболочки Земли (*Kirsimäe, Melezhik, 2013*), являясь начальными продуктами экзогенной дифференциации первичного мантийного вещества и поставщиками в бассейны седиментации высокозрелого терригенного материала, и они являются источником уникальной информации о составе и закономерностях эволюционных изменений литосферы, атмосферы и гидросферы.

Докембрийские коры выветривания, несмотря на принципиальное сходство с современными гипергенными покровами, значительно отличаются от фанерозойских аналогов меньшей мощностью, которая составляет, как правило, первые метры и относятся к типу глинистых кор выветривания. Коры выветривания глинистого типа характеризуются мультиэлементным составом с накоплением калия и рубидия в наиболее выветренных участках профиля (*Алфимова, Матреничев, 2006, Novoselov and de Souza Filho, 2015, Land et al., 2018*). Накопление калия в глинистой зоне древних профилей выветривания может иметь отношение к проблеме K/Na биогеохимического парадокса (*Наточин, Ахмедов, 2005*). Для клеточной жидкости организмов характерно преобладание ионов K^+ над ионами Na^+ и доминирование калия не случайно, так как присутствие калия необходимо для синтеза белка, в то время как ионы Na^+ ингибируют работу белоксинтезирующей системы. Если жизнь зародилась в морской среде, то логично считать, что солевой состав жидкости в первичных примитивных клетках должен был совпадать с солевым составом среды. Однако в солевом составе Мирового океана содержание Na^+ заметно превосходит содержание K^+ ($K/Na \sim 0.02$) и считается, что подобное соотношение удерживалось в течение всей геологической истории Земли. Попытки решения этого парадокса включают обоснование восстановленного характера первичной атмосферы, в котором преобладающим углеродсодержащим компонентом был CH_4 , а не CO_2 (*Галимов, Рыженко, 2008*) или локальность существования условий с высоким отношением K/Na (*Наточин и др., 2012*).

Метаморфизм и деформации, наложенные на докембрийские коры выветривания, затушевывают наиболее явные геологические и петрографические признаки, характерные для гипергенных образований, поэтому выявление и изучение их намного сложнее, чем изучение неизменённых профилей выветривания более молодого возраста. Наибольшую неопределённость при изучении докембрийских объектов вносят метаморфические

преобразования минералов аутигенного компонента коры выветривания. Современные исследования глинистых минералов свидетельствуют о высокой степени вариативности их химического состава и параметров кристаллической структуры (*Ramseyer, 1986, Дриц и др., 2013*). В то же время именно глинистые минералы аутигенной составляющей коры выветривания, ввиду крайне высокой сорбционной ёмкости, определяют главные тенденции перераспределения мобилизованных компонентов.

Поскольку аутигенные глинистые минералы в процессах превращения осадка в горную породу претерпевают необратимые структурные и геохимические преобразования, определение начального минерального состава глинистой зоны гипергенного профиля с использованием литологических методов крайне затруднительно и требует большого количества допущений (*Алфимова, Матреничев, 2006*). Значительные различия строения и состава кор выветривания раннего докембрия и фанерозоя ограничивают применимость метода аналогий при реконструкции условий экзогенного литогенеза на ранних этапах геологического развития Земли. Попытки решения прямой литологической задачи – определение условий формирования осадка, из которого в дальнейшем формируются горные породы (*Матреничев, Климова, 2015*), также представляют собой весьма сложную задачу и определяют необходимость экспериментального исследования.

Интерес дренажных растворов в связи с проблемой выветривания горных пород и формирования коры выветривания начался с изучения подвижности химических элементов и стадийности выщелачивания, последних из алюмосиликатных горных пород (*Полынов 1956*). Гидрогеохимия обогатилась знанием характера процессов выщелачивания горных пород, были выяснены основные факторы, которые контролируют поведение элементов в растворе и переход их в твердую фазу, стали полнее знания о химическом составе подземных вод и закономерностях их распределения в земной коре (*Перельман, 1968, 1972, 1973, 1975; Лукашев 1956, 1963, 1964; Гинзбург, 1963; Педро, 1971 и др.*). Большой вклад в развитие гидрогеохимии, а так же решение вопросов, связанных с формированием состава подземных вод, равновесием их с горными породами, геохимией процессов выветривания, кинетикой реакций породообразующих минералов с водными растворами внесли российские и зарубежные исследователи (*Шварцев, 2005; White et al., 1995*).

К настоящему времени существуют две группы моделей, описывающих эволюцию состава атмосферы (*Ohmoto, 2004, Bekker and Holland, 2012, Gumsley et al., 2017, Holland, 2006*). Согласно одной из них (модель Cloud-Walker-Holland-Kasting), уровень содержания кислорода в атмосфере 2.4-2.1 млрд. лет назад был на несколько порядков ниже, чем в современной атмосфере. Альтернативная модель Dimroth-Ohmoto предполагает неизменное и близкое к

современному содержанию кислорода за все время геологической истории Земли. Поскольку подвижность и биологическая доступность большинства элементов-нутриентов в континентальных обстановках зависит не только от величины Eh среды зоны гипергенеза, реконструкция рН условий гипергенных преобразований в раннем докембрии является актуальной задачей исторической геохимии. Этот вопрос привлекает большое внимание российских и зарубежных исследователей (*Zerkle et al., 2012; Novoselov et al., 2014*).

Актуальность диссертационного исследования обусловлена выяснением механизмов взаимодействия, состояния равновесия и геологической эволюции в системе вода-порода, без знания которых невозможно полноценно решать многие вопросы гидрогеохимии, геохимии, минералогии, литологии, рудообразования и т.д.

Исследования геохимических процессов в системе вода-порода имеют и практический интерес, так как открывают возможности для решения важнейшей геологической проблемы – выявления экзогенного рудогенеза.

Целью работы является реконструкция условий формирования палеопротерозойских профилей выветривания на материале модельных экспериментов по выщелачиванию гранитоидов растворами различной кислотности и взаимодействию таких растворов с аутигенной компонентой кор выветривания.

Задачи работы

- Разработка методики экспериментального исследования формирования коры выветривания;
- изучение геологического строения и химического состава докембрийских кор выветривания Карелии;
- выявление среди современных осадков аналогов аутигенной компоненты палеопротерозойских кор выветривания и их комплексное исследование;
- экспериментальное изучение эволюции химического состава дренажных вод в зависимости от времени взаимодействия гранитного субстрата с растворами различной кислотности в окислительных и бескислородных условиях;
- оценка сорбционной способности материала — аналога аутигенной компоненты палеопротерозойских кор выветривания;
- реконструкция состава дренажных растворов палеопротерозойских кор выветривания.

Научная новизна

В настоящее время не существует разработанной методики экспериментального изучения эволюции состава дренажных растворов. Сама задача является достаточно новой в

изучении гипергенных процессов докембрия. В диссертационном исследовании впервые был использован комплексный подход к изучению геологии, геохимии и минералогии древних кор выветривания и их современных аналогов. (1) Установлены граничные условия для формирования дренажных растворов зоны гипергенеза с общей минерализацией более 100 мг/л, при взаимодействии древних гранитоидов с водными растворами при различной экспозиции. (2) Установлена зависимость перераспределения главных и РЗЭ от рН, кислотообразующего агента и Eh среды, что позволило оценить возможные вариации условий гипергенеза в палеопротерозое Балтийского щита. (3) Впервые дана оценка влияния длительности взаимодействия системы вода-порода на перераспределение РЗЭ между субстратом и дренажными растворами.

Практическая значимость

Предлагаемый подход позволяет на новом уровне оценить влияние динамики взаимодействия на состав дренажных растворов зоны гипергенеза кислых пород и реконструировать процессы перераспределения и накопления рудных компонентов при гипергенезе.

Фактический материал и методы исследования

В основу положен материал, собранный автором в ходе полевых работ 2006-2011 гг на территории Карелии. Исследования проводились в Куолярвинской, Сегозерской, Янисъярвинской и Лехтинской синклинойной структурах. Полевые исследования включали детальное геологическое картирование опорных участков и геохимическое опробование реперных объектов. Так же в работе были исследованы образцы глинистых пород, отобранные в ходе спелеологических экспедиций в пещерах Урала: пещ. Сумган-Кутук, пещ. Шульган-Таш (Капова); Кавказа: пещ. Каньон, пещ. Ручейная, пещ. Крубера (Воронья) и Крыма: пещ. Каскадная.

В ходе камеральных исследований было изучено около 250 шлифов, выполнено более 150 определений содержания породообразующих и редкоземельных элементов. Содержания породообразующих элементов в образцах гранитоидов, коры выветривания и глинистых отложений пещер определялись методом рентгено-флюорисцентного анализа и редкоземельных элементов методом ICP-MS во Всероссийском Геологическом Институте им. А.П. Карпинского. Изучено около 50 образцов глинистых отложений методом РФА. Проведено более 50 оригинальных экспериментов по выщелачиванию гранитоидов и современных аналогов аутигенной компоненты палеопротерозойских кор выветривания растворами в разных условиях (с переменными рН, Eh и времени выщелачивания). Серия экспериментов в аргоновой

среде проводилась в институте эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН. Кислотность экспериментальных растворов определялась рН-метром InoLab.

В работе были использованы составы хондрита CI (C1) (*McDonoug et al., 1995*); североамериканского глинистого сланца (NASC) (*Taylor. et al., 1985*); среднего австралийского постархейского сланца (PAAS) (*Taylor et al., 1985*).

Аномальные значения для церия, европия и тетрадного эффекта лантаноидов рассчитаны по формулам (*Irber, 1999*):

$$\text{Ce/Ce}^* = \sqrt{(\text{Ce}/10^{0.5\log\text{La}+0.5\log\text{Pr}})}$$

$$\text{Eu/Eu}^* = \sqrt{(\text{Eu}/10^{0.5\log\text{Sm}+0.5\log\text{Gd}})}$$

Величина тетрад-эффекта была рассчитана по формуле:

$$\text{TE}_1 = \sqrt{(\text{Ce}/10^{0.67\log\text{La}+0.33\log\text{Nd}})} + \sqrt{(\text{Pr}/10^{0.33\log\text{La}+0.67\log\text{Nd}})} - 1.$$

Защищаемые положения

1. *Образование палеопротерозойских кор выветривания по гранитоидам происходило в окислительных обстановках под воздействием кислых метеорных вод с формированием слабоминерализованных дренажных растворов с суммарным содержанием катионов от 20 мг/л до 100 мг/л.*

2. *Концентрация лантаноидов в дренажных растворах профиля выветривания по гранитоидам уменьшается от 1 мг/л до 1 мкг/л в результате взаимодействия с аутигенной компонентой коры выветривания. Величина цериевой аномалии в дренажных растворах зависит от интенсивности дренирования профиля выветривания.*

3. *Область существования дренажных растворов с преобладанием K над Na, при выветривании кислых пород, ограничена профилем выветривания.*

Структура и объем работы

Работа содержит 6 глав, введение и заключение, в которых обосновываются защищаемые положения, 53 рисунка, 34 таблицы. Список литературы включает 101 наименование.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований и защищаемые положения. В главе 1 приведены сведения о строении и составе докембрийских кор выветривания Карелии. Глава 2 содержит сведения о геологическом строении Восточной части Фенноскандинавского щита и непосредственном участке работ. Глава 3 содержит сведения о химическом составе пород палеопротерозойских кор выветривания Карелии по гранитоидам. В главе 4 описан материал и методика экспериментальных исследований. Глава 5 посвящена реконструкции минерального состава глинистой зоны палеопротерозойских кор выветривания Карелии по гранитоидам. В главе 6

приведены обоснования защищаемых положений, а так же геохимические особенности состава дренажных растворов и реконструкция условий формирования палеопротерозойских кор выветривания по гранитоидам. В заключении подводятся краткие итоги работы.

Апробация

Результаты исследований были представлены на конференциях: молодежные конференции, посвященные памяти К.О. Кратца 2006-2015 гг., конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», Сыктывкар, 2005, международная научная конференция «New directions of Investigations in Earth Sciences», Баку, 2007; международная научная конференция «Clay and clay minerals», Будапешт, 2010; международная научная конференция «4th international student geological conference», Брно, 2013.

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, включающих 5 статей в рецензируемых журналах списка ВАК.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю С.Б. Фелицыну и коллегам по изучению процессов гипергенеза В.А. Матреничеву и Н.А. Алфимовой за неоценимую помощь. Всестороннюю поддержку на всех этапах автору оказал А.Б. Вревский.

Автор благодарит С.Г. Скублова, В.Н. Подковырова, Д.В. Доливо-Добровольского, А.В. Березина, В.М. Саватенкова, за обсуждение результатов исследования, Т.Ф. Зингер, В.В. Травина и Н.В. Матреничева за совместные полевые работы.

Автор искренне благодарен О.Л. Галанкиной, Т.Л. Турченко, З.Б. Смирновой, В.Ф. Сапега, сотрудникам Центра изотопных исследований ВСЕГЕИ и Минералогической лаборатории ИГГД РАН за подготовку и проведение аналитических исследований. Особую признательность автор выражает А.В. Матреничеву, А.Е. Мельнику, Н.М. Королеву.

Исследование выполнено по теме НИР Института геологии и геохронологии докембрия РАН FMUW-2022-0004.

Глава 1. Строение, состав, геохимические особенности докембрийских кор выветривания Карелии

Кора выветривания является единственным геологическим объектом, который формируется на границе лито-, гидро- и атмосферы и может сохранять информацию об этих оболочках. Поэтому, исследование остаточных кор выветривания представляется исключительно важным для понимания особенностей экзогенных процессов на ранних этапах развития Земли. Гипергенез — процессы химического и физического преобразования минералов и горных пород в верхних частях земной коры и на её поверхности под воздействием атмосферы, гидросферы и живых организмов при температурах, характерных для поверхности Земли. Остаточные или несмещенные продукты выветривания, остающиеся на месте разрушения материнских (коренных) горных пород, представляют собой один из важных генетических типов континентальных образований и называют элювием. Под зоной коры выветривания понимают часть коры, обладающую определённым минеральным составом, физическими свойствами и структурно-текстурными особенностями. В зависимости от состава исходных пород эти зоны слагаются различными минеральными ассоциациями. Совокупность зон называется профилем коры выветривания. Глинистый тип коры выветривания - кора выветривания, где конечными продуктами гипергенеза являются различные глинистые породы, состоящие преимущественно из слоистых алюмосиликатов групп гидрослюд, монтмориллонита, каолинита.

Гипергенные (дренажные) растворы - растворы, образовавшиеся при взаимодействии природной воды с горными породами, которые участвуют в разрушении и образовании минералов. Образующийся при гипергенезе материал может частично оставаться на месте (элювий), частично осаждается на путях миграции (так образуется аллювий, делювий, коллювий и др.) и достигать конечных бассейнов стока - озёр, морей и океанов. Под континентальным стоком понимается дренажный раствор, покидающий профиль выветривания.

1.1. Особенности докембрийских кор выветривания Фенноскандинавского щита

В карельском регионе Фенноскандинавского щита описано большое количество метагипергенных образований, в том числе более 30 выходов предьятулийских (эпиархейских)

и ятулийских (протерозойских) кор выветривания гранитоидных пород, что позволяет выделить определенные характерные черты строения древних профилей выветривания (*Грайзер, 1985*).

Обширный эмпирический материал по палеопочвам и корам выветривания свидетельствует с одной стороны, о принципиальном сходстве и едином стиле формирования гипергенных объектов от раннего докембрия до настоящего времени, но с другой стороны отражает специфичность древних гипергенных образований. Так, не подвергается сомнению тот факт, что как в древних, так и в современных корах выветривания происходит перераспределение катионов первичных пород с выносом наиболее подвижных из них. Привнос всегда относителен, и отдельные компоненты накапливаются в результате их инертного поведения. Наиболее существенными отличиями является незначительная мощность древнейших профилей выветривания (первые метры) и накопление K_2O в наиболее выветренных участках профиля (*Михайлов, 1986*), тогда как фанерозойские аналоги характеризуются значительной мощностью (сотни метров) и выносом всех щелочных и щелочноземельных элементов с резким обогащением резидюатов глиноземом. В настоящий момент не существует единого мнения о причинах специфического химического состава раннедокембрийских кор выветривания. Ряд исследователей, вслед за Б.М. Михайловым (*Михайлов, 1986*) считают, что формирование маломощных кор выветривания, наиболее выветренные горизонты которых обогащаются K_2O , есть первичная особенность раннедокембрийского гипергенеза, обусловленная уникальными характеристиками среды выветривания. Вторая точка зрения наиболее четко выражена В.К. Головенком (*Головенко, 1975*) и состоит в том, что отсутствие в строении профилей зоны, из которой вынесены все щелочные металлы, и сложенной преимущественно окислами алюминия, объясняется не полной сохранностью раннедокембрийских кор выветривания. В тоже время, существует мнение, что объекты, относимые к корам выветривания, могли формироваться не на поверхности, а на глубине, под воздействием метасоматических растворов и, таким образом, представляют собой зоны кислотного выщелачивания. Для пород, подвергавшихся метасоматической переработке и кислотному выщелачиванию характерно зональное строение профиля с однонаправленным изменением химического состава пород, а именно с выносом большинства породообразующих окислов и привносом калия.

Образование кор выветривания с возрастом от 2.8 до 2.1 млрд лет на породах гранитоидного состава Балтийского щита и других районов происходило под воздействием дренажных растворов с величиной рН 4-6 (*Алфимова и др., 2006*). Главными агентами выветривания на ранних этапах развития Земли принято считать H_2O и CO_2 (*Грайзер, 1985*).

1.2. Типовой разрез раннедокембрийских кор выветривания Карелии, развитых по гранитоидам

В строении профилей выветривания, развитых по кислому субстрату, не зависимо от времени их формирования и климатических условий, господствовавших на территории Карелии в момент их образования, отмечается ряд схожих признаков. В наиболее полных профилях выветривания пород раннего докембрия Карелии наблюдаются следующие зоны: зона физической дезинтеграции субстрата, зона элювиальной брекчии и глинистая зона (рис. 1). Выделяемые зоны связаны между собой постепенными переходами и являются отражением различных стадий единого гипергенного процесса. Выделяемые по геолого-петрографическим признакам зоны могут быть пространственно как совмещены, так и разобщены. Положение выделяемых зон относительно друг друга определялось, вероятно, особенностями геоморфологического положения каждого конкретного гипергенного объекта (высота территории над уровнем моря, расчлененность палеорельефа, степень обводненности объекта и положение «уровня грунтовых вод») в момент его формирования.

В зоне физической дезинтеграции пород происходит дробление материнского субстрата на остроугольные обломки различного размера, которые цементируются материалом, по составу аналогичным субстрату, но значительно более мелкозернистым. Как такового изменения минерального и химического состава пород в этой зоне не происходит.

В зоне элювиальной брекчии неокатанные обломки пород и минералов составляют более 50% от объема породы. Размер этих обломков различен – от первых мм до 50-100 см. Цемент элювиальной брекчии представлен мелкозернистым песчаным материалом, образованным при разрушении субстрата. Минеральный состав цемента элювиальной брекчии характеризуется увеличением кварца и слюд. Главными новообразованными минералами этой зоны являются карбонаты (*Alfimova et al., 2022*). Карбонаты в породах этой зоны цементируют обломки пород субстрата и отдельных минералов и образуют идиоморфные кристаллы. Геохимическое изучение пород свидетельствует о том, что для этой зоны характерно увеличение содержания кальция (*Salminen et al., 2013, Soomer et al., 2019*) часто магния и марганца, при этом остальные порообразующие компоненты выносятся.

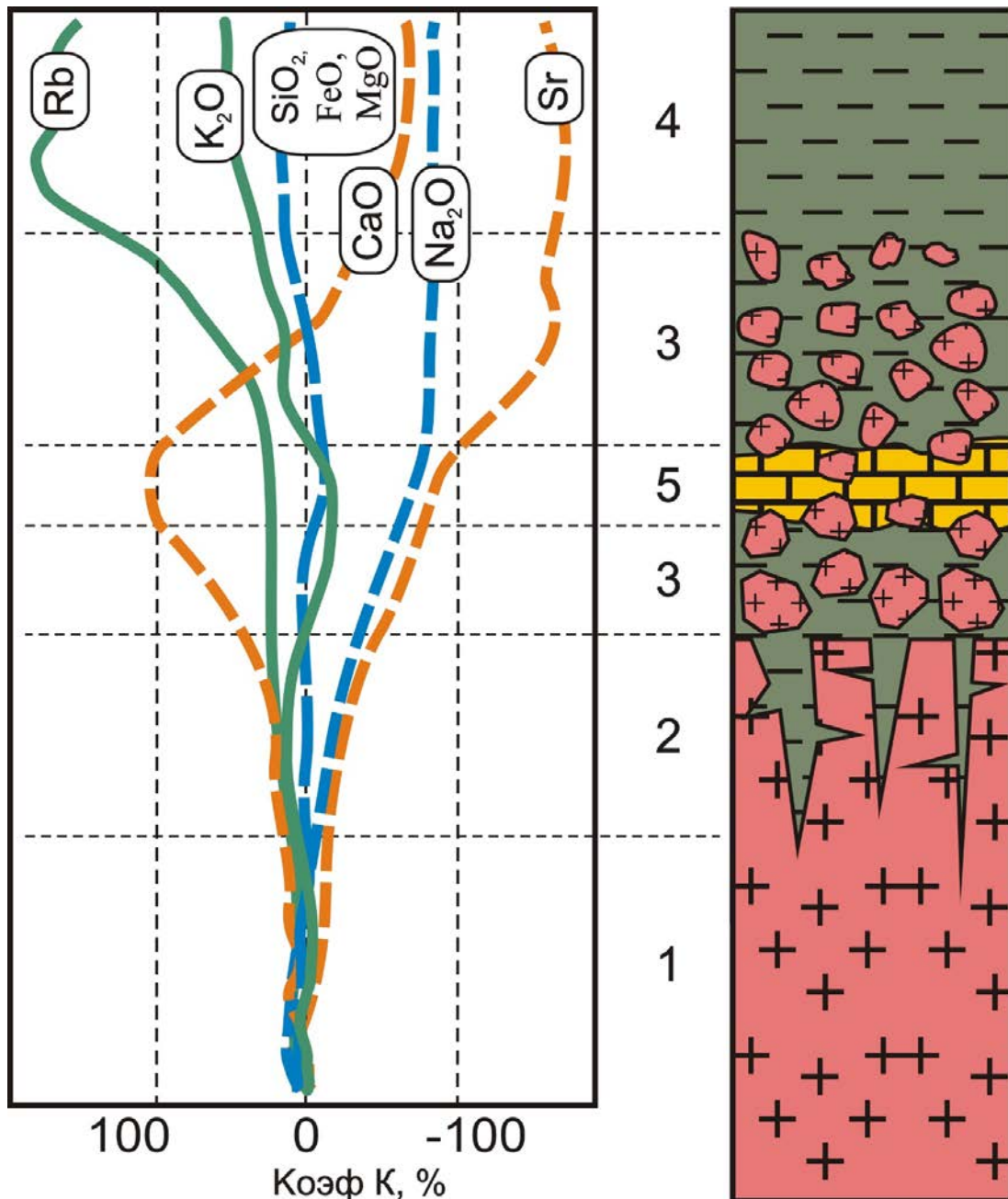


Рис.1. Типовой разрез раннедокембрийских кор выветривания Карелии, развитых по гранитоидам, и соответствующие изменения химического состава по разрезу. (Алфимова, 2010). Зоны: 1- субстрат; 2 – зона начальной физической дезинтеграции пород субстрата; 3- зона элювиальной брекчии; 4 – глинистая зона; 5 – участки развития аутигенных карбонатных минералов. $K = [(K_{эл.кв.} - K_{эл.суб.}) / K_{эл.суб.}] * 100$, где $K_{эл.кв.}$ – концентрация элементов в выветренном образце, $K_{эл.суб.}$ – концентрация элемента в субстрате.

Зона кварц-серицитового состава представляет собой наиболее измененный при выветривании участок профиля, относительно субстрата (материнских пород). Эта зона может как выделяться в профиле выветривания отдельным горизонтом, так и сохраняться в виде

отдельных линзовидных участков в верхних зонах гипергенных профилей. В настоящее время породы данной зоны представлены преимущественно мелкозернистым мусковитом, биотитом и резорбированными зернами кварца, с незначительным количеством обломков материнских пород. Плаггиоклаз, характерный для пород субстрата и вышеописанных зон гипергенного профиля, в данной зоне почти не сохраняется – наблюдаются лишь псевдоморфозы мелкозернистого слюдистого агрегата по кристаллам полевого шпата. Породы этой зоны характеризуются увеличением содержания калия и рубидия и снижением концентраций остальных компонентов. Накопление калия и рубидия обусловлено формированием аутигенных глинистых минералов группы иллита и смектита в данной зоне (*Климова и др., 2005; Климова, 2010*). При метаморфизме глинистые минералы были преобразованы в мусковит и биотит. Вынос натрия и кальция обусловлен разложением плаггиоклаза. Преимущественное разложение плаггиоклаза, происходившее в зоне гипергенных изменений пород, практически не затрагивало калиевый полевой шпат, что также способствовало накоплению K_2O в коре выветривания. Таким образом, кварц-серицитовая зона реконструируется как глинистая зона коры выветривания (*Климова и др., 2005*).

Глава 2. Геологическое строение района работ

2.1 Геологическое строение восточной части Фенноскандинавского щита

Фенноскандинавский щит представляет собой наиболее крупную обнаженную часть докембрийского кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы. Современная тектоническая структура земной коры восточной части Фенноскандинавского щита определяется существованием системы геоблоков - тектонических областей, каждая из которых характеризуется своим внутренним строением и историей геологического развития.

В строении Фенноскандинавского щита выделяется три геоблока – Норвежский, Свекофенский и Карело-Кольский. Граница Карело-Кольского и Свекофенского геоблоков проводится по Раахе-Ладожской зоне, а граница Карело-Кольского и Норвежского геоблоков по милонитовой зоне (зоне шведских озер) (*Ранний докембрий, 2005*). Карело-кольский геоблок занимает восточную часть Фенноскандинавского щита (рис. 2). В его строении выделяют Кольский (северный), Беломорский (средний) и Карельский (южный) мегаблоки. Границы этих тектонических областей проводятся по глубинным, круто падающим разломам.

Кольский мегаблок. В пределах Кольского домена развиты породы архейского, протерозойского и палеозойского возраста. Согласно современным представлениям геоблок состоит из террейнов различного возраста и геологического строения, консолидация которых произошла в результате коллизии. К особенностям данного региона следует также отнести обилие нестратифицированных образований (гранулиты, тоналитовые гнейсы, мигматиты и др.).

Беломорский подвижный пояс. Здесь земная кора имеет меньшую мощность, чем в соседних блоках (30-32 км) за счет редуцированного гранитного слоя. Домен имеет тонкорасслоенное строение и сложен породами, неоднократно метаморфизованными в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций – гнейсами, амфиболитами и мигматитами. Возраст протолитов этих гнейсов не превышает 3 млрд. лет. Согласно современным представлениям Беломорский домен отвечает островодужным образованиям, сформированным на краю Карельской плиты (*Ранний докембрий, 2005*).

Карельский домен. Карельская гранит-зеленокаменная область (КГЗО) в рамках Балтийского щита характеризуется наиболее полным разрезом докембрийский пород. Геологическое строение КГЗО определяется сочетанием крупных гранитогнейсовых ареалов и

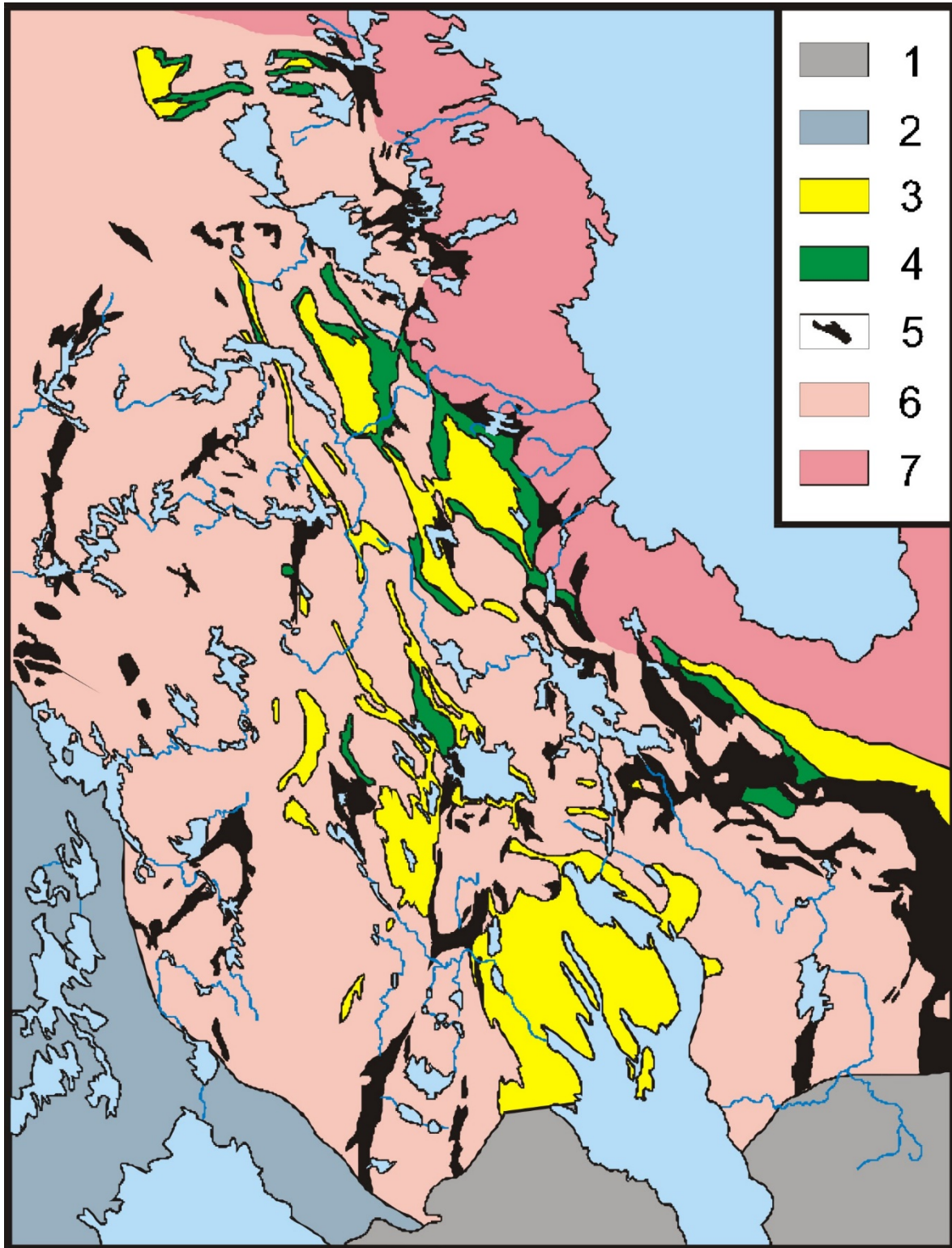


Рис. 2. Схема геологического строения карельской гранит-зеленокаменной области (Ю.В. Миллер, 1988). Условные обозначения: 1 – палеозойский платформенный чехол; 2 – свекофеннский пояс; 3 – отложения ятулийского яруса; 4 – отложения сумийско-сариолийского яруса, 5 – лопий: зеленокаменные пояса, 6 – карельская гранит-зеленокаменная область, 7 – беломорский пояс.

зеленокаменных поясов слагающих не более 20% площади. Гранитогнейсовые ареалы сложены гетерогенным комплексом пород различного возраста и происхождения. Зеленокаменные пояса слагают вулканогенно-осадочные комплексы пород. Региональный метаморфизм в зеленокаменных поясах проходил в условиях, изменяющихся от зеленосланцевой до амфиболитовой фации низких и умеренных давлений и носил зональный характер.

Свекофеннский подвижный пояс. Породы, относимые к свекофеннскому подвижному поясу, с юго-запада примыкают к Карельскому блоку. В результате исследований геологов ВСЕГЕИ (*Шульдинер, 1995, 1996*) и ИГГД под руководством В.А. Глебовицкого была предложена новая схема районирования данной структурной зоны, увязанная с построениями финских геологов на сопредельной территории Финляндии. В соответствии с этой схемой территория Северного Приладожья делится на два крупных тектонических блока: Северный и Южный.

Северный блок является окраинной частью Карельского кратона и сложен породами архейского кристаллического фундамента и перекрывающими его породами нижнепротерозойского вулканогенно-осадочного покрова. Южный блок включен в состав Свекофеннского пояса и его отличительной особенностью является глубокий метаморфизм, соответствующий, в основном, гранулитовой фации. Северный блок называется Ладожско-Ботнической (Свеко - Карельской) зоной и отделяется от южного по Раахе-Ладожскому шву (*Ранний докембрий, 2005*).

Ладожско-Ботническая зона в свою очередь не однородна, а подразделяется на ряд структурных зон, отличающихся друг от друга некоторыми специфическими чертами состава осадочных и вулканогенно-осадочных толщ, а также особенностями складчатости.

Главными подразделениями является собственно эпикратонная область, где протерозойские породы перекрывают непосредственно южную окраину Карельского Эпиархейского массива, и Сортавальско-Питкярантская зона поднятий архейского фундамента (зона развития куполовидных структур) (*Мигматизация..., 1985*).

Нижекарельские отложения Ладожско-Ботнической зоны образуют серию выходов в полосе Коли-Вяртсиля. Они представлены отложениями внутриплитных бассейнов. Этот разрез расчленяется на три подразделения, в современных схемах обозначаемых как нижний ятулий, верхний ятулий и людиковый. Нижний ятулий отличается преобладанием кварцитов и кварцито-песчаников, в низах которых развиты конгломераты и гравелиты, залегающие на архейском фундаменте. Верхний ятулий включает пестроцветные доломиты и известняки с подчиненным количеством песчаников и сланцев. Людиковый (соанлахтинская свита) состоит преимущественно из биотит-кварцевых сланцев и филлитов, нередко сульфидных и

углеродсодержащих, а также из карбонатных пород и кварцитов. Платформенные отложения вмещают покровы, силлы и дайки толеитов.

В более южной Соткума-Сортавальской зоне отложения ятулия почти не сохранились. Нижние части, относимые к людиковию, объединены в сортавальскую серию, сопоставимую с морским ятулием (*Ранний докембрий, 2005*). Она сложена преимущественно амфиболитами, образованными по толеитам; вверх по разрезу метавулканиды сменяются вулканогенно-осадочной толщей (*Светов, Свириденко, 1992*). Большим распространением в этой зоне пользуются терригенные отложения калевиа, представленные в основном турбидитами ладожской серии.

Большая часть Свекофеннской провинции, расположенная к юго-западу от зоны Раахе-Ладога, не содержит блоков архейской коры. Большая часть территории отличается глубоким метаморфизмом, достигающим до гранулитовой фации, что затрудняет стратиграфическое расчленение пород этого региона, которое до последнего времени оставалось крайне неопределенным. Основная масса развитых здесь отложений является аналогом терригенных осадков ладожской серии. Вместе с тем характерным является достаточно широкое распространение вулканогенных толщ, которые особенно детально исследованы в Центральной Финляндии, в районе Киурувесси, зоне Тампере, в Южной Финляндии и Швеции, зоне Ориярви. Все они были интерпретированы как остатки островных дуг. Сейчас свекофенские бассейны седиментации идентифицируются как фронтально-дуговые и задуговые (*Ранний докембрий, 2005*).

2.2. Геологическая характеристика района работ.

Янисьярвинская структура

Район работ расположен в зоне юго-западного обрамления Карельского эпипрокембрийского кратона в пределах Янисьярвинской структуры. Янисьярвинский синклинорий представляет собой широкую отрицательную структуру, отличающуюся четко выраженной асимметричностью (рис. 3). Разрез начинается непосредственно с архейских метаморфизованных пород кратона. Породы Карельского массива представлены различными гранитоидами. На границе пород фундамента с карельскими образованиями широко развиты зоны выветривания гранитоидов. Начальные изменения пород выражены в образовании элювиальных брекчий, вверх по разрезу переходящих в крупновалунные конгломераты с

беспорядочно нагроможденными валунами и гальками различных гранитоидных пород, аналогичных породам фундамента (Харитонов, 1966). В некоторых местах в этих конгломератах встречаются гальки гранитоидов, подвергшиеся значительным изменениям при химическом выветривании.

Выше по разрезу, архейские породы фундамента сменяются протерозойскими породами, представленными отложениями внутриплитных бассейнов (Ранний докембрий, 2005).

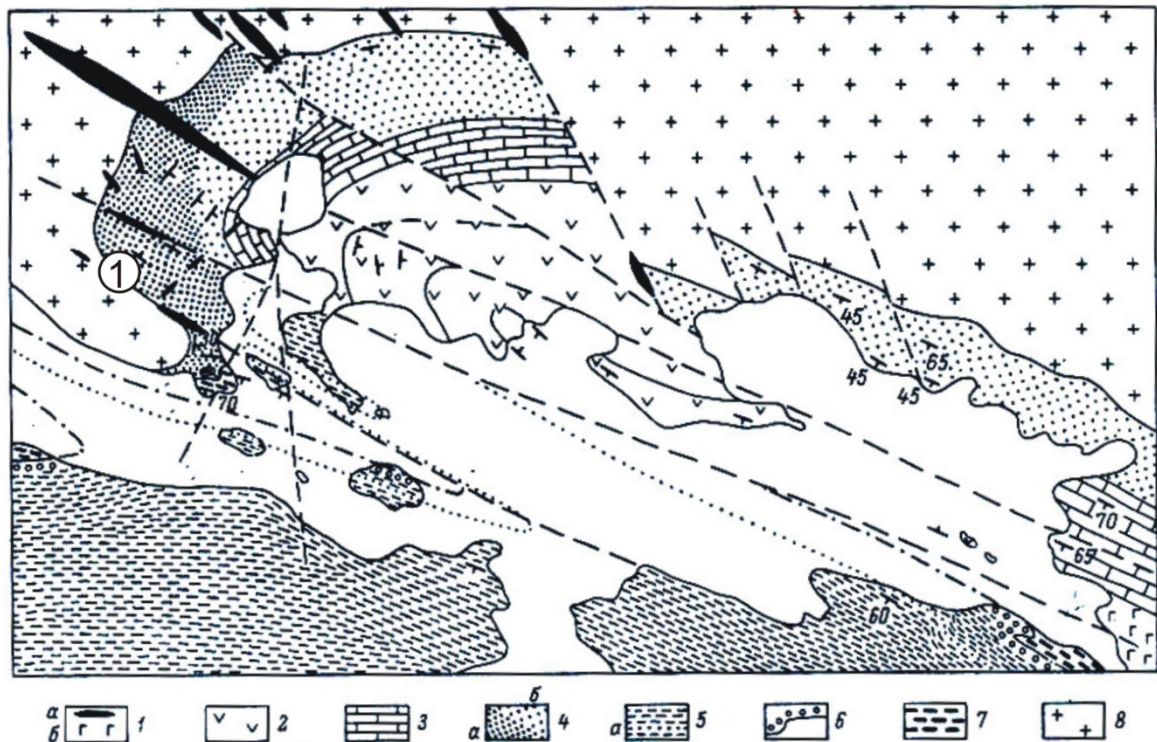


Рис. 3. Схема геологического строения района оз. М. Янисъярви (Хейсканен, 1980). Условные обозначения: 1 - габбро-диабазы (а - дайки, б - трещинная интрузия), 2 - эффузивные диабазы, сланцы и силлы габбро-диабазов, 3 – сланцево-карбонатные породы, 4 - кварциты и песчаники (а - темно-серые, б - светлые), 5 - биотит-кварцевые ритмично-слоистые сланцы с прослоями кварцитов (а), 6 - полимиктовые конгломераты, 7 - карбонатно-сланцевые породы, 8 - гранитоиды.

Степень метаморфизма в пределах Ладожско-Ботнической зоны возрастает от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций, при этом для пород, развитых на побережье оз. М. Янисъярви, характерна наименьшая степень метаморфических преобразований (Ранний докембрий, 2005).

В результате детального геологического картирования непосредственного контакта

архейских пород с перекрывающими отложениями на северном берегу оз. М.Янисъярви были изучены мигматизированные гранито-гнейсы (рис. 4) (Климова и др., 2015).

Мигматизированные гранито-гнейсы представлены среднезернистой породой, кварц-мусковит-полевошпатового состава с четко выраженной мигматитовой полосчатостью (рис. 5).

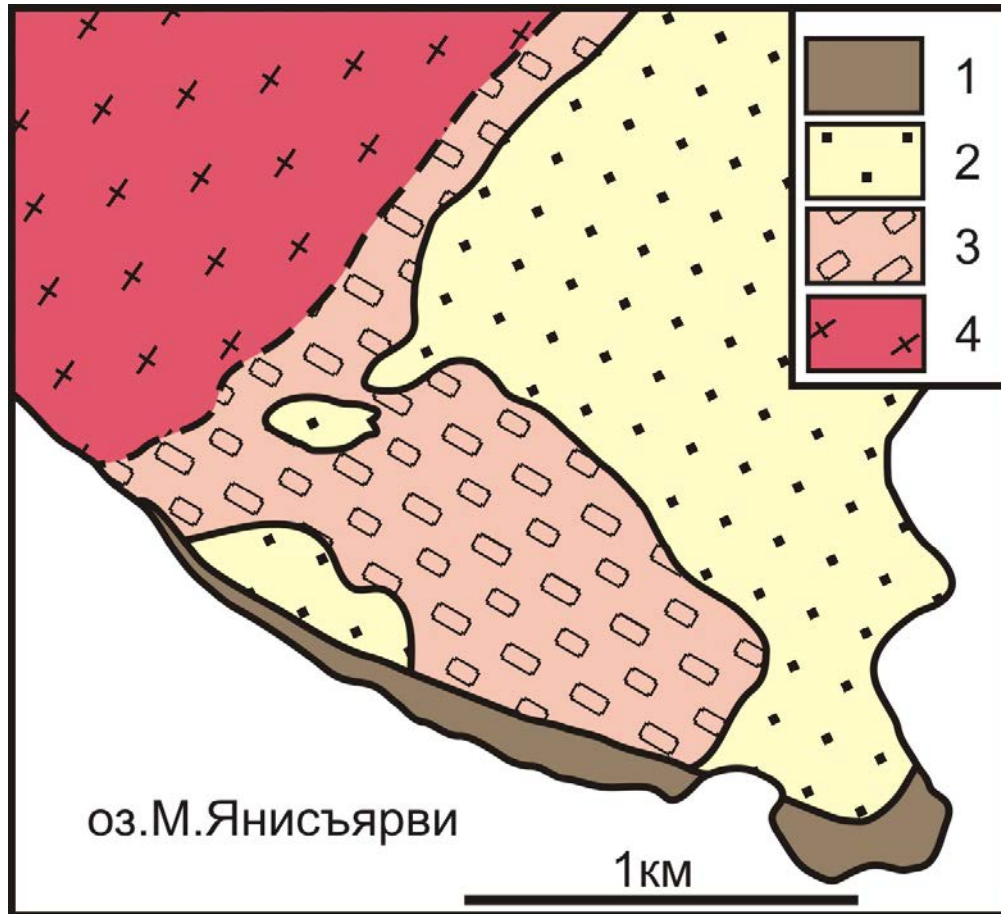


Рис.4. Схема геологического строения северного берега оз. М. Янисъярви (С. Приладожье). Составлена при участии В.А. Матреничева, Н.В. Матреничева, А.В. Матреничева, Е.В. Климовой, Н.А. Алфимовой.

Условные обозначения. Ятулий: 1 – сланцево-карбонатные породы, 2 – песчаники с линзами конгломератов и гравелитов, кварцито-песчаники. Протерозой: 3 – элювиальная брекчия. Архей: 4 –гранито-гнейсы.

Цвет породы – серый, серовато-розовый. В пределах детального участка ориентировка структурно-текстурных элементов гранито-гнейсов значительно изменяется, что, вероятно обусловлено деформациями пород, произошедшими до формирования гипергенного профиля.

При микроскопическом изучении пород было установлено, что содержание биотита в гранито-гнейсах не превышает 10-12% от объема породы, содержание микроклина варьирует в пределах 15-25 %, кислого плагиоклаза (An 17-25) от 30 до 40 % объема породы. Как микроклин, так и плагиоклаз представлены зернами, размером до 2 мм, часто идиоморфными

зернами. В некоторых зернах плагиоклаза отмечаются полисинтетические двойники. Кварц встречается в виде крупных (до 3-5 мм), часто замутненных зерен неправильной формы (~35% от объема породы) (рис. 6).



Рис.5. Мигматитовая полосчатость в гранито-гнейсе субстрата.

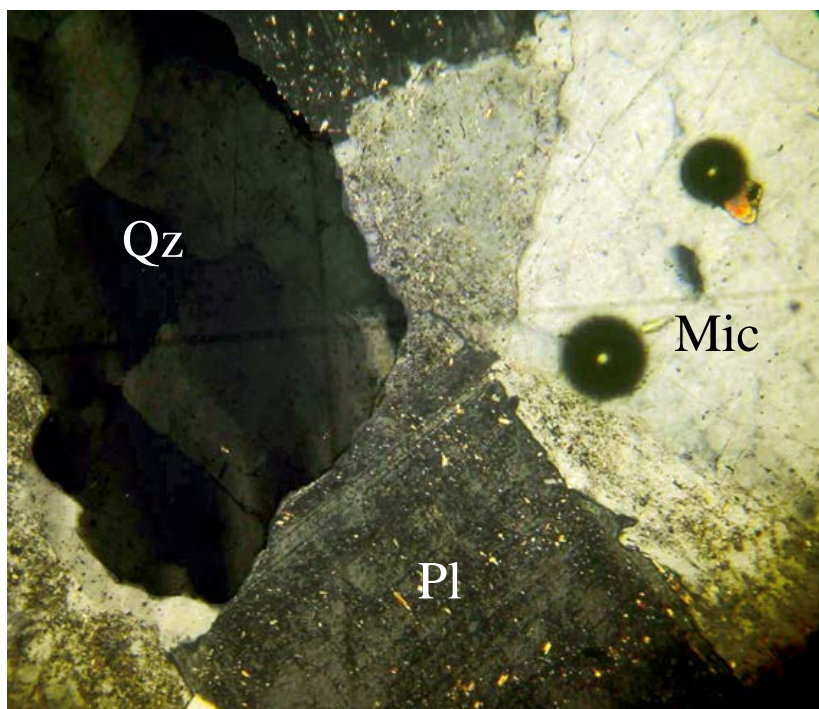


Рис.6. Гранито-гнейс субстрата. Микрофотография шлифа, увеличение 72, николи скрещены.

Профиль выветривания залегает на мигматизированных гранито-гнейсах. Протяженность выхода около 1км, мощность горизонта 10-15м. Переход от пород фундамента

к зоне выветривания постепенный, без резких границ. Породы фундамента теряют целостность (количество трещин, заполненных слюдистым материалом, увеличивается) и постепенно переходят в элювиальные образования (рис. 7). В зоне физической дезинтеграции пород происходит сглаживание характерной для субстрата мигматитовой полосчатости, дробление пород на остроугольные обломки различного размера. Минеральный состав пород и соотношение минералов при этом практически не изменяется за тем исключением, что в крупных кристаллах полевых шпатов наблюдаются трещины и сколы, возникшие при выветривании породы.

Среди элювиальных образований можно выделить несколько петрографических разновидностей, которые не образуют отдельных выдержанных горизонтов, но встречаются в виде отдельных участков без резких границ: крупновалунная элювиальная брекчия, мелковалунная элювиальная брекчия, песчанистый элювий, песчанистый элювий с линзами кварц-серицитовых пород (*Климова и др., 2015*).

Крупновалунная элювиальная брекчия сложена неокатанными, угловатыми обломками субстрата. Размер обломков более 1 м. Эта разновидность наиболее широко распространена. В отдельных валунах прослеживаются реликты мигматитовой полосчатости. Микроскопически порода, слагающая валуны отличается от пород фундамента интенсивной серицитизацией плагиоклаза. Часто встречаются зонально замещенные кристаллы плагиоклаза, где серицит развивается во внешней оболочке, оставляя ядерную часть незатронутой. Так же серицит развивается вдоль трещин спайности и может полностью замещать плагиоклаз. Микроклин практически не затронут изменениями. Кроме того, встречаются трещины мощностью до 1 мм, выполненные микрозернистым кварц-серицитовым агрегатом. Пространство между валунами заполнено несортированным материалом разрушения субстрата, который включает окатанные зерна кварца и полевых шпатов, погруженные в микрозернистый кварц-серицитовый агрегат. Крупные валуны составляют более 70% объема породы.

Мелковалунная элювиальная брекчия сложена слабо окатанными, угловатыми обломками субстрата, размером 2-25 см (рис. 8). Количество обломков варьирует от 40 до 70% объема породы. Плагиоклаз в обломках сильно серицитизирован. Материал, цементирующий обломки подобен цементу крупновалунной элювиальной брекчии, но отличается появлением хлорита и биотита. Хлорит часто образует каймы вокруг окатанных зерен плагиоклаза. В цементе широко распространены мелкие симплектитовые срастания биотита и кварца, подчеркивающие псаммитовую структуру.



Рис.7. Зона элювиальной брекчии. Микрофотография шлифа, увеличение 28.

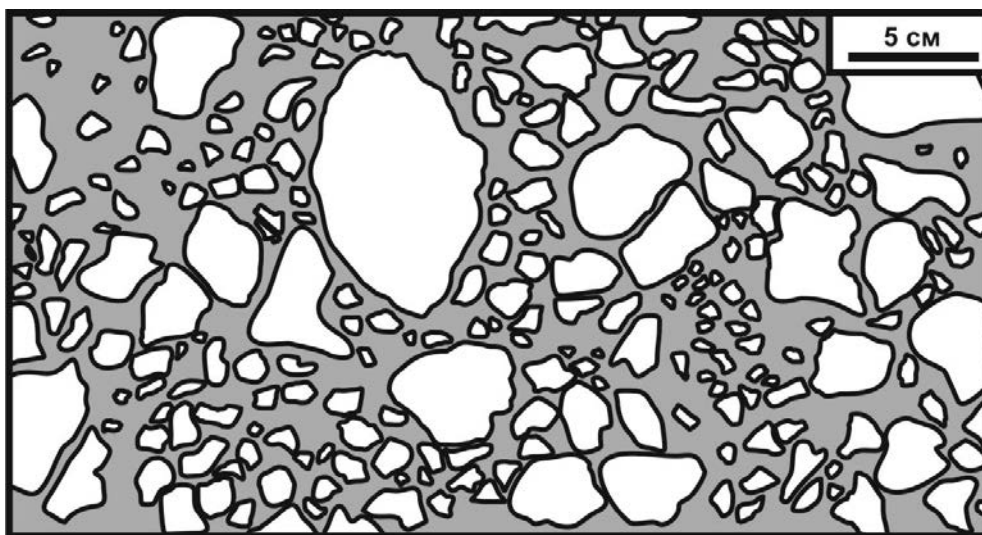


Рис. 8. Мелковалунная элювиальная брекчия. Белое – обломки гнейсов субстрата, серое – цемент элювиальной брекчии. Рисунок по фотографии.

Песчанистый элювий сложен слабоокатанными угловатыми зернами кварца и полевых шпатов, размером от 0,5 мм до 10 мм, которые сцементированны мелкозернистым кварц-хлорит-серицитовым агрегатом. При выветривании на поверхности песчанистого элювия выделяются зерна кварца и полевого шпата, образуя характерную «пупырчатую» поверхность. Песчанистый элювий может включать до 10% окатанных обломков пород размером до 5 см. Главным новообразованным минералом этой зоны является кальцит, который цементирует обломки породы и минералов и образует собственные кристаллы (рис.9).

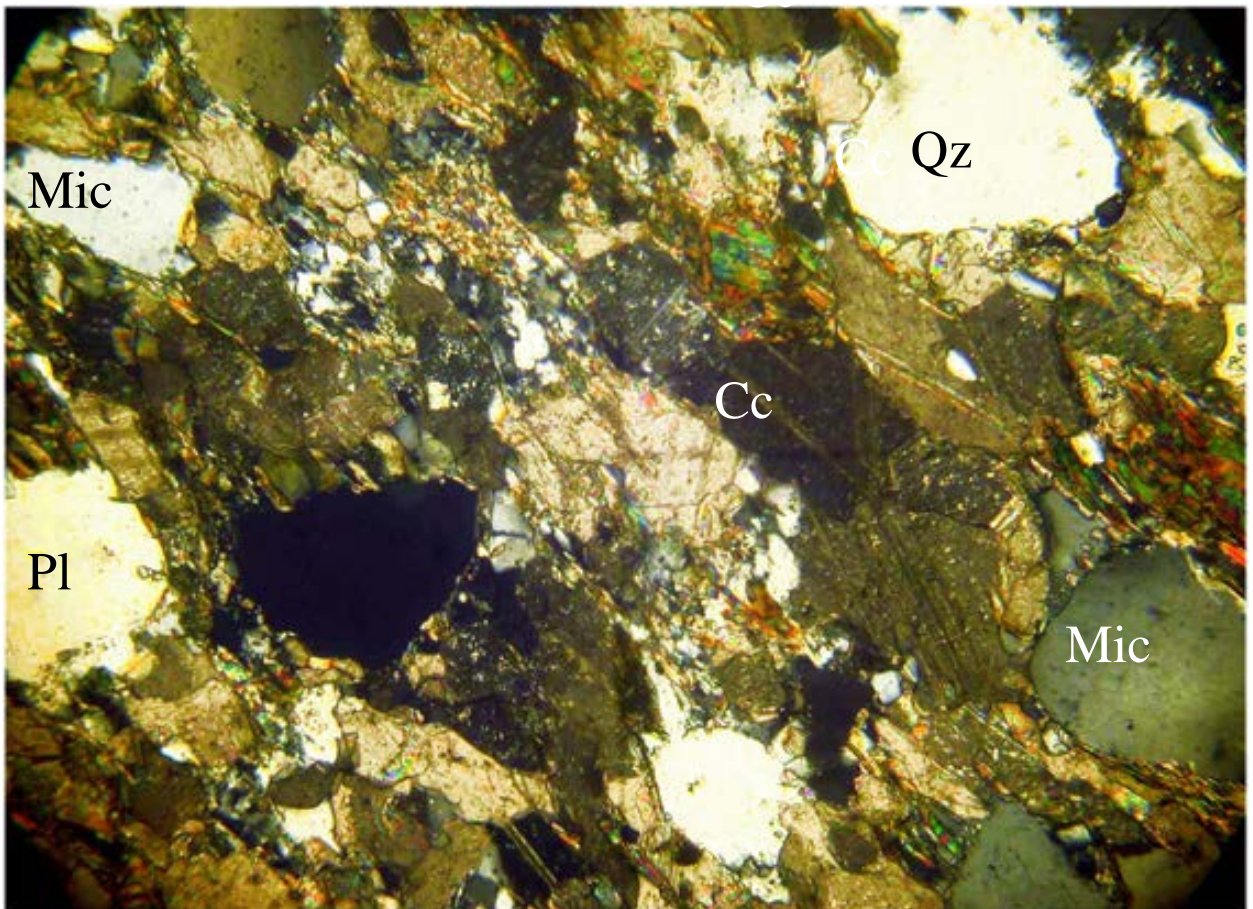


Рис.9. Карбонатный цемент в зоне элювиальной брекчии. Микрофотография шлифа, увеличение 72, николи скрещены.

Среди песчанистого элювия встречаются линзовидно-полосчатые участки развития существенно кварц-серицитовых пород, где серицит составляет 30-60% объема породы. Мощность отдельных прослоев составляет 3-5 см. Эти прослои представляют собой реликты глинистой зоны коры выветривания (рис. 10, 11).

Выше по разрезу гипергенные образования сменяются ятулийскими кварцито-песчаниками с линзами гравелитов и конгломератов. Непосредственный контакт архейских пород и вышележащих ятулийских песчаников скрыт четвертичными отложениями.

Метапесчаники имеют различный цвет - от серовато-зеленоватого до розоватого (в зависимости от содержания полевых шпатов и обломков пород).

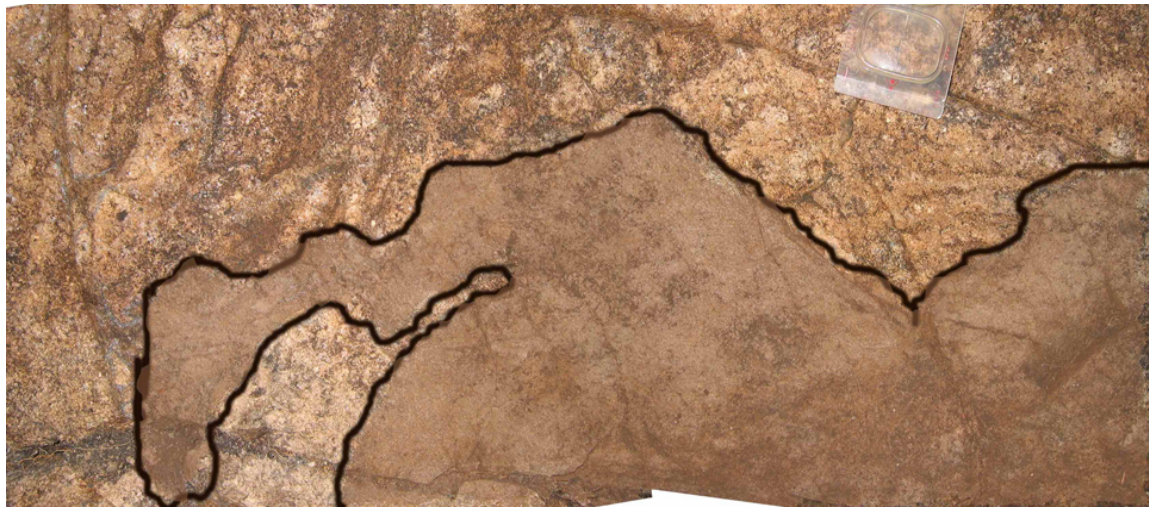


Рис.10. Реликты глинистой зоны коры выветривания

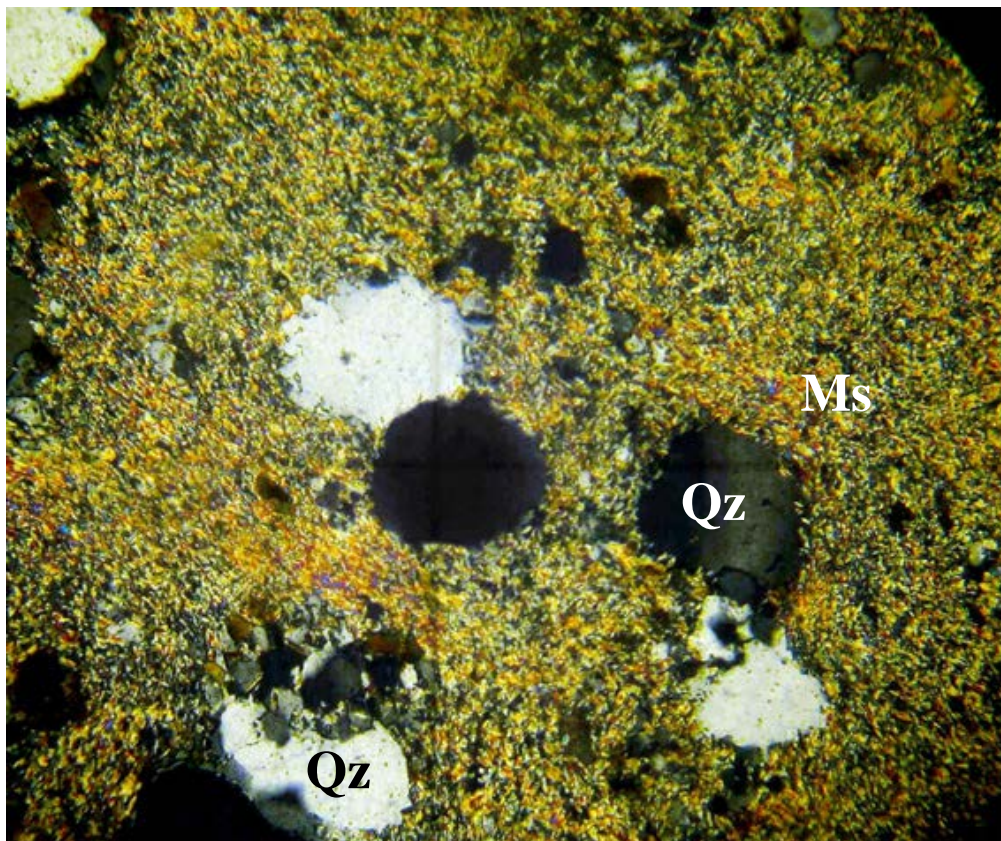


Рис.11. Глинистая зона коры выветривания. Микрофотография шлифа, увеличение 72, николи скрещены

2.3. Геологическая характеристика района работ.

Лехтинская структура

В строении Лехтинского синклиория участвуют образования архейского и протерозойского возраста. Супракрустальные образования, слагающие синклиорные структуры простирающиеся в северо-западном направлении, представлены образованиями лопийского, сумийского, сариолийского, и ятулийского возраста. В пределах Лехтинского синклиория выделяются три крупных структурные зоны: Тунгудско-Ватулминская (юго-западная), Шуезерская (центральная) и Пибозерская (северо-восточная) (рис. 12).

Каждая из них отвечает крупному блоку, имеющему свои особенности строения. Границы зон проводятся по линиям главных разломов фиксируемым по геофизическим и геологическим данным.

Тунгудско-Ватулминская зона. Эта зона разделяется Тунгудским гранитоидным выступом на две структурные полосы: Ватулминскую, обрамляющую гранитоиды с северо-востока и имеющую простираение пород СЗ 310-315⁰, и Тунгудскую, примыкающую к ней с юго-запада с простираением пород СЗ 340-350⁰. Наибольшая ширина зоны 15 км. Для нее характерно сочетание сравнительно пологих и широких складок с относительно узкими крутыми. Простираение осей складок северо-западное или северное. Эта зона характеризуется многообразием типов разреза, создающим большую сложность при стратификации и сопоставлении развитых здесь отложений. Особенностью зоны является мелкоблоковое строение и развитие надвиговых структур, которые сильно усложняют единую складчатую структуру. Разрезы соседних блоков, как правило, различаются между собой (*Негруца, 1979*)

Шуезерская зона. Эта зона занимает основную площадь всей структуры (ее ширина более 30 км). С юго-запада она ограничена системой озер Воингозеро-Кевязозеро-Машозеро, а с северо-востока – озерами Лежево и Маслозеро. В пределах зоны расположено ядро синклиория, оси которого резко воздымаются к северо-западу и юго-востоку, а крылья образуют узкие и сильно сжатые центриклинальные замыкания. Простираение пород выдержанное северо-западное. Углы падения крутые, больше 45⁰. особенностью отложений этой зоны является большая выдержанность толщ по простираению. Центральная часть площади сложена преимущественно метавулканитами. Северо-западное и юго-восточное обрамление ее представлены терригенными и вулканогенными образованиями, которые в современном эрозионном срезе слагают извилистые в плане полосы различной ширины.

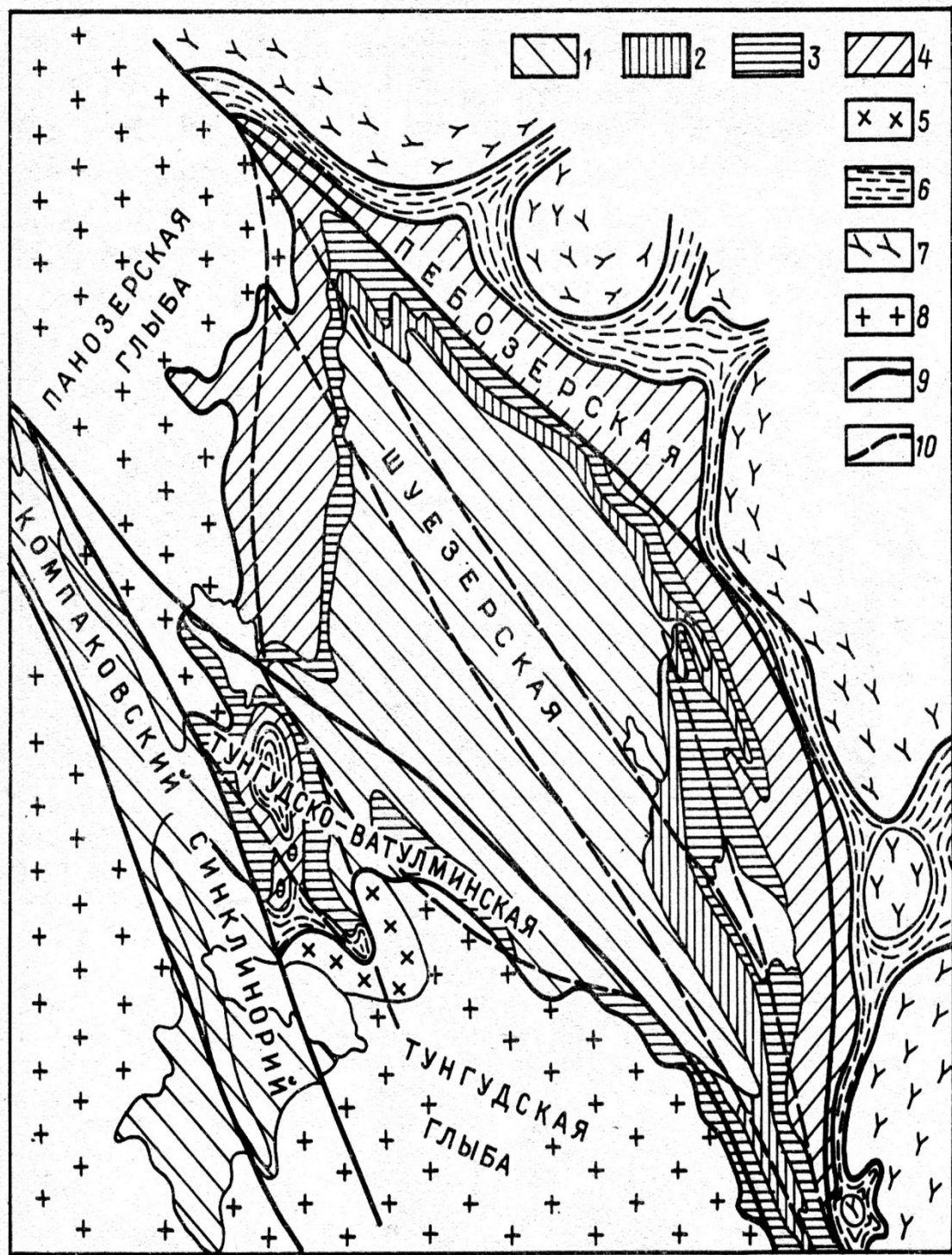


Рис. 12. Схема тектонической зональности Лехтинского синклинория (Негруца Т.Ф., 1979). Условные обозначения: 1-5 – карельский структурный этаж (серии: 1 – верхнеятулийская, 2 – нижнеятулийская, 3 – сариолийская, 4 – сумийская (тунгудско-надвоицкая) 5 – предсумийские гранитоиды)); 6 – лопийский структурный этаж (пезозерская и тикшозерская серии); 7 – беломорский структурный этаж; 8 – нерасчлененные докарельские гранитоиды, 9 – консолидационные разломы, ограничивающие структурные зоны; 10 – посткарельские разломы.

Пебозерская зона, в которой и располагается изучаемый район, находится к северо-востоку от полосы озер Лежево-Маслозеро. Породы в этой зоне смяты в узкие, круто наклоненные, стоячие и часто опрокинутые изоклинальные складки. Для пород этой зоны характерно интенсивное рассланцевание и часто милонитизация.

Характерной особенностью пород Лехтинской структуры является направленное нарастание степени метаморфизма протерозойских пород с юго-запада (со стороны Карельского мегаблока) на северо-восток, к Беломорскому мегаблоку. В пределах Тунгудско-Ватулминской и Шуезерской зон протерозойские породы повсеместно метаморфизованы в фации зеленых сланцев. В Пебозерской зоне эти же толщи изменены в условиях эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций. Метаморфические зоны вытянуты на северо-запад и их границы под небольшими углами секут границы структурных зон. Наряду с латеральной метаморфической зональностью устанавливается и вертикальное изменение степени метаморфизма: образования верхнего структурного этажа метаморфизованы один раз, породы среднего этажа метаморфизованы дважды (*Негруца, 1979*).

Район работ расположен в Тунгудско-Ватулминском блоке Лехтинской структуры на южном берегу озера Ватулма.

В пределах Ватулминской полосы выделяется один структурно-формационный комплекс – карельский, фундаментом для которого являются гранитоиды. В составе карельского комплекса выделяются риодациты сумия и комагматичные им субвулканические тела, сложенные гранит-порфирами (2448±15 – 2442,8±4,8 млн. лет) (*Левченков и др., 1994*), сариолийская осадочно-вулканогенная серия, нижняя и верхняя ятулийские серии.

На детальном участке разрез начинается с субвулканических комагматов риодацитов - гранит-порфиров (рис. 13) (*Климова, Алфимова, 2006*). Гранит-порфиры представлены средне-крупнозернистой, кристаллической породой серовато-розового цвета. В составе гранит-порфиров присутствуют: микроклин (5-10%), плагиоклаз (10-20%), округлые вкрапленники опаловидного кварца (30-35%), а также карбонат (10-15%). Слюда встречается в виде пластичных зерен мусковита (~10%) и биотита с неровными краями (~7%).

Гранит-порфиры в разрезе сменяются метапесчаниками через кору выветривания, мощность которой составляет ~6м. Переход от гранит-порфиров к коре выветривания постепенный. Начальная степень изменения пород проявляется в образовании разноориентированных трещин, разбивающих породу на блоки. Трещины заполнены мелкозернистым обломочным материалом, состав которой аналогичен материнской породы – гранит-порфирам. Постепенно вверх по разрезу количество трещин, заполненных песчаным материалом, увеличивается.

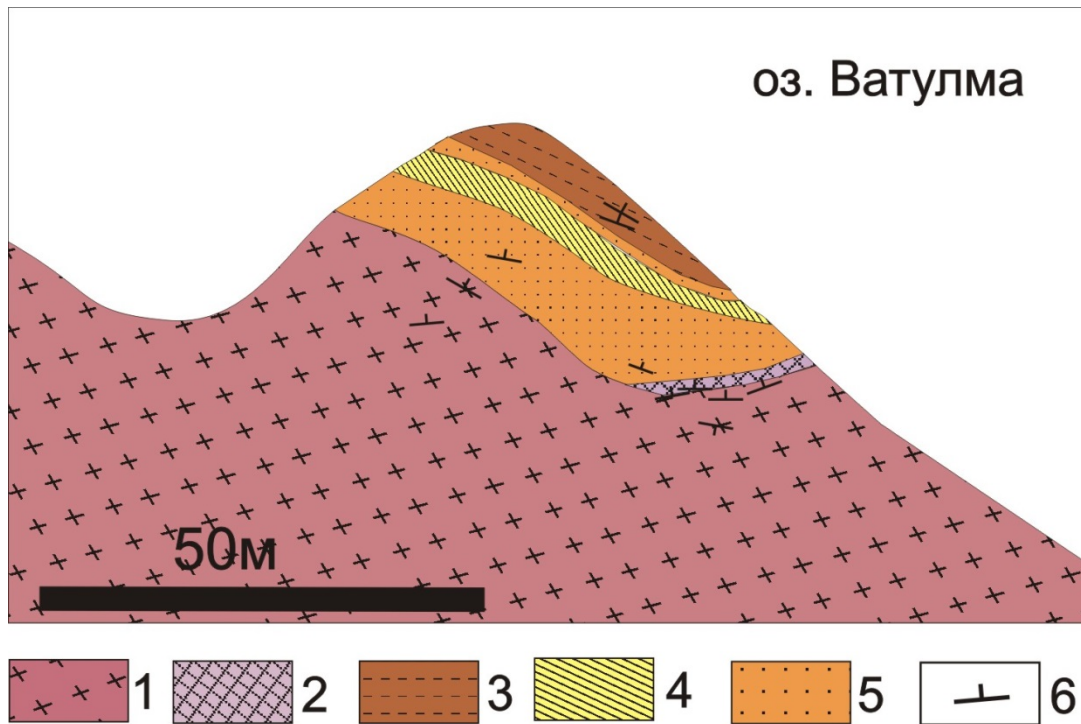


Рис. 13. Схема геологического строения детального участка (оз. Ватулма, Лехтинская структура). Составлена при участии Е.В. Климовой, В.А. Матреничева, Н.В. Матреничева, Н.А. Алфимовой.

Условные обозначения: 1 – гранит-порфиры; 2 – кора выветривания; 3 – кварцевые метапесчаники; 4 – карбонатсодержащие метапесчаники; 5 – слюдистые сланцы; 6 – элементы залегания пород.

Выше по разрезу порода теряет целостность и постепенно переходит в элювиальную брекчию, представляющую собой неокатанные обломки гранит-порфиров, сцементированные мелкообломочным материалом. Тектурно-структурные особенности обломков гранит-порфиров в коре выветривания схожи с описанными выше характеристиками для неизмененных выветриванием пород. Размер обломков различный – от 20 см в диаметре до нескольких миллиметров (наблюдаются обломки всех промежуточных размеров). Видимая мощность элювиальной брекчии ~2 м. В профиле выветривания по сравнению с гранит-порфиром заметно увеличивается количество кварца (~ до 40%) и кальцита до 20-30% от объема породы. Микроклин составляет 10-15% от объема породы, но может достигать 20%. При переходе от гранит-порфиров к элювиальной брекчии в породах заметно уменьшается количество плагиоклаза и процентное содержание мусковита и серицита, которые замещают плагиоклаз. Кроме того, вверх по профилю выветривания уменьшается количество биотита и хлорита в породе и, в свою очередь, увеличивается количество цемента, представленного в основном кальцитом и мусковитом. В верхней части элювиальной брекчии цемент представлен

песчанистым материалом. Это мелкозернистая порода, состоящая из кварца, слюды и полевого шпата, представленного неокатанными зернами плагиоклаза и в меньшей степени микроклином. В верхней части зоны количество обломков пород уменьшается, а границы обломков «сливаются» с цементом. Выше по разрезу метагипергенные образования сменяются горизонтом метапесчаников.

Метапесчаники представлены породами зеленовато-серого цвета, мелкозернистыми, состоящими в основном из кварца, полевого шпата и слюды. Элементы залегания метапесчаников: азимут простирания 230° , падение слоя на северо-восток под углом 40° . Видимая мощность песчаников $\sim 13-15$ м.

Среди метапесчаников наблюдается прослой карбонатсодержащих метапесчаников розового цвета. Видимая мощность прослоя 3-5 м. Порода среднезернистая, сильно выветренная. В обнажении и в образцах наблюдается «изъеденная», кавернозная поверхность, которая обусловлена выщелачиванием карбонатов. Элементы залегания прослоя: азимут простирания 270° , падение на север под углом 10° .

Разрез завершается хлорит-биотит-мусковитовыми сланцами светло-серого цвета. Видимая мощность слоя 4-5 м. В породах наблюдаются линзы кварц-слюдяного и карбонатного состава, простирание которых не всегда совпадает со сланцеватостью. Они имеют мощность 1-2 см. Азимут простирания сланцеватости 280° , угол падения 15° на север. Текстура породы мелкоплойчатая.

Глава 3. Особенности химического состава палеопротерозойских кор выветривания Карелии

3.1. Особенности химического состава предъятулийского профиля выветривания Янисъярвинской структуры

Для изучения геохимических особенностей образований коры выветривания было проанализировано распределение породообразующих, малых и редкоземельных элементов в профиле выветривания (от неизменных гранито-гнейсов к образованиям коры выветривания). В строении профиля выделяется две зоны химического изменения (табл. 3.1.), которые по результатам петрографического изучения пород сопоставимы первая – с зоной элювиальной брекчии, а вторая – с глинистой зоной коры выветривания, которая сейчас представлена зоной кварц-серицитового состава (наиболее измененной при выветривании частью профиля). Первая зона характеризуется значительным увеличением концентраций CaO, MgO и MnO и выносом всех остальных компонентов, в том числе Sr. Во второй, кварц-серицитовой зоне как главные, так и малые компоненты, разделились на три группы.

- 1) Na₂O, CaO, MgO и Sr - выносятся из гипергенных образований;
- 2) SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, FeO, Y, Zr ведут себя относительно инертно;
- 3) K₂O и Rb - эти элементы накапливаются в коре выветривания.

Петрографическое изучение пород свидетельствует о том, что в зоне элювиальной брекчии, где накапливаются кальций, магний и марганец, происходит аккумуляция карбонатов, которые в данной зоне являются главными новообразованными минералами. Карбонаты, наблюдаемые в породах этой зоны, цементируют обломки пород и минералов, но кроме этого они образуют собственные идиоморфные кристаллы, главным образом расположенные в цементе элювиальной брекчии. Несогласованное поведение кальция и стронция в породах данной зоны, вероятно, связано с тем, что карбонатные минералы, скорее всего, представлены не чистым кальцитом, а кальцитом с примесью магния или доломитом.

В зоне кварц-серицитового состава карбонатных минералов практически нет, а находившиеся в материнской породе зерна плагиоклаза целиком замещены мелкозернистым слюдыстым агрегатом. Увеличение концентрации калия и рубидия в данной зоне на фоне выноса натрия и кальция (табл. 3.1), вероятно обусловлено фиксацией калия образовывавшимися при выветривании аутигенными минералами. В процессе гипергенеза

происходило также преимущественное разложение плагиоклаза, практически не затрагивавшее калиевый полевой шпат, что также способствовало накоплению калия в коре выветривания.

В наиболее выветренном горизонте профиля выветривания детального участка La/Yb отношение ниже, чем в неизмененных выветриванием породах субстрата (табл.3.2). Подобное изменение La/Yb отношения обусловлено преимущественным выносом легких лантаноидов при выветривании, по сравнению с тяжелыми (Фелицын и др., 2011). В зоне максимального изменения химического состава происходит относительное накопление тяжелых лантаноидов по сравнению с легкими (табл. 3.2), что характерно для остаточных кор выветривания (Бурков, 1996).

3.2. Особенности химического состава предсариолийского профиля выветривания Лехтинской структуры

Результаты геохимических исследований свидетельствуют о том, что, кора выветривания по распределению порообразующих и малых элементов делится на две зоны, характеризующие различные стадии химического выветривания (табл. 3.3). В первой, наименее измененной химическим выветриванием зоне, происходит вынос кальция, железа и накопление калия. По поведению во второй зоне - зоне интенсивного химического выветривания элементы разделились на следующие группы: 1) Al_2O_3 , K_2O , Rb, концентрации которых уменьшаются в основной части профиля, и возрастают в линзах кварц-серицитового состава, расположенных в верхних частях профиля; 2) Na_2O , FeO^* - по профилю выветривания происходит уменьшение содержаний этих элементов; 3) MgO и P_2O_5 накапливаются в коре выветривания, но незначительно; 4) CaO , CO_2 , MnO , Zr, Cr, V, Sr и TiO_2 по сравнению с субстратом накапливаются в выветренном горизонте, причем изменение концентраций CaO , CO_2 , MnO и MgO в профиле выветривания происходит согласованно и закономерно – в большей части профиля выветривания они накапливаются, а в линзах кварц-серицитового состава содержание этих элементов резко падает. Таким образом, карбонаты, содержащиеся в породе, вероятно, представлены не чистым кальцитом, а магниальным кальцитом, или даже доломитом.

При формировании профиля происходит накопление редкоземельных элементов, особенно заметное для легких и тяжелых лантаноидов, тогда как средние редкоземельные элементы накапливаются в меньшей степени (табл. 3.2).

Глава 4. Материал и методика экспериментов

Методика исследований складывается из трех этапов: 1) полевых исследований; 2) экспериментальных исследований; 3) обработки полученных данных.

При планировании экспериментальной процедуры исследования было принято условно-последовательное двухэтапное формирование коры выветривания в ходе взаимодействия атмосферных осадков с исходным субстратом и образованиями гипергенного профиля (рис. 14). В первый этап выделен процесс мобилизации элементов из исходного субстрата при взаимодействии с атмосферными осадками. Этот процесс описан в результатах экспериментов по выщелачиванию гранитов раствором. В результате мобилизации атмосферные осадки превращаются в дренажные растворы, которые поступают на вход второго этапа формирования коры выветривания. Второй этап (рис. 14) моделирует перераспределение компонентов дренажного раствора при взаимодействии с аутигенным глинистым компонентом коры выветривания. Это взаимодействие описано в результатах экспериментов по взаимодействию глинистых минералов с раствором.

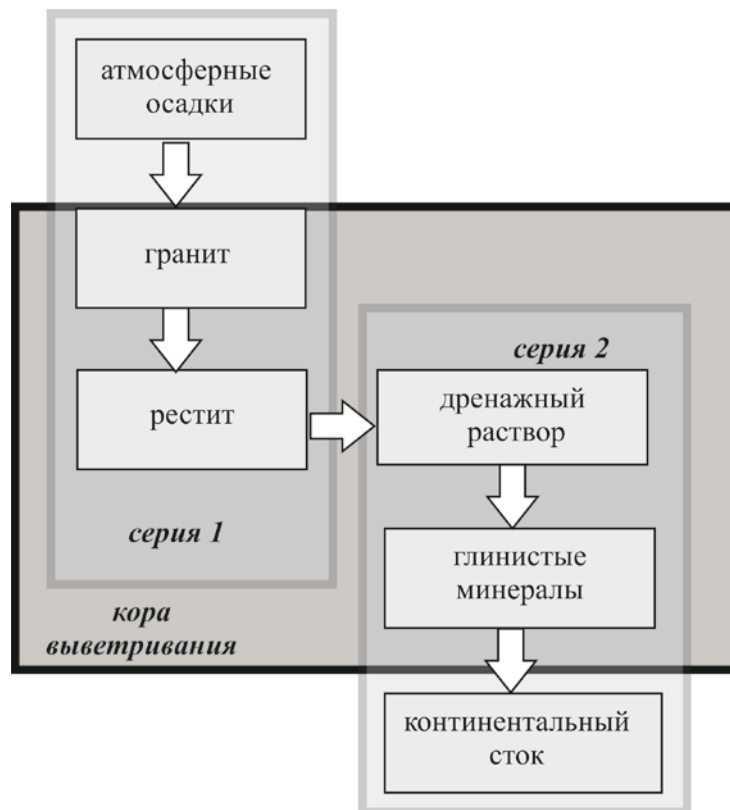


Рис. 14. Модель условно-последовательного двухэтапного формирования коры выветривания в ходе взаимодействия атмосферных осадков с исходным субстратом и образованиями гипергенного профиля.

4.1. Методика экспериментов с гранитоидом

Было проведено две серии экспериментов. В первой серии экспериментов моделировалась мобилизация вещества субстрата при взаимодействии атмосферных осадков с гранитом.

Материал. Для экспериментов по мобилизации вещества были использованы образцы архейских гранито-гнейсов с возрастом 2.7 млрд. лет (оз. М. Янисъярви, Карелия). Химический состав образца представлен в таблицах 4.1, 4.2.

В Малоянисъярвинской структуре на мигматизированных гнейсах архейского фундамента залегает профиль выветривания, с широким развитием элювиальных образований (рис. 4), среди которых выделяются несколько разновидностей как с постепенными переходами между ними, так и с резкими контактами. Можно выделить крупновалунную элювиальную брекчию, которая сложена не окатанными, угловатыми обломками субстрата размером обломков от 2 – 3 см до более 1 м, мелко валунную элювиальную брекчию с обломками субстрата, размером 1 – 25 см, песчанистый элювий, который сложен слабо окатанными угловатыми зернами кварца и полевых шпатов, размером от 1 до 10 мм. Цементируются элювиальные образования разномелким материалом разрушения субстрата и мелкозернистым кварц-хлорит-серицитовым агрегатом. Кроме того, среди песчанистого элювия встречаются линзовидно-полосчатые участки развития кварц-серицитовых пород, где серицит составляет от 30% до 60% объема породы. Мощность отдельных прослоев составляет 3–5 см. Эти прослои представляют собой реликты глинистой зоны коры выветривания (Климова и др., 2015). Распределение по площади различных элювиальных образований обусловлено особенностями палеорельефа и осложняется широко проявленными складчатыми деформациями. В составе гранито-гнейсов фундамента присутствует кварц (до 40 об.%), микроклин (7–15 об.%), плагиоклаз (20–30 об.%), мусковит и биотит (до 12 об.%), а также отдельные зерна апатита и сульфидов, общее количество которых не превышает 1.5–2 %.

Методика экспериментов. Для исследования геохимических особенностей при континентальном выветривании были проведены несколько серий экспериментов. Для экспериментов с гранито-гнейсами образцы пород предварительно размельчали в механической дробилке, затем делили по фракциям ситованием. Для экспериментов использовалась фракция размером от 0.25 – 0.5мм. Выбор этой фракции обусловлен несколькими причинами. С одной стороны, петрографические исследования для элювиальных образований профиля выветривания оз. Малый Янисъярви свидетельствуют о широком развитии обломочных зерен кварца и микроклина этой размерности, как в цементе элювиальных брекчий, так и в кварц-

серицитовых реликтах глинистой зоны. С другой стороны, результаты серии пилотных экспериментов, которые были выполнены для отработки методики, показали, что использование фракции меньше 0.25 мм несколько увеличивает концентрации катионов, но одновременно значительно уменьшает воспроизводимость результатов из-за увеличения вариабельности состава растворов.

Для всех экспериментов использовались тефлоновые стаканы, в которых происходило выщелачивание при соотношении порода/раствор равным 1/10. Образец помещался в кислый (рН = 3), нейтральный (рН = 6) и щелочной (рН = 10) растворы. Для приготовления растворов использовались дистиллированная вода, серная кислота (ЧДА) и аммиак (ЧДА). Диапазон вариаций рН включает большую часть доступных сейчас кислотных обстановок в области гипергенных преобразований, от щелочных условий кристаллизации карбонатов в корках выветривания (*Матреничев и др., 2011*) до ультракислых в областях современного вулканизма и антропогенного воздействия (*Израэль и др., 1989*).

Состав холостых растворов, использованных в эксперименте представлен в таблице (табл. 4.3, 4.4).

Для оценки влияния оксигенизации атмосферы эксперименты по мобилизации вещества были разделены на два блока. Первый блок включал серию экспериментов, когда выщелачивание гранитоидов происходило при взаимодействии с кислородной атмосферой, время взаимодействия раствора с породой составляло от 6 секунд до 4 месяцев. Первая серия экспериментов проводилась при температуре ~23°C - 25°C, давлении ~ 100 кПа и свободном доступе атмосферного воздуха. Время взаимодействия гранито-гнейсов с раствором составило 6 секунд, 1 минуту, 10 минут, 1 час, 1 сутки, 4 сутки, 1 месяц, 4 месяца. Время взаимодействия породы и раствора в опыте моделирует различия условий дренажа гипергенного профиля таким образом, что короткое время взаимодействия отражает условия высокой влажности и интенсивной фильтрации растворов, тогда как длительные эксперименты характеризуют застойные зоны гипергенного профиля и в целом засушливые условия. Предполагая, что пористость элювиальных образований близка пористости песков аналогичной размерности, можно оценить соотношение между длительностью опыта и моделируемой годовой нормой осадков. Эксперименты, в которых время взаимодействия порода – вода составляло 10 минут, моделируют условия исключительно высокой влажности с годовой нормой осадков более 10000 мм без учёта испарения и поверхностного стока. Сейчас такие условия встречаются в южных районах Гималаев. Эксперименты с длительностью 1 час моделируют климат умеренных областей со среднегодовой нормой осадков около 1000 мм, а 4 суток – наиболее засушливые области, где среднегодовая норма осадков не превышает 20 – 30 мм без учёта испарения и

поверхностного стока.

Более длительные (30 дней) и короткие (6 сек и 1 мин) эксперименты не укладываются в рамки современных климатических характеристик земной поверхности и были выполнены для повышения надёжности выявленных зависимостей в изменении состава растворов.

Второй блок экспериментов проводился в институте эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН, где выщелачивание пород происходило в условиях аргоновой среды, без доступа кислорода. Образец помещался в кислый (pH=3), нейтральный (pH=6) и щелочной (pH=10) растворы. Время взаимодействия породы с раствором составило 10 минут, 1 час, 1 сутки, 4 сутки. Для блока экспериментов в бескислородной среде не приведены результаты наиболее коротких опытов в связи с контаминацией этих растворов кислородной атмосферой. Соотношение порода/раствор = 1/10. Всего было поставлено 42 эксперимента. Из описания были удалены результаты экспериментов по взаимодействию породы с дистиллированной водой из-за предельно низких концентраций большей части элементов и высокой дисперсии.

В процессе проведения экспериментов были получены растворы, которые различались по времени выщелачивания. Кислотность исходных и полученных экспериментальных растворов определялась рН-метром InoLab. После взаимодействия с породой растворы были отфильтрованы через бумагу Filtrak и проанализированы. Содержания породообразующих, малых и редкоземельных элементов определялись методом атомной адсорбции и методом индукционно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием (ICP-MS) в лаборатории ЦИКВ ГУП «Водоканал». Относительная ошибка определения составляет 10% - 15% отн. для РЗЭ.

4.2. Методика экспериментов с аутигенной компонентой

Поскольку исходные минералы докембрийских кор выветривания полностью преобразованы метаморфизмом, в экспериментах использован наиболее близкий аналог – глинистая фракция, выделенная из современных осадков карстовых пещер. Результаты исследований современных пещерных осадков, отобранных из пещер различных регионов (Кавказ, Урал, Крым), различных климатически и геоморфологических обстановок (карст лесной зоны, альпийских лугов и голый карст, наличие в зоне водосбора силикатных пород и полное их отсутствие) свидетельствуют о том, что минеральный состав их аутигенного

компонента практически идентичен и мало зависит от состава окружающих пород, но определяется условиями выветривания (Матреничев, Климова, 2015). Главные минеральные фазы представлены кварцем и смешанослойным образованием иллит-сметит в равных пропорциях. По химическому составу глинистая фракция характеризуется многокомпонентным составом с незначительными его вариациями. Среди современных осадков, не прошедших стадию диагенеза, глинистая фракция пещерных отложений наиболее близка по химическому составу к выветренным горизонтам раннедокембрийских кор выветривания Балтийского щита.

Во второй серии экспериментов моделировалось взаимодействие дренажных растворов с аутигенным компонентом коры выветривания.

Материал экспериментов. Для экспериментов была использована глинистая фракция, выделенная из глинистых отложений пещеры Каскадная (Ай-Петри, Крым) отобранный с глубины 400м (Матреничев, Климова, 2015). Химический состав глинистой фракции представлен в табл. 4.1, 4.2.

Методика экспериментов. Для унификации результатов экспериментов как внутри серии, так и между сериями взаимодействие глинистая фракция – раствор проводилось в условиях аналогичных опытам с гранитоидами. В качестве начальных были использованы искусственно приготовленные растворы на основе дистиллированной воды, серной кислоты и аммиака. Химический состав холостых растворов, использованных в эксперименте с глинистой фракции идентичен химическому составу в экспериментах с гранитоидами и представлен в таблице (табл. 4.3, 4.4). Время взаимодействия образцов глинистой фракции с раствором составляло 10 мин, 1 час, 1 сутки, 4 суток. Для экспериментов было принято соотношение порода/раствор равным 1/10. Эксперименты проводились в кислородных условиях. Результаты первой серии экспериментов по взаимодействию гранитоидов с растворами показали, что формирование палеопротерозойского профиля выветривания происходило в кислородных условиях (условиях близких к современной атмосфере), поэтому эксперименты по взаимодействию аутигенной компоненты с растворами в аргоновой среде не проводились.

После взаимодействия с породой растворы были отфильтрованы. Катионный состав растворов до и после взаимодействия определялся методами атомно-абсорбционной спектроскопии в лаборатории контроля качества воды водоканала Санкт-Петербурга и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ. pH исходных и экспериментальных растворов определен pH-метром InoLab. Относительная погрешность измерения составляет не более 5%.

Глава 5. Реконструкция минерального состава глинистой зоны палеопротерозойских кор выветривания Карелии

Докембрийские коры выветривания, как правило, метаморфизованы, поэтому изучение таких кор намного сложнее, чем изучение неизмененных кор более молодого возраста.

Современными аналогами глинистой зоны древних кор выветривания являются глинистые отложения, образованные в областях умеренного климата в условиях недостаточного дренажа, либо, при выветривании пород в условиях обильной увлажненности и активной денудации, что реализуется в областях с сильно расчлененным рельефом (*Климова и др., 2005*). В горных районах естественными природными ловушками, в которых аккумулируются смытые продукты выветривания, являются подземные карстовые полости. На классификационную диаграмму были нанесены химические составы докембрийских кор выветривания, глинистой фракции пещерных отложений, а также современных и мезозойские коры выветривания (рис. 15). По химическому составу глинистая фракция (<0.005мм) пещерных отложений наиболее близка по составу к выветренным горизонтам докембрийских кор выветривания.

Сравнение древних гипергенных образований и современных глинистых отложений из пещер свидетельствует о том, что все изученные образцы имеют сходный химический состав. В то же время формирование их на поверхности под действием гипергенных процессов, а также отсутствие диагенетических преобразований обуславливает сходство их минерального состава. Поэтому изучение минерального состава глинистой фракции современных пещерных отложений позволяет оценить количественные минеральные соотношения в древнейших метаморфизованных корах выветривания.

В работе были исследованы образцы осадков, локализованных в пещерах Урала: пещ. Сумган-Кутук, пещ. Шульган-Таш (Капова); Кавказа: пещ. Каньон, пещ. Ручейная, пещ. Крубера (Воронья) и Крыма: пещ. Каскадная (рис. 16). Пещера Шульган-Таш (Капова) находится на южном Урале, на территории республики Башкортостан на берегу реки Белая. Представляет собой слаборазветвленную трехэтажную спелеосистему протяженностью около 3 км, при вертикальной амплитуде 165 м (*Шакир, 1989*). пещера Шульган-Таш (Капова) заложена в известняках карбонового возраста. Образцы отобраны в дальней части пещеры из глинистых отложений на полу на высоте 2 м выше уровня реки. Образцы из пещеры Шульган-Таш представлены мелкозернистой глинистым осадком желто-коричневого цвета.

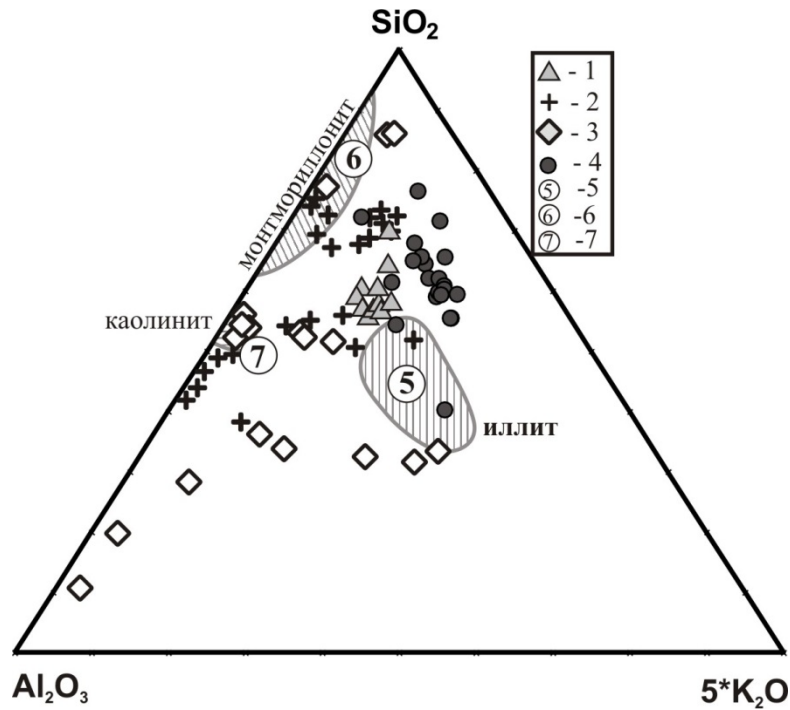


Рис. 15. Треугольная диаграмма составов глинистых минералов и пород. Условные обозначения: 1 – пещерные отложения (Матреничев и др., 2015); 2 – современные коры выветривания (Сорокина и др., 2013; Mustapha et al., 2012; Price et al., 2003; Moufti, 2010) 3 – мезозойские коры выветривания (Михайлов, 1986); 4 – докембрийские коры выветривания (Негруца, 1979; табл. 5.1); 5 – иллит (Дир и др., 1966); 6 – монтмориллонит (Дир и др., 1966); 7 – каолинит (Дир и др., 1966).



Рис. 16. Схема расположения пещер, откуда взяты для исследования образцы глинистых отложений.

В сухом состоянии глина рассыпчатая. В образцах присутствуют обломки органического вещества размером от 0.5 до 1 мм, а также угловатые обломки карбонатных пород, размером до 3 см.

Пещера Сумган-Кутук находится на южном Урале, на территории республики Башкортостан в междуречье рек Белая и Нугуш (*Шакир, 1989*). Пещера лабиринтового типа, образована горизонтальными и наклонными галереями, общая протяженность 9.8 км при вертикальной амплитуде 130 м. Образцы 9, 10 отобраны на полу в дальней сухой части верхнего уровня пещеры и представляют собой однородный плотный малопластичный осадок мощностью более 1.5 м. Образец 11 отобран в привходовой части нижнего этажа из современного маломощного притока и представляет собой неоднородный водонасыщенный пластичный осадок с примесью органического вещества.

Пещера Каньон находится в осевой карстовой области западного Кавказа, на территории республики Адыгея в северной части карстового плато Черногорье (*Шакир, 1989*). Представляет собой сложную систему залов и наклонных галерей общей длиной 1.2 км и вертикальной амплитудой около 350 м. Пещера заложена в толстослоистых органогенных известняках юрского возраста. Высота входа над уровнем моря около 1000 м. Образцы из пещеры Каньон делятся на два типа. Отложения первого типа представлены плотными слоистыми глинами светло-желтого цвета, с оранжевыми прослойками мощностью 1 - 3 мм. Образец отобран с пола галереи на верхнем сухом уровне пещеры. Мощность отложений 0.7 м. Глинистая фракция менее 0.002 мм составляет 3%. Второй тип представлен однородной, тонкозернистой, пластичной глиной, желтовато-коричневого цвета. Образец отобран из околосифонной, периодически затапливаемой части зала среднего уровня в дальней части пещеры. Мощность отложений более 4 м. В сухом состоянии по трещинам наблюдается ожелезнение.

Пещера Ручейная находится на хребте Алек на территории Сочинского района Краснодарского края (*Шакир, 1989*). Пещера субвертикального типа, для которой характерно чередование серии вертикальных колодцев и низких меандрирующих галерей протяженностью около 900 м. Вертикальная амплитуда составляет 500 м. Высота входа над уровнем моря 880 м. Является частью обширной спелеосистемы включающей пещеры Школьная и Заблудших, которые имеют собственные входы. Пещера заложена в брекчированных слоистых известняках юрского возраста. Образцы глинистых отложений отобраны из небольших залов в обводненной горизонтальной части пещеры. Осадки отлагались при более высоком, чем современный уровень водотока и периодически смываются в паводок. Наблюдаемая мощность не более 0.2 – 0.3 м. Представлены однородной пластичной глиной темно-коричневого цвета.

Пещера Крубера (Воронья) находится в горном массиве Арабика, на территории республики Абхазия. Пещера субвертикального типа представляет собой череду вертикальных колодцев соединенных галереями. Вертикальная амплитуда составляет более 2.1 км при общей протяженности (для нескольких совмещенных вертикальных систем) более 13 км. Пещера заложена в юрских известняках. Высота входа над уровнем моря составляет 2250 м. Образцы из пещеры Крубера (Воронья) отобраны со стен на глубине 400 м, 800 м и 1400 м и представлены тонко- мелкозернистыми осадками, цвет которых изменяется от светло-коричневого до светло-желтого. В отобранных образцах наблюдаются мелкие обломки органического вещества и пород, размером до 1 мм.

Пещера Каскадная находится на плато Ай-Петри, Крым. представляет собой вертикальную спелеосистему суммарной длиной 980 м и вертикальной амплитудой 400 м (*Шакир, 1989*). Пещера заложена в юрских рифовых известняках. Высота входа 1240 м над уровнем моря. Образцы из пещеры Каскадная отобраны с пола обвального зала в донной части пещеры. Отложения однородные пластичные, поскольку расположены в пределах досягаемости брызг маломощного вертикального водотока и представлены мелкозернистыми глинами коричневого цвета.

Образцы осадков из вклюдца – источника на р. Цукара (Кавказ, Абхазия) представлены голубой глиной. Глина однородная пластичная тонкозернистая.

Минеральный состав

Основным методом определения минерального состава современных глинистых отложений пещер был выбран рентгенофазовый анализ. Метод дифракции рентгеновских лучей является единственным методом, который позволяет точно определить состав сложных смесей глинистых минералов, включая смешанослойные сростки.

Для изучения минералов глинистых отложений пещер методом рентгенофазового анализа необходима предварительная подготовка образцов. Приготовление препаратов происходило в несколько стадий. На первом этапе производилось растирание проб грубым помолом. На следующей стадии производилось выделение из пород глинистой фракции. Для этого породы помещали в цилиндр, доливали дистиллированную воду и несколько капель пирофосфата натрия (6.7%). Затем, суспензию взмучивали в течение 1 минуты и отстаивали около 24 часов. На следующем этапе производился отбор глинистой фракции, предпочтительно размером 0.001мм отбиралась с поверхности отстаиваемой пробы. Глинистая фракция образцов быстро коагулируемых глин отбиралось размером 0.002мм, или 0.005мм.

Следующей стадией являлось приготовление ориентированных образцов выделенной глинистой фракции. Тонкий слой ориентируется обычно лучше, чем более толстый,

приготовленный в несколько приемов. Хорошая ориентировка тонкого слоя глины получается при осаждении разбавленной диспергированной глины или просто при медленном высушивании нескольких капель суспензии. Для этого 200 мг глинистой фракции исследуемого вещества осаждалось на стекло диаметром 2.5 см.

Определение минерального состава проводилось методом внутреннего стандарта на приборе ДРОН-2 в рентгеновской лаборатории СПбГУ. В качестве стандарта был выбран кварц. Для съёмки использовались ориентированные образцы. Съёмка производилась на Со-излучении, при силе тока 20 мА и напряжении 32 кВ, со скоростью 2°/сек. Для изучения смешанослойных образований производилась съёмка образцов глин, насыщенных этиленгликолем. Основные результаты рентгеновского исследования глинистых минералов включают данные по измерению углов θ , зафиксированные на дифрактометре. Углы θ необходимо перевести в межплоскостные расстояния с помощью уравнения Брэгга-Вульфа. Для перевода значений θ в межплоскостные расстояния использовалась переводная таблица (Толкачев, 1955).

Результаты РФА для всех изученных образцов, независимо от места отбора, показали, что минеральный состав глинистой фракции пещерных отложений схож. Главные минеральные фазы глинистой фракции из пещерных осадков представлены кварцем и смешанослойным иллит-сметитовым образованием, так же присутствуют каолинит, хлорит, смектит (рис. 17). В отдельных образцах (образцы из пещеры Крубера) в незначительном количестве встречаются кальцит, и гидроокислы железа. Хлорит на дифрактограммах характеризуется основным рефлексом 14.2 Å. Каолинит определяется по основному рефлексу 7.1 Å. На полученных рентгенограммах некоторые базальные пики каолинита и хлорита совмещены. Базальные рефлексы, по которым были определены каолинит и хлорит имеют следующие значения: 14.2 Å (хлорит (001)); 7.1 Å (каолинит (001), хлорит (002)); 4.7 Å (хлорит (003)); 3.57 Å (хлорит (004), каолинит (002)) (рис. 17) (Климова, 2010).

Смешанослойное образование иллит-сметит резко преобладает среди слоистых алюмосиликатов. Оно идентифицируется на дифрактограммах воздушно-сухих образцов по рефлексам: 10.00 Å (001), 5.00 Å (002), 3.34 Å данный рефлекс относится к иллит-сметиту (003) и кварцу. На дифрактограммах, насыщенных этиленгликолем (рис. 17) межплоскостные расстояния смешанослойного образования иллит-сметит смещаются к 9.7-9.9 Å (001), 5.07 Å (002), 3.34 Å (003).

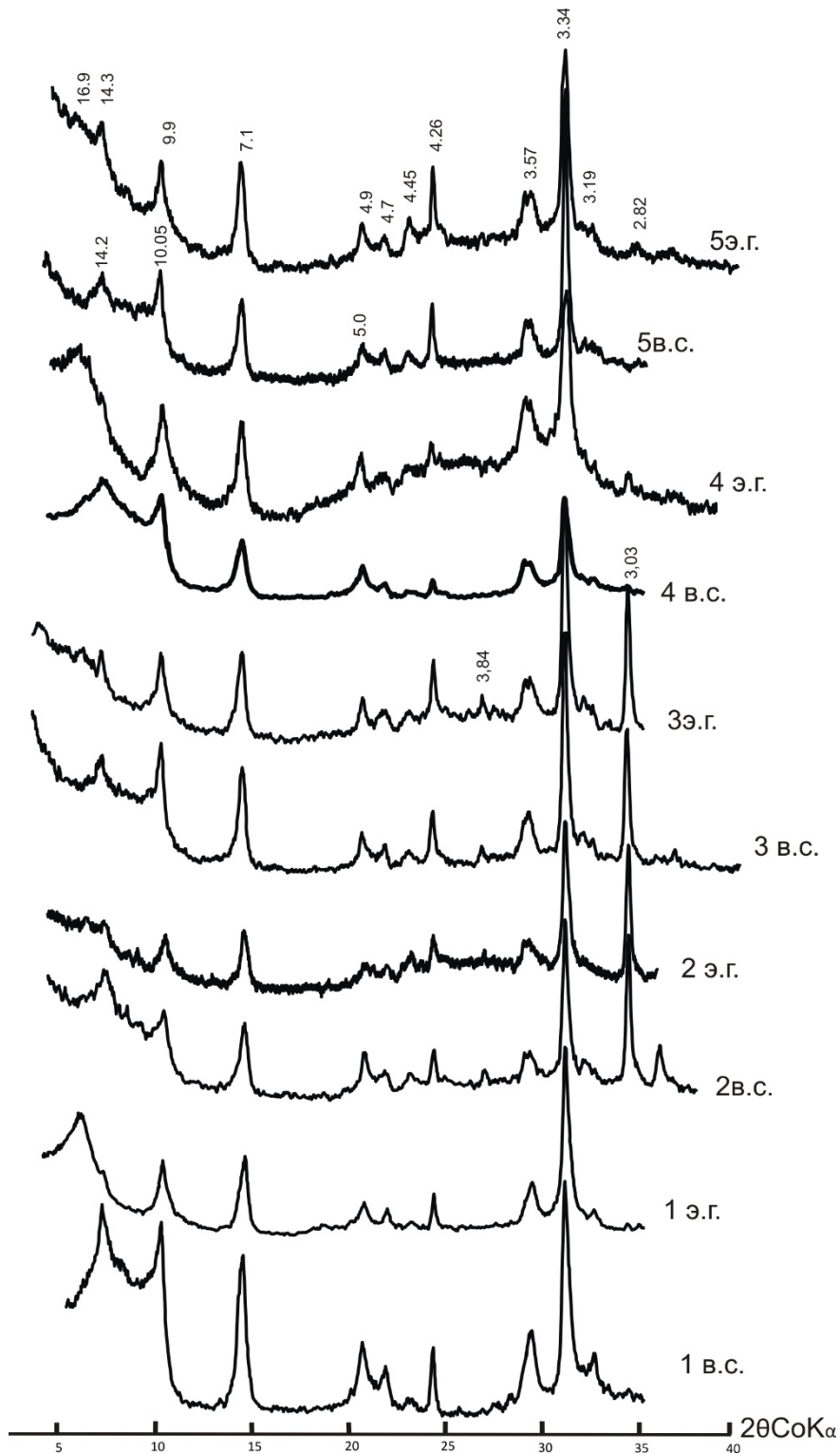


Рис. 17. Рентгенограммы для образцов глинистой фракции, выделенной из пещерных отложений.

Условные обозначения: 1 – образцы глины воклюз р. Цукара; 2-3 – образцы из пещеры Крубера (Воронья); 4 – образцы из пещеры Шульган-Таш (Капова); 5 – образцы из пещеры Каньон. В.с. – воздушно-сухой образец; э.г. – образец, насыщенный этиленгликолем.

Неупорядоченная структура смешанослойного образования, выявляется по нецелочисленной серии базальных рефлексов в воздушно-сухих образцах.

Минерал группы смектита был установлен по базальному рефлексу от 14.0 до 14.2 Å природного воздушно-сухого ориентированного препарата. При насыщении этиленгликолем наблюдается сдвиг рефлекса в сторону меньших углов к 16.2-16.9 Å.

Кварц дает на изученных рентгенограммах отчетливую картину и устанавливается по наиболее сильному базальному рефлексу 3.34Å. Присутствие кальцита установлено по базальному рефлексу 3.03Å. Гидроокислы железа распознаются по рефлексу 2.8Å.

По дифрактограммам было оценено количество компонентов в смешанослойных образованиях. Относительные количества компонентов смеси грубо оценивались на основании значений интенсивностей, полученных рефлексов от слоев типа иллит-смектит при разных углах отражения (интенсивности пиков иллит-смектит от ориентированных воздушно-сухих образцов и интенсивности пиков смектита и иллита от образцов, насыщенных этиленгликолем). Исходя из интенсивностей рефлексов и величины смещения при насыщении, было определено содержание разбухающих пакетов, которое варьирует от 10% до 35% (Климова, 2010).

Геохимические особенности состава пещерных глинистых отложений

Результаты геохимического исследования пещерных глинистых отложений, показали, что в целом пещерные осадки близки по составу типичным тонкозернистым осадочным породам типа NASC или PAAS (Taylor et al., 1985). Наиболее значительные отличия заключаются в повышенном содержании в пещерных осадках CaO и соответственно уменьшающемся – Al₂O₃, Na₂O и K₂O (табл. 5.2, рис. 18). В то же время валовый химический состав отдельных образцов может значительно различаться (табл. 5.2). Наиболее заметные вариации наблюдаются в содержании CaO, MgO и SiO₂.

Глинистые отложения пещеры Крубера характеризуются высокими содержаниями CaO (до 43%) и MgO (до 21%) при больших потерях при прокаливании (ппп>20 %). Одновременно для этих осадков характерны наиболее низкие содержания SiO₂ (менее 50 %) и содержание Al₂O₃ уменьшается до 10% (табл. 5.2). Наиболее вероятно, что причиной таких вариаций является примесь карбонатов Ca и Mg в осадках из пещеры Крубера, что отмечалось при описании результатов минералогических исследований. Для глинистых отложений пещер Ручейная и частично Сумган-Кутук характерно повышенное содержание SiO₂ (более 70%) и низкое Al₂O₃ и MgO (табл. 5.2), что свидетельствует о большей доле кварца в этих осадках по сравнению с другими.

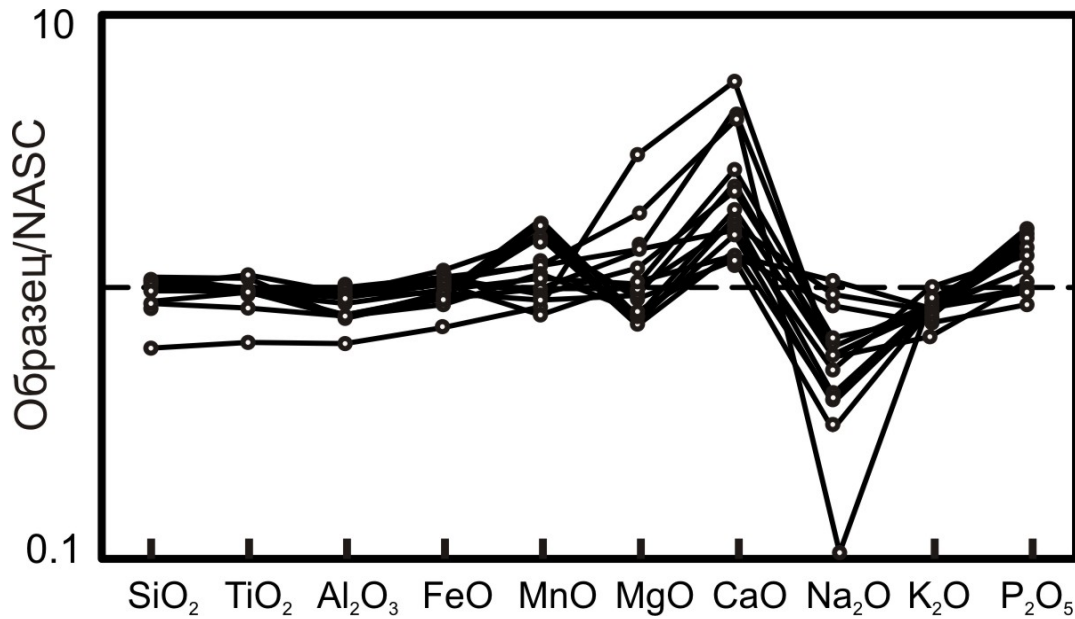


Рис.18. Спектры содержания порообразующих компонентов для глинистых отложений пещер.

В отличие от состава валовых образцов, вариации химического состава выделенной из них глинистой фракции значительно меньше (табл. 5.2). Фигуративные точки составов глинистой фракции образуют компактное поле и отличаются от NASC повышенным содержанием Al_2O_3 и пониженным SiO_2 (табл. 5.2, рис. 19). Состав глинистой фракции из пещеры Ручейная (как и валовые образцы) характеризуется повышенным содержанием SiO_2 (табл. 5.2), что вероятно обусловлено присутствием в этих осадках не только аллотигенного кварца, но и формированием аутигенной генерации этого минерала. В то же время глинистая фракция из пещеры Крубера по составу не отличается от других образцов, что свидетельствует о наличии аллотигенных карбонатов в валовой пробе осадка, но отсутствии значимого количества аутигенных карбонатов в составе глинистой фракции.

Спектры распределения редкоземельных элементов в глинистых отложениях пещер схожи между собой (табл. 5.3, рис. 20) и характеризуются повышенными значениями легких и средних лантаноидов по отношению к тяжелым ($\text{La}/\text{Lu}=8$), а также отрицательной аномалией европия ($\text{Eu}/\text{Eu}^*=0.83$). Суммарное содержание лантаноидов в глинистых отложениях пещер 187 мкг/г. Спектр распределения РЗЭ и валовые концентрации близки NASC и в целом незначительно отличаются повышенным содержанием средних лантаноидов (Климова, 2010).

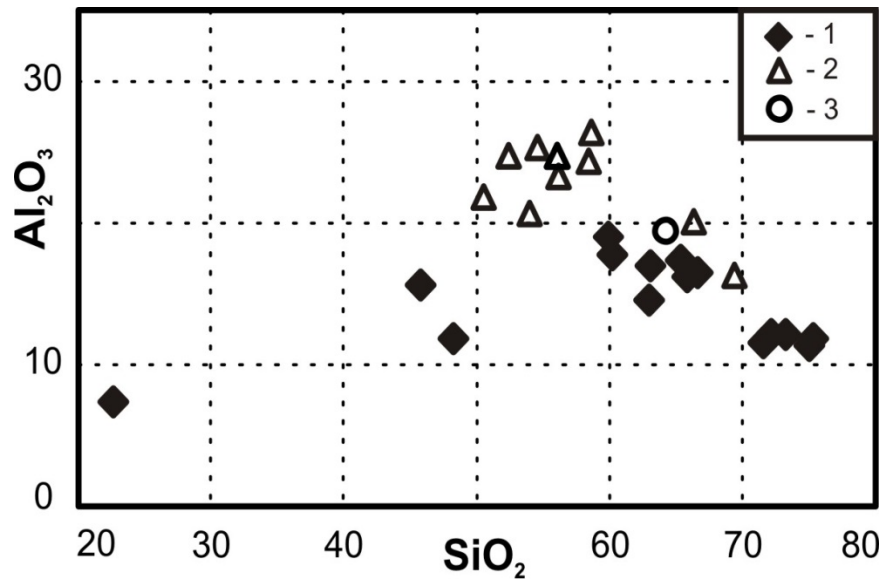


Рис. 19. Диаграмма $SiO_2 - Al_2O_3$ для пещерных отложений и выделенной из них глинистой фракции. Условные обозначения: 1 – глинистые отложения пещер, 2- глинистая фракция пещерных отложений, 3 - NASC.

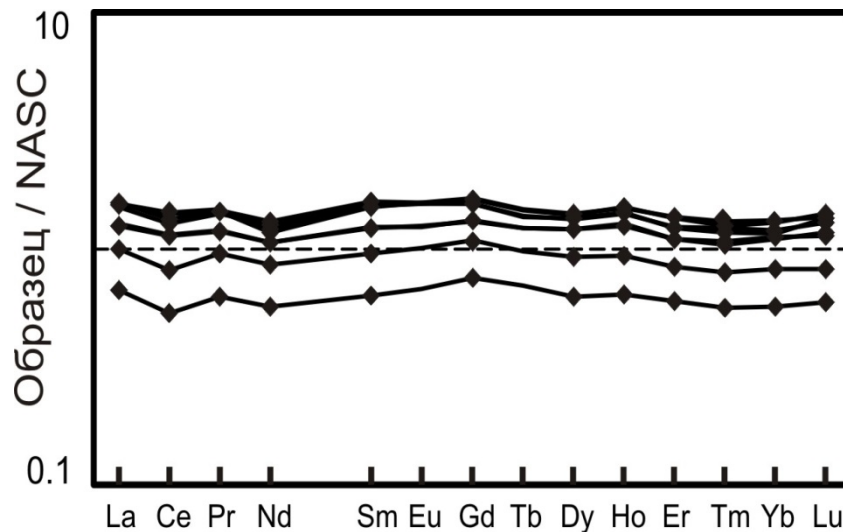


Рис. 20. Распределение редкоземельных элементов в глинистых отложениях пещер.

Спектры распределения лантаноидов в глинистой фракции из пещерных отложений схожи со спектром распределения РЗЭ в валовой пробе осадке, лишь незначительно отличаются более высокими концентрациями (табл. 5.3, рис. 21). Суммарное содержание РЗЭ в глинистой фракции составляет 233 мкг/г. Как и валовые образцы, глинистая фракция обогащена легкими РЗЭ ($La/Lu=13$) и характеризуется отрицательной аномалией европия ($Eu/Eu^*=0.77$). В то же время в области тяжелых лантаноидов наблюдается ярко проявленный тетрад-эффект типа «М» ($TE_4=1.36$), который не выражен для других тетрад ($TE_1=0.97$, $TE_3=1.01$). По сравнению с NASC в глинистой фракции так же повышены концентрации средних лантаноидов, особенно Sm.

Вероятно, что высокие концентрации Sm создают эффект европиевой отрицательной аномалии относительно NASC.

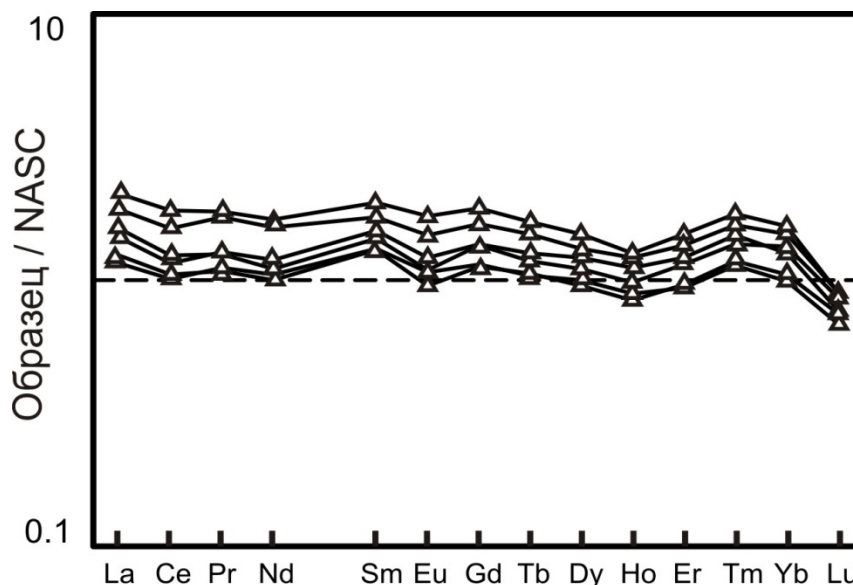


Рис. 21. Распределение редкоземельных элементов в глинистой фракции пещерных отложений.

Содержание и распределение лантаноидов в глинистых отложениях пещер мало отличаются от постархейских тонкозернистых осадочных пород. Распределение лантаноидов в глинистой фракции, повторяя в целом спектры для валовых образцов отложений, характеризуются ярко выраженным тетрад-эффектом М-типа для четвертой тетрады ($TE_4 = 1.36$), при отсутствии тетрад-эффекта для легких и средних лантаноидов ($TE_1 = 0.97$, $TE_3 = 1.01$).

Тетрадный эффект обусловлен существованием комплексных соединений редких земель в водной среде. При образовании комплексного иона связь между центральным ионом и лигандами приобретает ковалентный характер. Распределение лантаноидов при этом не полностью контролируется зарядом и радиусом иона, но проявляется тетрадный эффект их фракционирования (Матреничев и др., 2015). Для редкоземельных элементов встречаются сложные комплексы, где лантаноиды находятся как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации (Byrne et al., 1995; Kawabe, 1992). Были выделены два типа тетрад-эффекта W и M, причем в морской воде, грунтовых водах и осадочных породах обнаруживается тетрад-эффект W-типа (Masuda et al., 1979; Takahashi et al., 2002), тогда как тетрад-эффект M-типа встречается обычно в высоко эволюционированных гранитоидных системах на поздних стадиях дифференциации (Jahn et al., 2001; Wu et al., 2002).

Экспериментальные исследования сорбции РЗЭ глинами (*Takahashi et al., 2000*) свидетельствуют о том, что тетрад-эффект возникает при формировании гидратированных комплексов, где лантаноиды занимают внутреннюю область. Сорбция таких комплексов глинистыми минералами возможна в кислых (и нейтральных) условиях. Это связано с формированием вокруг поверхности глинистых минералов двойного электрического слоя, когда на отрицательно заряженную поверхность глинистой частицы адсорбируются гидратированные катионы (*Соколов, 2000*). Однако практически все геологические объекты, для которых описан тетрад-эффект в распределении лантаноидов, характеризуются наибольшим проявлением его для первой тетрады и прогрессивным уменьшением для тяжелой части спектра РЗЭ. Эксперименты по сорбции глинами лантаноидов в широком диапазоне концентраций и рН так же свидетельствуют о том, что наибольший эффект достигается для первой тетрады и минимальный для четвертой (*Takahashi et al., 2000, Coppin et al., 2002*). В то же время результаты экспериментов по сорбции РЗЭ микробными сообществами (*Takahashi et al., 2005*) показали, что изменение рН от 2.5 до 4 приводит к уменьшению тетрад-эффекта в области легких лантаноидов и одновременно к увеличению этого эффекта для тяжелых РЗЭ. Примечательно, что коэффициенты сорбции на поверхности бактерий для РЗЭ четвертой тетрады в несколько раз больше, чем для остальных лантаноидов (*Takahashi et al., 2005*). Таким образом, можно предположить, что особенности распределения РЗЭ в глинистой фракции пещерных отложений свидетельствуют об активном участии бактерий в аутигенном минералообразовании, которое происходило в умеренно кислых обстановках. Близкий характер распределения РЗЭ отмечается для бактериальных сообществ из субаэральных континентальных обстановок (*Watanabe et al., 2000*).

Глава 6. Геохимия дренажных растворов

6.1. Реконструкция условий формирования палеопротерозойских профилей выветривания на материале модельных экспериментов

Образование кор выветривания с возрастом от 2.8 до 2.1 млрд лет на породах гранитоидного состава Балтийского щита и других районов происходило под воздействием дренажных растворов с величиной pH менее 5.0 (Алфимова, Матреничев, 2006), при этом в качестве главного кислотообразующего агента традиционно рассматривается атмосферный диоксид углерода (Watanabe et al., 2004). В настоящее время используют косвенные критерии оценки уровня содержания кислорода в атмосфере, что обуславливает существование ряда гипотез, описывающих эволюцию состава атмосферы.

Гипотеза, известная как "snowball Earth" (Kirschvink, 1992; Hoffman et al., 1998; Schrag, 2002) позднедокембрийского глобального оледенения всей суши и всех океанов интенсивно обсуждается в последние годы. Согласно первоначальному варианту данной гипотезы, в позднем докембрии из-за снижения содержания CO₂ в атмосфере, а также более низкой солнечной радиации Земля неоднократно и полностью покрывалась мощными ледниковыми щитами от полюса до полюса, включая часть суши и все океаны. Предполагается, что снижение содержания CO₂ было результатом концентрации континентов в экваториальной зоне и усиления процессов выветривания силикатов, при которых происходило ускоренное поглощение CO₂ из атмосферы.

Для оценки pH-Eh условий формирования коры выветривания по гранитоидам была проведена серия экспериментов. Были использованы образцы архейских (~ 2,7 млрд. лет) гранито-гнейсов. Гранито-гнейсы обнажаются на северо-западном берегу оз. М. Янисъярви (Северное Приладожье, Карелия), по ним развивается кора выветривания. Выше по разрезу гипергенные образования сменяются ятулийскими кварцито-песчаниками с линзами гравелитов и конгломератов.

В составе гранито-гнейсов присутствуют кварц (до 40 об.%), микроклин (7–15 об.%), плагиоклаз (20–30 об.%), мусковит и биотит (до 12 об.%), а также отдельные зерна апатита и сульфидов, общее количество которых не превышает 1.5–2 %.

Результаты экспериментального исследования перераспределения элементов между горными породами и водными растворами различной кислотности приведены в таблицах 6.1–6.15.

Суммарная концентрация катионов

Суммарная концентрация катионов экспериментальных растворов изменяется в зависимости от длительности и условий проведения эксперимента. Суммарная концентрация катионов растворов в кислородной среде при $\text{pH}=3$ постепенно увеличивается с длительностью проведения эксперимента (табл. 6.1). Суммарная концентрация катионов в кислых окислительных условиях во всех растворах более 10 мг/л, постепенно увеличивается от 20 мг/л при коротких экспериментах со временем взаимодействия раствор-порода 6 секунд до 115 мг/л при экспериментах, длительностью 1 месяц. В то время как в растворах при других экспериментальных условиях суммарная концентрация катионов менее 10 мг/л. В кислородной среде при $\text{pH}=10$ суммарная концентрация катионов резко увеличивается от 4 мг/л при коротких экспериментах, до 12 мг/л при взаимодействии раствор-порода более 1 суток (табл. 6.7). В аргоновой обстановке как в кислых, так и в щелочных условиях значение суммарной концентрации катионов составляет менее 10 мг/л. В аргоновой среде при $\text{pH}=3$ суммарная концентрация катионов достигает 8 мг/л (табл. 6.4), а при $\text{pH}=10$ суммарная концентрация катионов варьирует от 3 мг/л до 5 мг/л (табл. 6.10).

Таким образом, только в кислых окислительных условиях суммарная концентрация катионов растворов превышает величину в 20 мг/л, достигая в длительных экспериментах 115 мг/л. В то же время, бескислородная атмосфера и щелочные условия экспериментов резко обедняют суммарную концентрацию катионов в растворах, которая не превышает 10 мг/л в независимости от длительности экспериментов.

Кислые окислительные условия

Концентрации породообразующих и малых элементов зависят от длительности выщелачивания и условий проведения эксперимента. В полученных экспериментальных растворах в кислых кислородных условиях породообразующие и малые элементы могут быть разделены на четыре группы по концентрациям при коротких экспериментах (табл. 6.2). Первая группа представлена Са, концентрация которого > 10 мг/л (рис. 22). Концентрация Са постепенно увеличивается от 14 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 6 секунд до 92 мг/л при времени взаимодействия около 1 месяца (рис. 22). Элементы второй группы: Si, Mn, Mg, Na, K. Концентрации этих элементов варьируют от 0.1 до 10 мг/л при длительности проведения эксперимента от 6 секунд до 1 месяца (рис. 22). Концентрация Si постепенно увеличивается от 0.8 мг/л при коротком времени выщелачивания до 6 мг/л при длительном

времени выщелачивания. Концентрация Mg постепенно увеличивается от 0.5 мг/л при коротком времени взаимодействия раствора с породой до 3 мг/л при времени взаимодействия около 1 месяца. Концентрация K постепенно увеличивается от 2 мг/л при коротких экспериментах до 6 мг/л при длительных экспериментах. Концентрация Mn постепенно увеличивается от 0.3 мг/л при коротких экспериментах до 3 мг/л при длительных экспериментах. Концентрация Na изменяются незначительно.

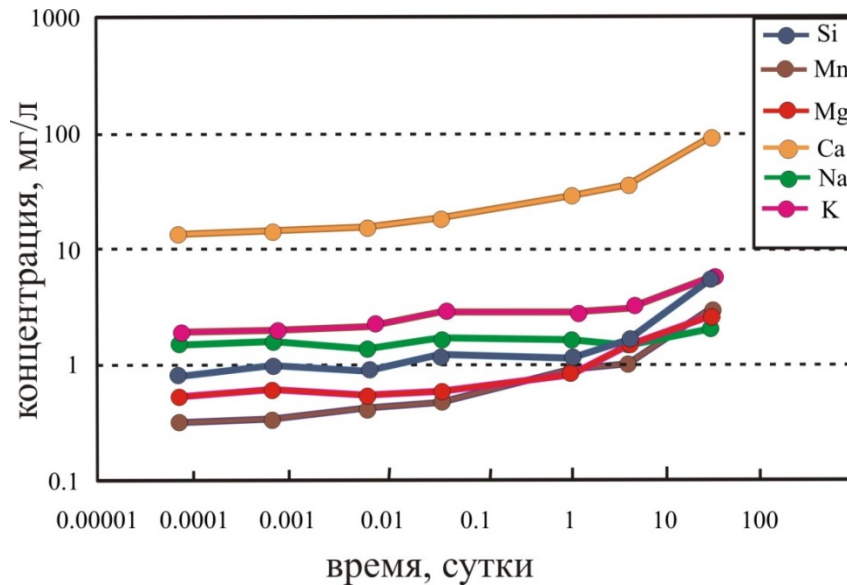


Рис. 22. Концентрация элементов в экспериментальных растворах по выщелачиванию гранитоидов в кислых окислительных условиях.

В третью группу входят элементы, концентрации которых <0.1 мг/л: Ba, Sr, Ni, Rb (рис. 23). Концентрация Sr постепенно увеличивается от 0.03 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 6 секунд до 0.2 мг/л при времени взаимодействия около 1 месяца. Концентрация Rb постепенно увеличивается от 0.007 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 6 секунд до 0.02 мг/л при времени взаимодействия около 1 месяца. Концентрации Ba изменяется незначительно и составляют 0.06 мг/л соответственно.

К четвертой группе относятся элементы Fe, Al, P, Pb, концентрации которых резко уменьшаются после взаимодействия раствора с породой более чем 1 сутки (рис. 24). Концентрация Fe при времени выщелачивания от 6 секунд до 1 суток постепенно увеличиваются от 1.3 мг/л до 4 мг/л, однако, при времени взаимодействия более 1 суток концентрация Fe резко уменьшается до 2 мг/л. Концентрация Al при времени выщелачивания от 6 секунд до 4 суток постепенно увеличивается от 0.9 мг/л до 1.8 мг/л, однако, при времени взаимодействия более 4 суток концентрация Al резко уменьшается до 0.6 мг/л (рис. 24, табл. 6.2).

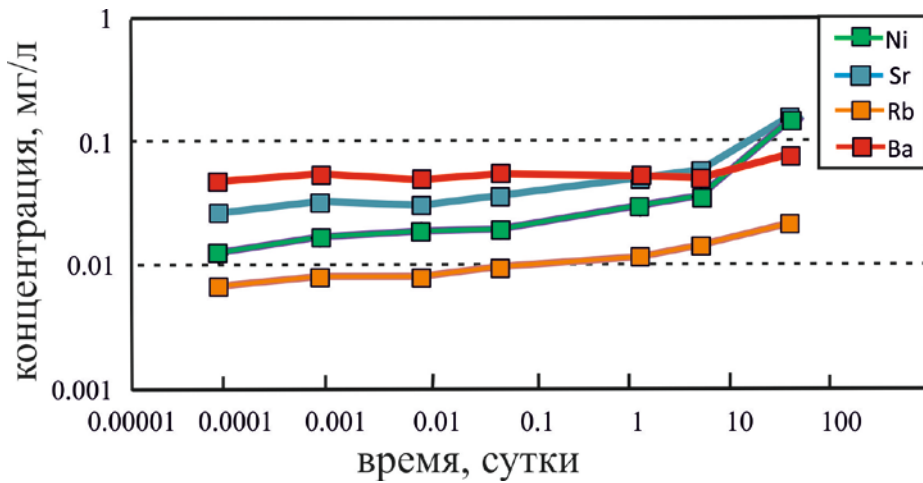


Рис. 23. Концентрация элементов в экспериментальных растворах по выщелачиванию гранитоидов в кислых окислительных условиях.

Концентрация Р при времени выщелачивания от 6 секунд до 4 суток незначительно увеличиваются от 0.4 мг/л до 0.6 мг/л, однако, при времени взаимодействия более 4 суток концентрация Р резко уменьшается до 0.02 мг/л (рис.24, табл. 6.2). Концентрация Рb резко уменьшается от 0.02мг/л при времени взаимодействия до 1 суток породы с раствором до 0.01 мг/л при длительности выщелачивания 1 месяц (рис. 24 табл. 6.2).

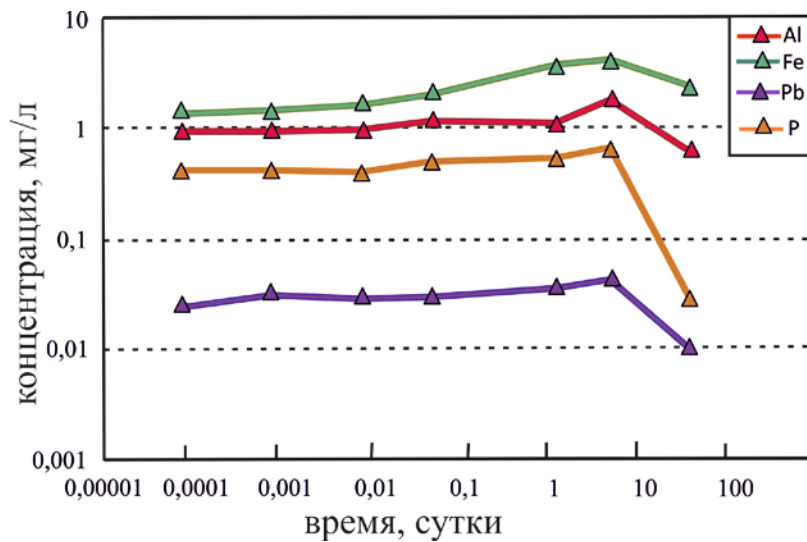


Рис. 24. Концентрация элементов в экспериментальных растворах по выщелачиванию гранитоидов в кислых окислительных условиях.

Вероятно, уменьшение концентраций элементов, относящихся к четвертой группе связано с осаждением из раствора аутигенных минералов. Однако, новообразованные минералы при изучении остаточного материала экспериментов обнаружить не удалось. Для проверки была запущена серия контрольных экспериментов, в которых сохранилась та же

закономерность изменения состава раствора. Однако на контрольных поверхностях, изученных под электронным микроскопом, не оказалось новообразованных минералов за исключением редких кристаллов гипса. Осаждением гипса объясняется заметное уменьшение скорости прироста концентрации Са в длительных экспериментах, но не падение концентраций Pb, Al, Fe и P. Содержащие эти элементы аутигенные фазы могли отлагаться на поверхности песчинок субстрата или формировать взвесь, которая была потеряна при фильтровании.

Суммарная концентрация редкоземельных элементов изменяется в зависимости от условий и длительности экспериментов. Сумма лантаноидов в окислительных условиях при $pH=3$ постепенно увеличивается от 77 мкг/л при длительности эксперимента 6 секунд, до 970 мкг/л при длительности эксперимента 4 суток (табл. 6.1). При более длительных экспериментах сумма лантаноидов практически не изменяется. В кислых окислительных условиях по мере увеличения времени взаимодействия породы и раствора изменяется форма спектра РЗЭ, а именно - происходит прогрессивное обогащение легкими РЗЭ относительно тяжелых (рис.25). Концентрация La при времени проведения эксперимента от 6 секунд до 1 месяца постепенно увеличивается от 0.03 мг/л до 0.3 мг/л (табл. 6.3). Концентрация Lu при времени проведения эксперимента от 6 секунд до 1 месяца изменяется от 0.03 мкг/л до 0.05 мкг/л (табл. 6.3).

Состав растворов после выщелачивания гранитоидов характеризуется незначительными вариациями тяжелых лантаноидов в зависимости от времени взаимодействия (рис.25). В то же время увеличение времени взаимодействия приводит к увеличению концентрации легких РЗЭ и одновременно к уменьшению величины Се аномалии. Величина Се аномалии уменьшается с увеличением длительности эксперимента. Минимальное значение Се аномалии получено в результате самого длительного эксперимента $Se/Se^*=0.93$ при времени выщелачивания 1 месяц; максимальное значение $Se/Se^*=0.67$ при длительности эксперимента 6 секунд.

В полученных экспериментальных растворах, при свободном доступе кислорода и $pH=3$, отношение K/Na постепенно увеличивается от 1.3 до 2.8 при увеличении времени взаимодействия раствор-порода от 6 секунд до 1 месяца (табл. 6.1).

В экспериментальных растворах отношение Fe/Na постепенно увеличивается от 0.9 до 2.8 при увеличении времени эксперимента от 6 секунд до 4 суток, затем уменьшается до 1.2 при более длительных экспериментах, в связи с резким уменьшением концентрации Fe в экспериментах длительностью более 1 недели (табл. 6.1).

Отношение Rb/Sr в полученных экспериментальных растворах практически не изменяются в зависимости от времени проведения эксперимента и составляют ~ 0.25 от 6 секунд до 4 суток, затем уменьшается незначительно до 0.14.

Величина La/Yb_N увеличивается от 85 до 670 с увеличением длительности эксперимента. Отношение Sm/Nd_N практически не зависит от времени проведения эксперимента и находится в пределах 0.05 (табл. 6.1).

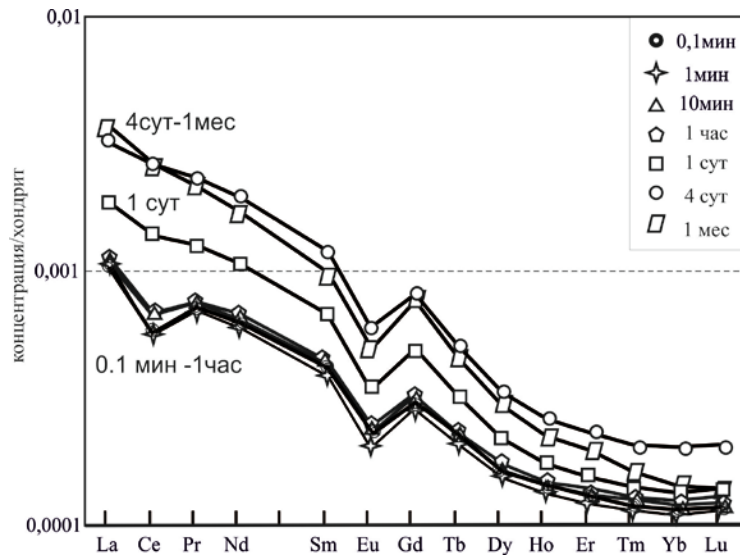


Рис.25. Распределение редкоземельных элементов в экспериментальных растворах в кислых окислительных условиях.

Кислые восстановительные условия

В кислых условиях ($pH=3$) восстановительных обстановках (аргоновая среда) породообразующие и малые элементы в полученных экспериментальных растворах могут быть разделены на четыре группы по концентрациям при коротких экспериментах (табл. 6.5). Первая группа представлена Ca, концентрация которого > 3 мг/л и почти не изменяется в зависимости от времени выщелачивания (рис.26).

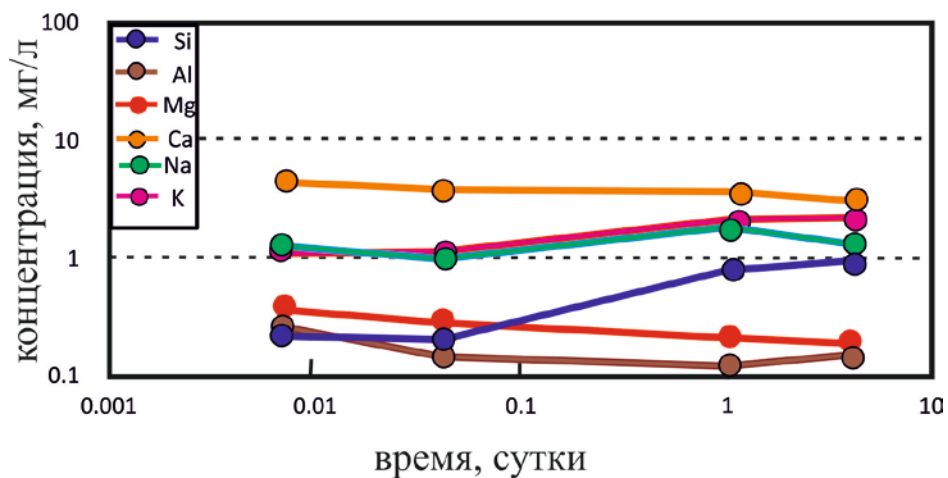


Рис. 26. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в кислых восстановительных условиях.

Элементы второй группы: Si, Al, Mg, Na, K. Концентрации элементов второй группы варьируют от 3 до 0.1 мг/л (рис. 26). В третью группу входят элементы, с концентрациями <0.05 мг/л: P, Sr, Rb, Ni, Ba (рис. 27). В четвертую группу входят элементы, концентрации которых уменьшаются в зависимости от длительности выщелачивания: Fe, Mn, Pb (рис.28). Концентрация Fe при времени выщелачивания от 10 минут до 4 суток уменьшается от 0.26 мг/л до 0.02 мг/л (табл.6.5). Концентрация Mn при времени выщелачивания от 10 минут до 4 суток постепенно уменьшается от 0.08 мг/л до 0.002 мг/л (табл.6.5). Концентрация Pb уменьшается от 0.008 мг/л при времени выщелачивания 10 минут до 0.0001 мг/л при времени выщелачивания 4 суток.

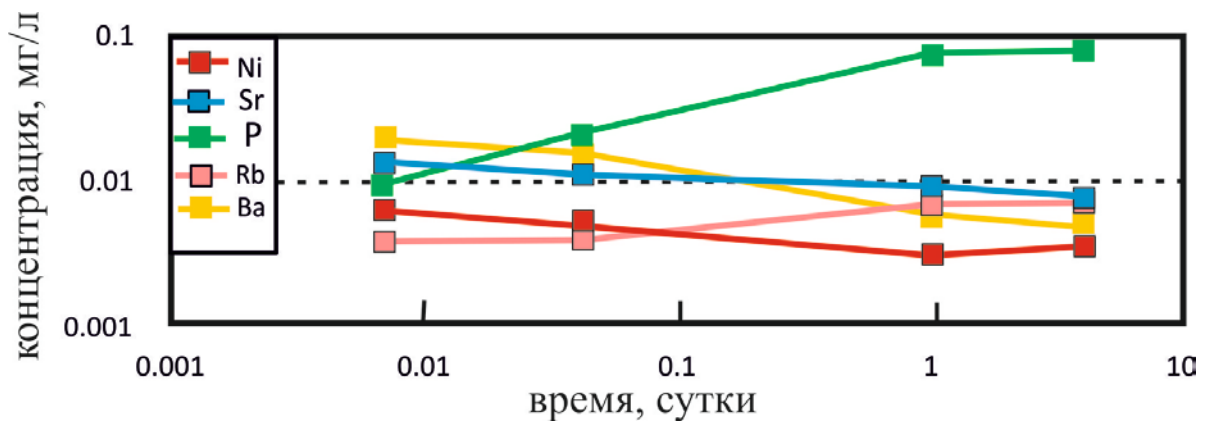


Рис. 27. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в кислых восстановительных условиях.

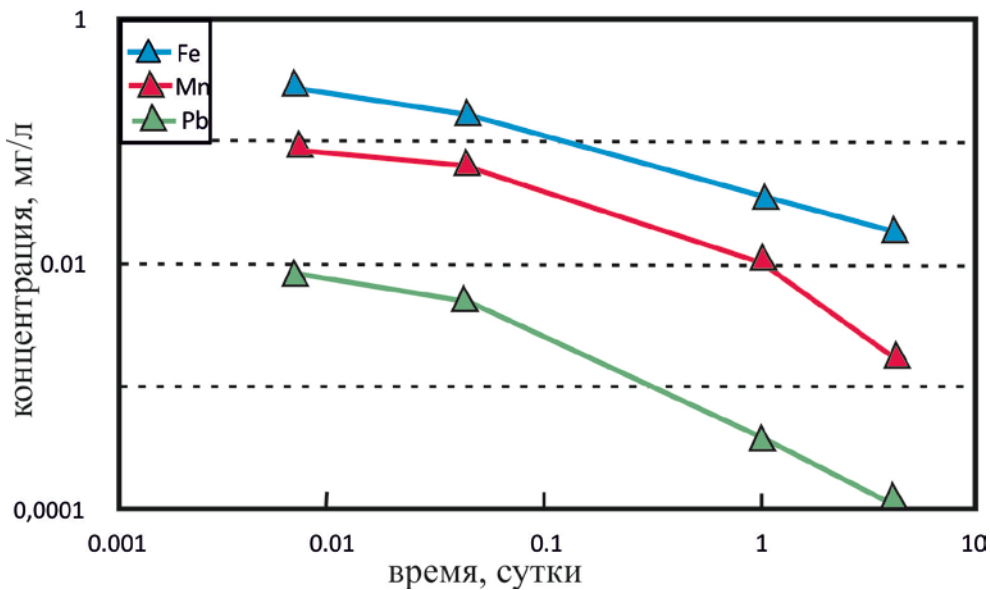


Рис. 28. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в кислых восстановительных условиях.

Суммарная концентрация редкоземельных элементов в восстановительных условиях кислой среде с увеличением времени уменьшается от 0.0095 мг/л при времени выщелачивания 10 минут до 0.0002 мг/л при времени выщелачивания 4 суток (табл.6.4).

Концентрация La при времени проведения эксперимента от 10 минут до 4 суток постепенно уменьшается от 3 мкг/л до 0.06 мкг/л (табл. 6.6). Концентрация Lu и Yb при времени проведения эксперимента от 10 минут до 4 суток становится меньше на порядок (рис.29).

В полученных экспериментальных растворах, при $pH=3$ в аргоновой среде отношение K/Na постепенно увеличивается от 0.9 до 1.7 при увеличении времени взаимодействия раствор-порода от 10 минут до 4 суток. В экспериментальных растворах отношение Fe/Na в кислых восстановительных условиях уменьшается от 0.2 до 0.01 при увеличении времени эксперимента от 10 минут до 4 суток (табл. 6.4).

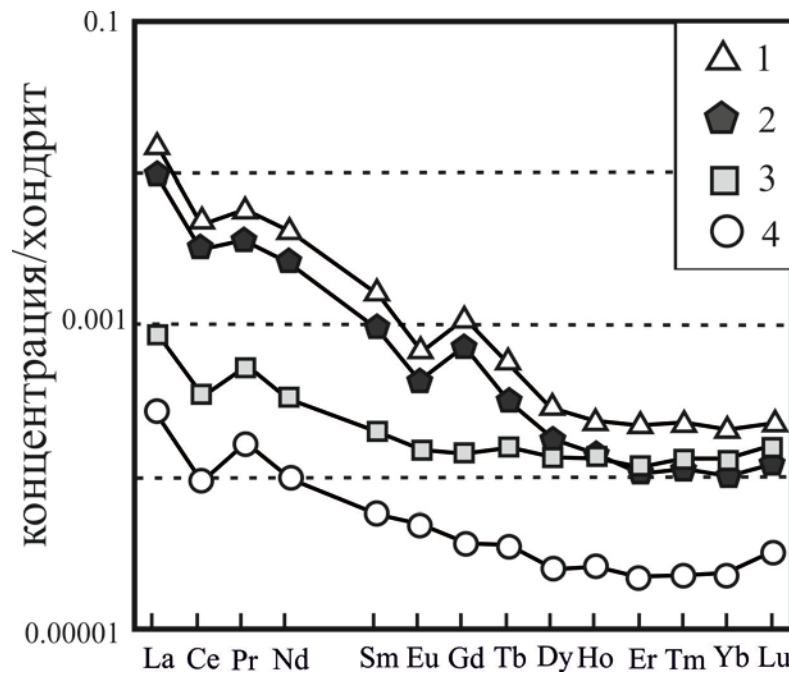


Рис. 29. Распределение редкоземельных элементов в экспериментальных растворах в кислых восстановительных условиях. Условные обозначения: 1 –раствор, для которого $T=10$ минут; 2 – раствор, для которого $T=1$ час; 3 – раствор, для которого $T=1$ сутки; 4 – раствор, для которого $T=4$ суток. T - время взаимодействия раствора с породой.

Отношение Rb/Sr в полученных экспериментальных растворах в кислых восстановительных условиях постепенно увеличивается от 0.3 при времени выщелачивания 10 минут до 0.9 при времени до 4 суток (табл. 6.4).

В полученных экспериментальных растворах в кислых восстановительных условиях La/Yb_N отношение уменьшается с длительностью проведения эксперимента. Величина La/Yb_N уменьшается от 74 при времени взаимодействия раствора с породой 10 минут до 12, при времени проведения эксперимента 4 суток (табл. 6.4).

В полученных экспериментальных растворах в кислых восстановительных условиях отношение Sm/Nd_N незначительно увеличивается от 0.4 до 0.6 при времени выщелачивания от 10 минут до 4 суток (табл. 6.4).

Щелочные окислительные условия

Результаты экспериментов в щелочных окислительных условиях показали, что главные и малые элементы в экспериментальных растворах увеличиваются с длительностью эксперимента (табл. 6.7). Породообразующие и малые элементы экспериментальных растворов можно разделить на три группы по концентрациям. К первой группе относятся K, Na, Ca, Al, Si, концентрации которых, более 0.1 мг/л (рис.30). Вторая группа представлена Mg, Fe, P. Концентрации элементов второй группы варьируют от 0.01 мг/л до 0.2 мг/л (рис.31). В третью группу входят элементы, концентрации которых меньше 0.001 мг/л: Rb, Sr, Ni, Mn, Pb (рис.32).

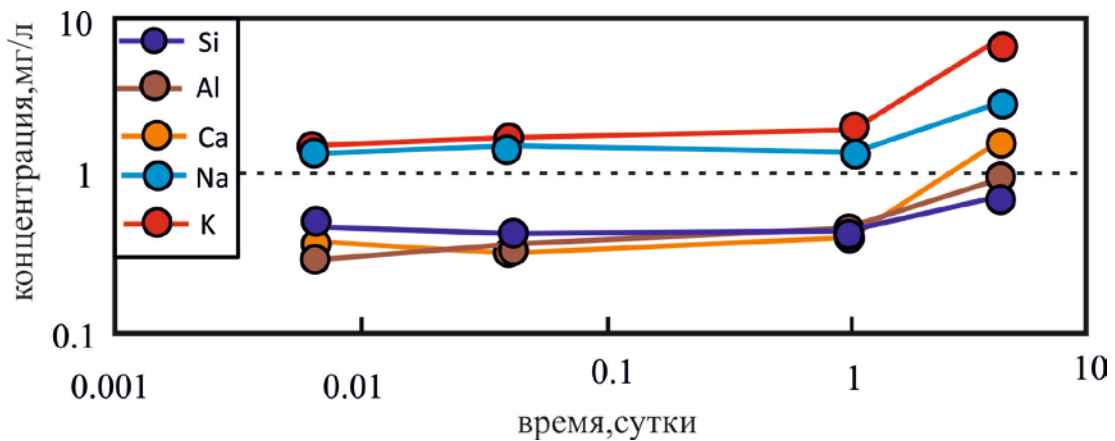


Рис.30. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в щелочных окислительных условиях.

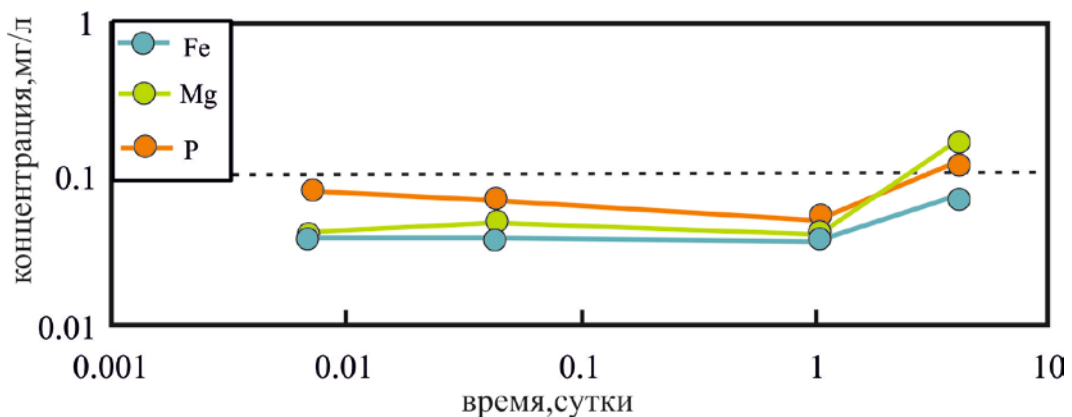


Рис.31. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в щелочных окислительных условиях.

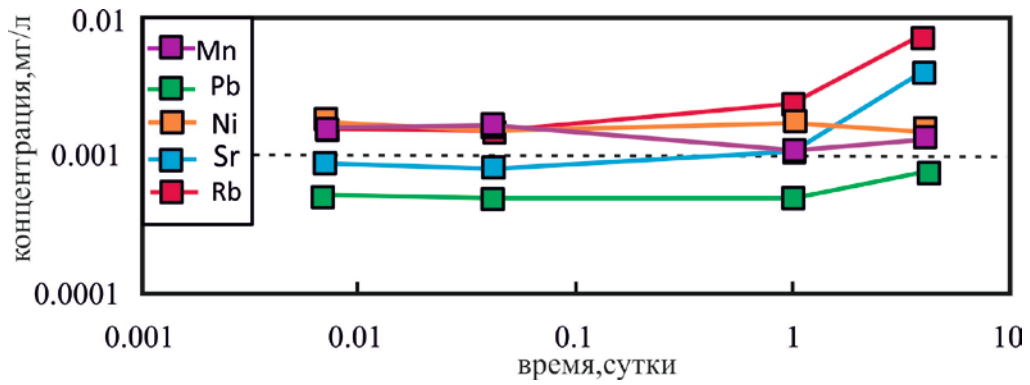


Рис.32. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в щелочных окислительных условиях.

Суммарная концентрация редкоземельных элементов в зависимости от времени проведения эксперимента изменяется незначительно (табл. 6.7). Концентрация La и Yb незначительно увеличиваются с увеличением времени проведения эксперимента от 10 минут до 4 суток (рис.33).

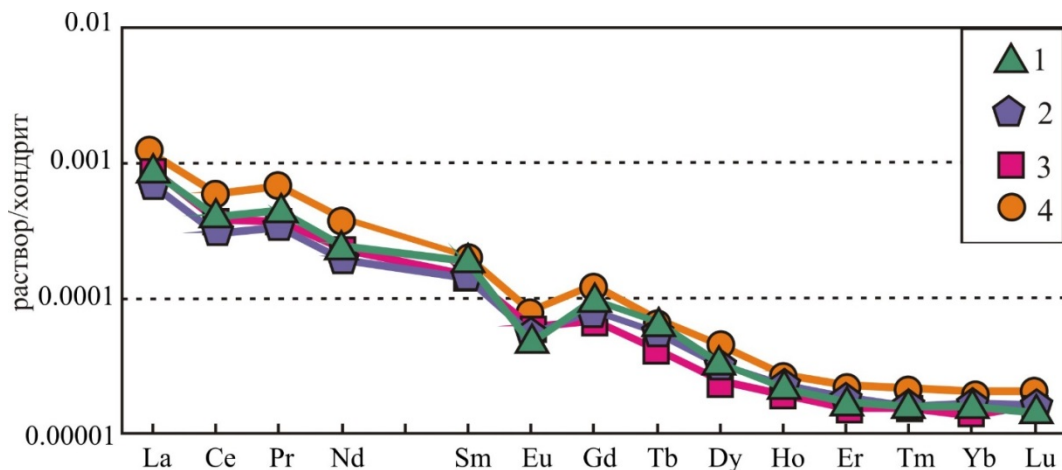


Рис. 33. Распределение редкоземельных элементов в экспериментальных растворах в щелочных окислительных условиях. Условные обозначения: 1 –раствор, для которого T=10 минут; 2 – раствор, для которого T=1 час; 3 – раствор, для которого T=1 сутки; 4 – раствор, для которого T=4 суток. T- время взаимодействия раствора с породой.

В полученных экспериментальных растворах, в щелочных окислительных условиях отношение K/Na постепенно увеличивается от 1 до 1.8 при увеличении времени взаимодействия раствор-порода от 10 минут до 4 суток. В экспериментальных растворах при выщелачивании породы раствором от 10 минут до 4 суток отношение Fe/Na не изменяется и равно 0.03 (табл. 6.7). Отношение Rb/Sr в полученных экспериментальных растворах изменяется незначительно в зависимости от времени проведения эксперимента (табл. 6.7). В полученных экспериментальных растворах в щелочных окислительных условиях La/Yb_N

отношение изменяется незначительно с длительностью проведения эксперимента (табл. 6.7). В полученных экспериментальных растворах в кислых окислительных условиях отношение Sm/Nd_N незначительно уменьшается от 0.8 до 0.5 при времени выщелачивания от 10 минут до 4 суток (табл. 6.7).

Щелочные восстановительные условия

Результаты экспериментов в щелочных восстановительных условиях показали, что породообразующие и малые элементы растворов можно разделить на три группы по концентрациям (табл. 6.11). К первой группе относятся K, Na, Al, Si, концентрации которых, более 0.1 мг/л (рис.34). Вторая группа представлена Ca, Mg, Fe, P. Концентрации элементов второй группы варьируют от 0.01мг/л до 0.2 мг/л (рис.35). В третью группу входят элементы, концентрации которых меньше 0.01 мг/л: Rb, Sr, Ti, Ni, Mn, Pb, Ba (рис.36).

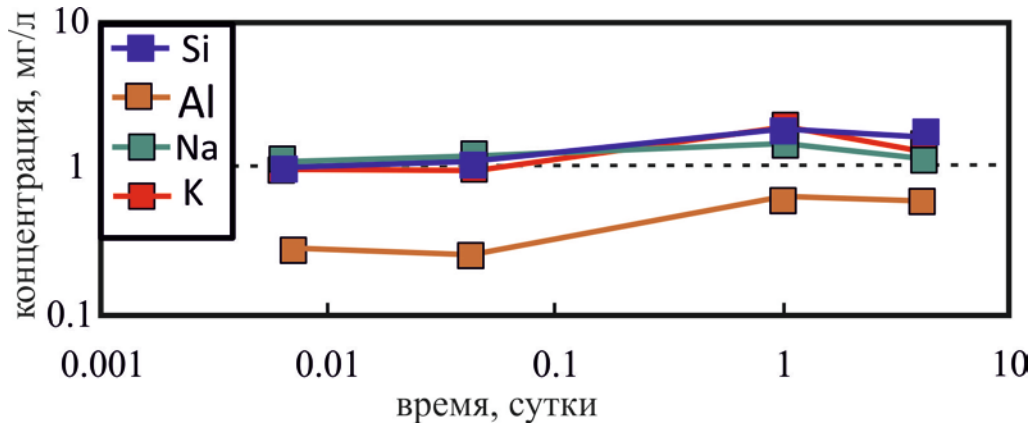


Рис. 34. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в щелочных восстановительных условиях.

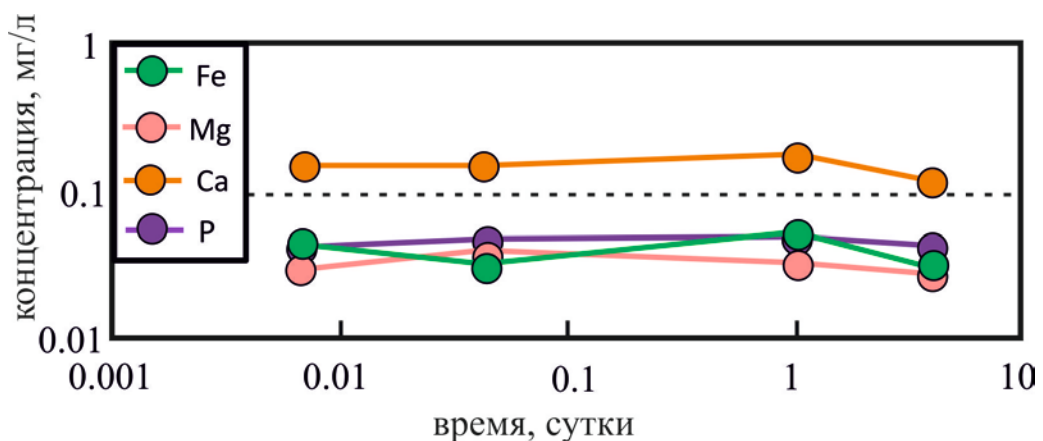


Рис. 35. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в щелочных восстановительных условиях.

Сумма редкоземельных элементов с увеличением времени в восстановительных условиях щелочной среде уменьшается от 0.07 мкг/л при времени выщелачивания 10 минут до 0.04 мкг/л при времени выщелачивания 4 суток (табл. 6.10).

Концентрация La при времени проведения эксперимента от 10 минут до 4 суток уменьшается от 0.00022 мг/л до 0.00012 мг/л. Концентрация Yb при времени проведения эксперимента от 10 минут до 4 суток становится меньше на порядок (рис.37, табл.6.12).

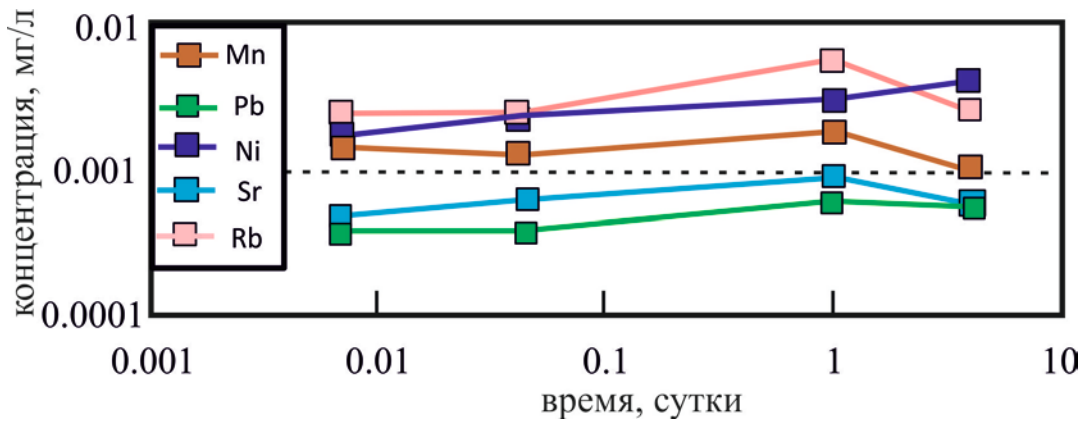


Рис. 36. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в щелочных восстановительных условиях.

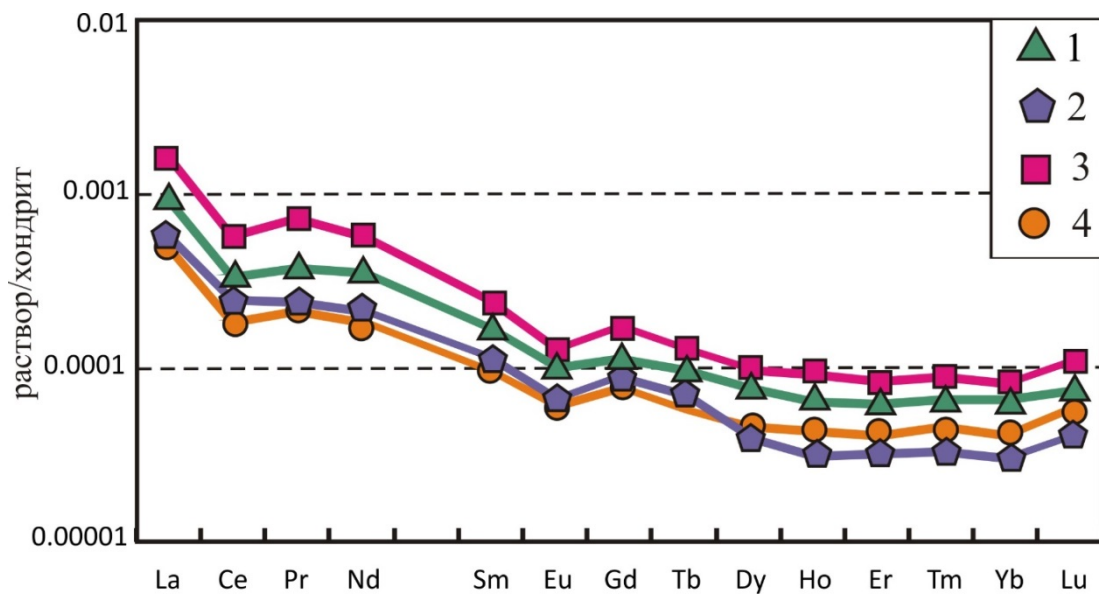


Рис. 37. Распределение редкоземельных элементов в экспериментальных растворах в щелочных восстановительных условиях. Условные обозначения: 1 –раствор, для которого T=10 минут; 2 – раствор, для которого T=1 час; 3 – раствор, для которого T=1 сутки; 4 – раствор, для которого T=4 суток. T- время взаимодействия раствора с породой.

В полученных экспериментальных растворах, в щелочных восстановительных условиях отношение K/Na постепенно увеличивается от 0.9 до 1.16 при увеличении времени

взаимодействия раствор-порода от 10 минут до 4 суток (табл. 6.10). В экспериментальных растворах при выщелачивании породы раствором от 10 минут до 4 суток отношение Fe/Na не изменяется (табл.6.10). Отношение Rb/Sr в полученных экспериментальных растворах изменяется незначительно в зависимости от времени проведения эксперимента (табл.6.10). В полученных экспериментальных растворах в щелочных восстановительных условиях La/Yb_N отношение изменяется от 14 при времени проведения эксперимента 10 минут до 20 при времени проведения 1 сутки. В полученных экспериментальных растворах в щелочных восстановительных условиях отношение Sm/Nd_N изменяется незначительно (табл.6.10).

Нейтральные восстановительные условия

Результаты экспериментов в нейтральных восстановительных условиях показали, что породообразующие и малые элементы растворов можно разделить на три группы по концентрациям (табл. 6.14). К первой группе относятся Si, K, Na, Ca, концентрации которых, более 0.1 мг/л (рис. 38).

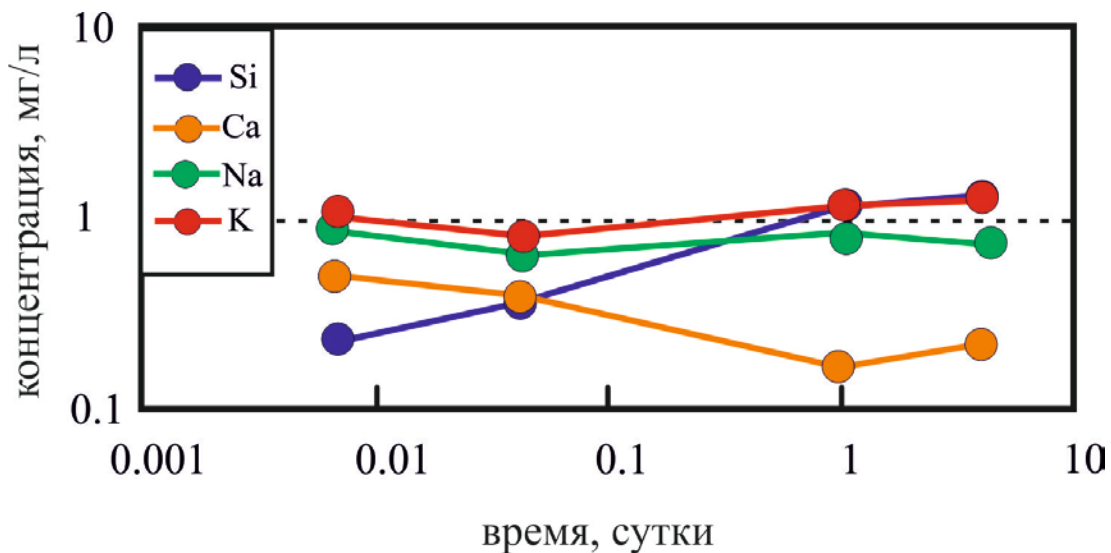


Рис. 38. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в нейтральных восстановительных условиях.

Вторая группа представлена Al, Mg, Fe, P. Концентрации элементов второй группы варьируют от 0.01мг/л до 0.1 мг/л (рис. 39). В третью группу входят элементы, концентрации которых меньше 0.01 мг/л: Mn, Ni, Sr, Pb (рис. 40).

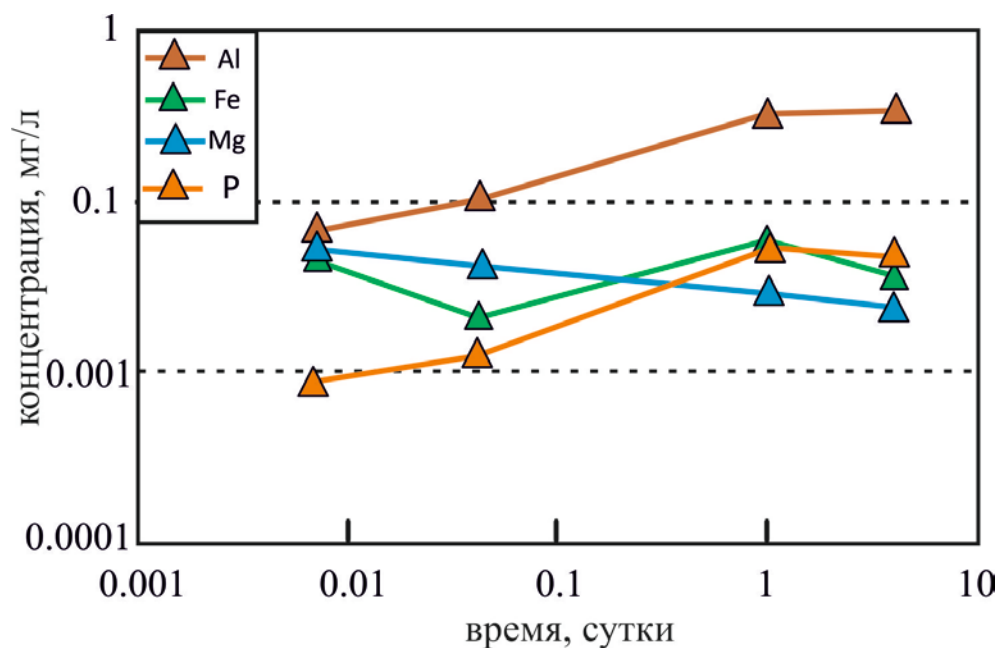


Рис. 39. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в нейтральных восстановительных условиях.

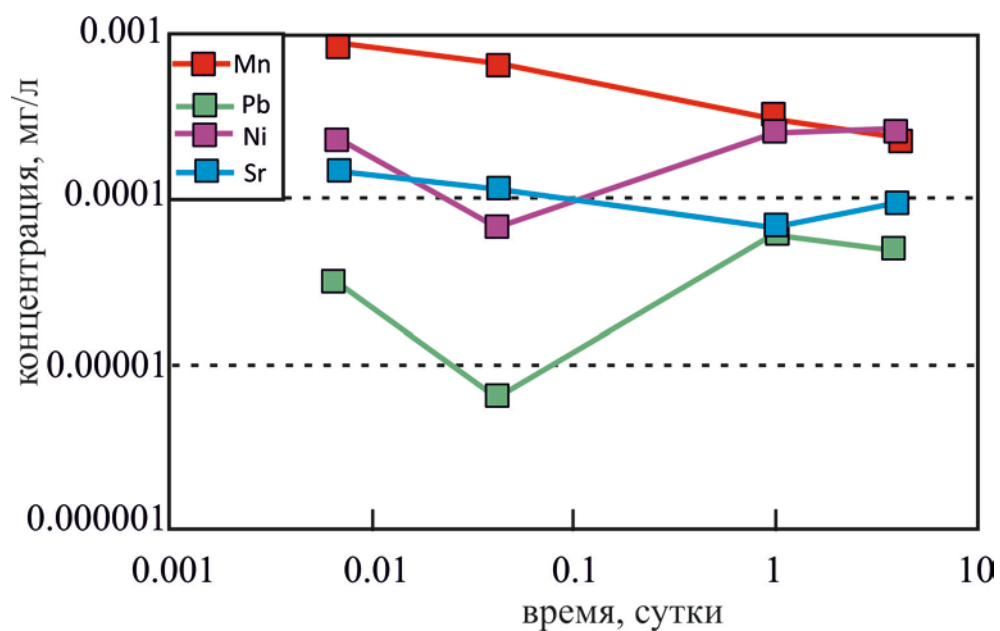


Рис. 40. Концентрации элементов в экспериментальных растворах в нейтральных восстановительных условиях.

Сумма редкоземельных элементов с увеличением времени в нейтральных восстановительных условиях уменьшается от 0.002 мг/л при времени выщелачивания 10 минут до 0.0005 мг/л при времени выщелачивания 4 суток (табл. 6.13).

Концентрация La при времени проведения эксперимента от 10 минут до 4 суток уменьшается от 0.6 мкг/л до 0.15 мкг/л. Концентрация Yb изменяется от 0.01 мкг/л до 0.005 мкг/л при времени поведения эксперимента от 10 минут до 4 суток (рис. 41, табл. 6.15).

В полученных экспериментальных растворах, в нейтральных восстановительных условиях отношение K/Na изменяется незначительно и составляет ~ 1.3 . В экспериментальных растворах при выщелачивании породы раствором от 10 минут до 4 суток отношение Fe/Na не изменяется (табл.6.13). Отношение Rb/Sr в полученных экспериментальных растворах увеличивается от 1.5 до 3 с увеличением времени проведения эксперимента (табл.6.13). В полученных экспериментальных растворах в нейтральных восстановительных условиях La/Yb_N отношение уменьшается от 44.4 при времени проведения эксперимента 10 минут до 19.5 при увеличении времени взаимодействия породы с раствором до 4 суток (табл.6.13). В полученных экспериментальных растворах в кислых окислительных условиях отношение Sm/Nd_N изменяется незначительно (табл.6.13).

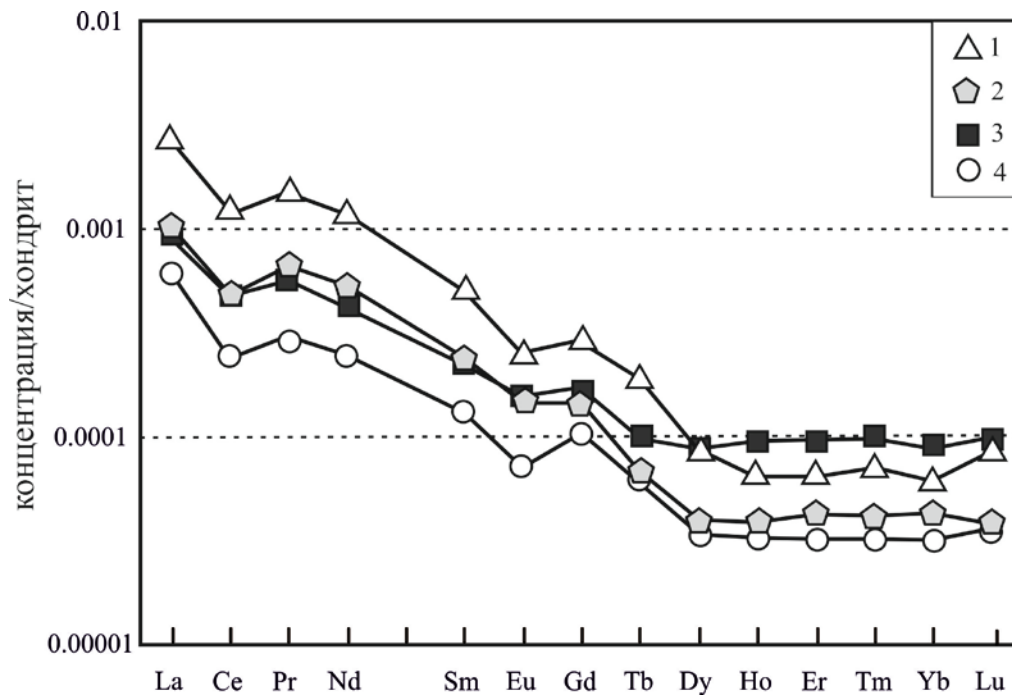


Рис. 41. Распределение редкоземельных элементов в экспериментальных растворах в нейтральных восстановительных условиях. Условные обозначения: 1 –раствор, для которого $T=10$ минут; 2 – раствор, для которого $T=1$ час; 3 – раствор, для которого $T=1$ сутки; 4 – раствор, для которого $T=4$ суток. T - время взаимодействия раствора с породой.

Таким образом, только в кислых окислительных условиях суммарная концентрация катионов в растворах превышает величину 20 мг/л и достигает в длительных экспериментах 115 мг/л. Бескислородная атмосфера и щелочные условия не обеспечивают формирование даже ультрапресных гипергенных растворов, суммарная концентрация катионов в растворах в этих

условиях не превышает 10 мг/л в независимости от длительности экспериментов. Поэтому среди рассмотренных условий только кислые окислительные условия характеризуются повышенной концентрацией катионов и способствуют формированию коры выветривания.

Представленные в данном разделе результаты позволяют обосновать 1-е защищаемое положение: **образование палеопротерозойских кор выветривания по гранитоидам происходило в окислительных обстановках под воздействием кислых метеорных вод с формированием слабоминерализованных дренажных растворов с суммарным содержанием катионов от 20 мг/л до 100 мг/л.**

Глава 6.2. Особенности формирования докембрийских кор выветривания Фенноскандинавского щита

В первой серии экспериментов был моделирован процесс мобилизации вещества, в котором происходит выщелачивание гранитоидного субстрата под воздействием дренажного раствора. Профиль коры выветривания представляет собой совокупность зон - остаточного материала (рестита) и новообразованного материала (аутигенной компоненты). Вторая серия экспериментов моделирует процесс взаимодействия дренажного раствора с аутигенной компонентой коры выветривания.

Среди редкоземельных элементов только церий в гипергенных условиях может находиться в состоянии окисления Ce^{4+} и Ce^{3+} (*De Baar et al., 1985*). Возможность существования церия в форме Ce^{4+} и Ce^{3+} в природных водах современных аквафаций очевидна и подтверждается отрицательной цериевой аномалией в оксигенизированных водах, тогда как в бескислородных водах цериевая аномалия положительна, то есть имеет место обогащение церием относительно лантана и неодима. рН-Eh условия являются главными факторами, определяющими распределение церия между твердой и жидкими фазами, при этом влияние кислотно-щелочного баланса системы на подвижность церия существенно превосходит роль окислительно-восстановительного потенциала (*De Baar et al., 1985, Liu et al., 1988*).

Данные по распределению РЗЭ в современных профилях выветривания на субстрате различного состава показывают отсутствие единой закономерности в формировании Се аномалии в продуктах субаэрального химического выветривания. Иногда происходит накопление церия на новообразованных глинистых минералах (коры выветривания по сиенитам в Центральной Африке) и появление значительной положительной цериевой аномалии (*Braun et*

al., 1990). В других случаях происходит вынос церия, например, из профиля выветривания на гранитоидах Южной Европы (*Middelburg et al.*, 1988) и на базальтах юго-востока Австралии (*Price et al.*, 1991).

Результаты исследований геохимии РЗЭ в архейских и палеопротерозойских профилях выветривания в различных регионах также показывают отсутствие выраженных закономерностей распределения цериевой аномалии в продуктах континентального выветривания.

Обогащение всеми РЗЭ зоны окисления в гематитовом профиле выветривания на базальтах Онгелук (Южная Африка) возрастом 2.2 млрд. лет сопровождается появлением выраженной отрицательной цериевой аномалии, интерпретируемой в качестве свидетельства удаления Ce^{3+} из остаточных продуктов выветривания (*Wiggering et al.* 1990). Данные по распределению РЗЭ в хлоритовой и серицитовой зонах профиля выветривания по базальтам Маунт Ро (Западная Австралия) возрастом ~2.8 млрд. лет также считаются свидетельством в пользу восстановительных условий при континентальном выветривании в позднем архее (*Yang et al.*, 2002).

С другой стороны, в коре выветривания древнее 2.0 млрд. лет на архейских гранитах Вий Мари (Квебек, Канада) имеет место положительная цериевая аномалия в верхней части 13-метрового профиля, позволяющая авторам предполагать окисление Ce^{3+} в наиболее измененной части профиля (*Panahi et al.*, 2000). В породах палеопочвы Пронто на архейских щелочных гранитах (р-н Элиот Лейк, Онтарио, Канада) также не наблюдается цериевой аномалии (*Nedachi et al.*, 2005). В профиле Купер Лейк возрастом 2.45 млрд. лет на основных вулканитах в том же районе распределение Се рассматривается в качестве свидетельства субаэрального выветривания в аноксидных условиях (*Utsunomiya et al.*, 2003).

Результаты проведенных экспериментов показали, что суммарная концентрация катионов всех экспериментальных растворов близка и находится в диапазоне от 10 до 50 мг/л (табл. 6.16, 6.19, 6.22). При этом самые высокие концентрации наблюдаются в кислых растворах (табл. 6.16), тогда как минимальные в щелочных (табл. 6.22). В целом, суммарная концентрация во всех экспериментальных растворах незначительно увеличивается с увеличением времени эксперимента.

В кислых и нейтральных условиях можно выделить 3 группы элементов по их концентрациям в растворе (табл. 6.17, 6.20). Первая группа представлена Са, концентрация которого > 10 мг/л. В зависимости от длительности эксперимента концентрация Са постепенно увеличивается от 15 мг/л при времени взаимодействия раствора с породой 10 минут до 46 мг/л при времени взаимодействия около 1 недели (рис. 42, 44). Элементы второй группы: Si, Mg, Na,

К. Концентрации этих элементов варьируют от 1 мг/л до 10 мг/л. В третью группу входят элементы, концентрации которых <0.2 мг/л: Al, Fe, Mn, Ba, Sr, Pb, P, Ni, Rb (рис. 43,45).

В щелочных условиях отсутствуют элементы с концентрациями более 10 мг/л. В полученных экспериментальных растворах, также можно выделить три группы элементов по их концентрациям (табл. 6.23). Первая группа представлена Ca, Si, Na, K, Al, концентрация которых от 1 мг/л до 10 мг/л (рис. 46). Элементы второй группы: Mg, P, Fe, их концентрации варьируют от 0.1 мг/л до 1 мг/л (рис. 47). В третью группу входят элементы, концентрации которых 0.01 мг/л и меньше: Mn, Ba, Sr, Rb (рис. 48).

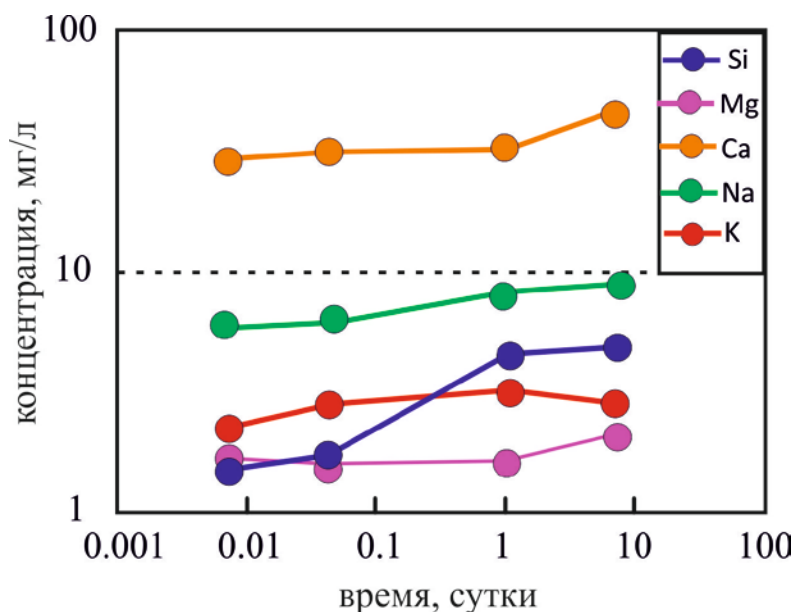


Рис. 42. Концентрации элементов в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами в кислых условиях.

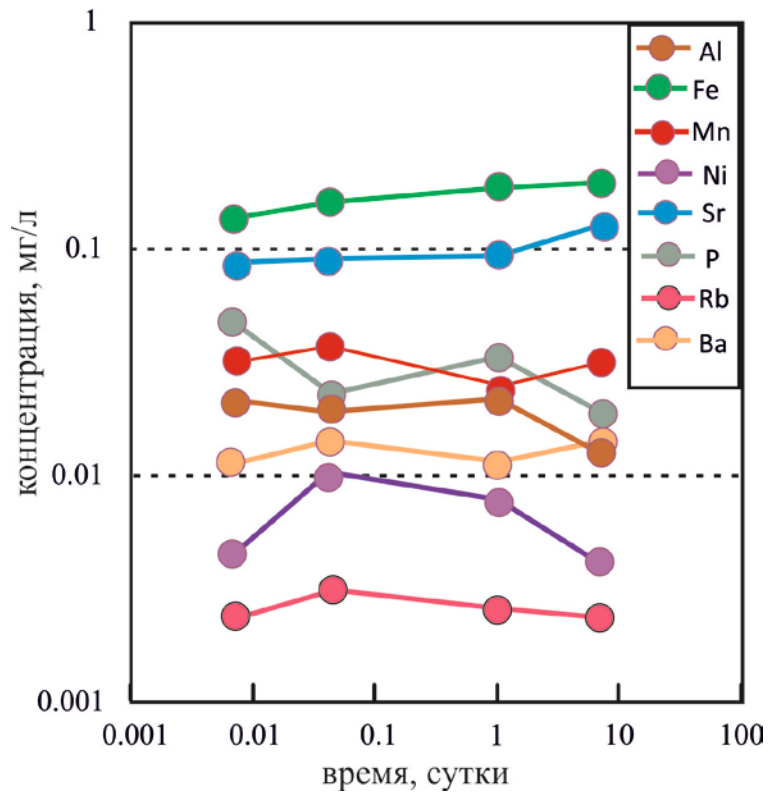


Рис. 43. Концентрации элементов в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами в кислых условиях.

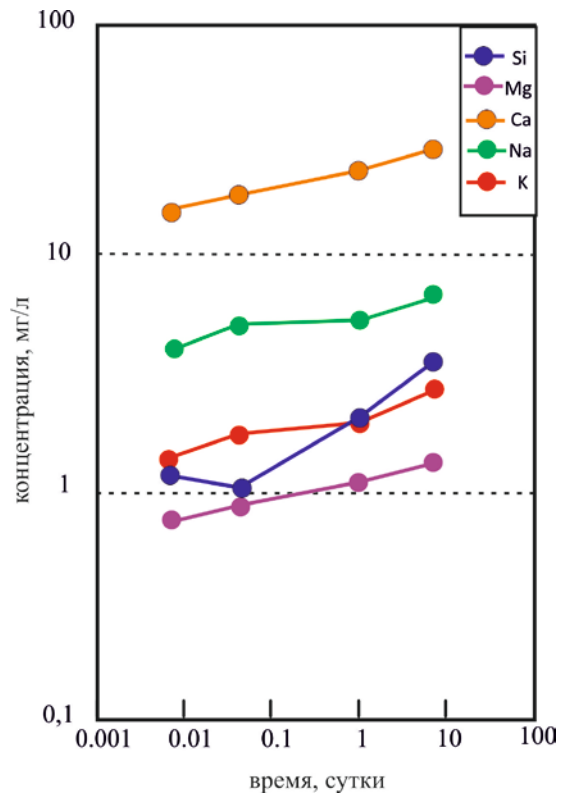


Рис. 44. Концентрации элементов в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами в нейтральных условиях.

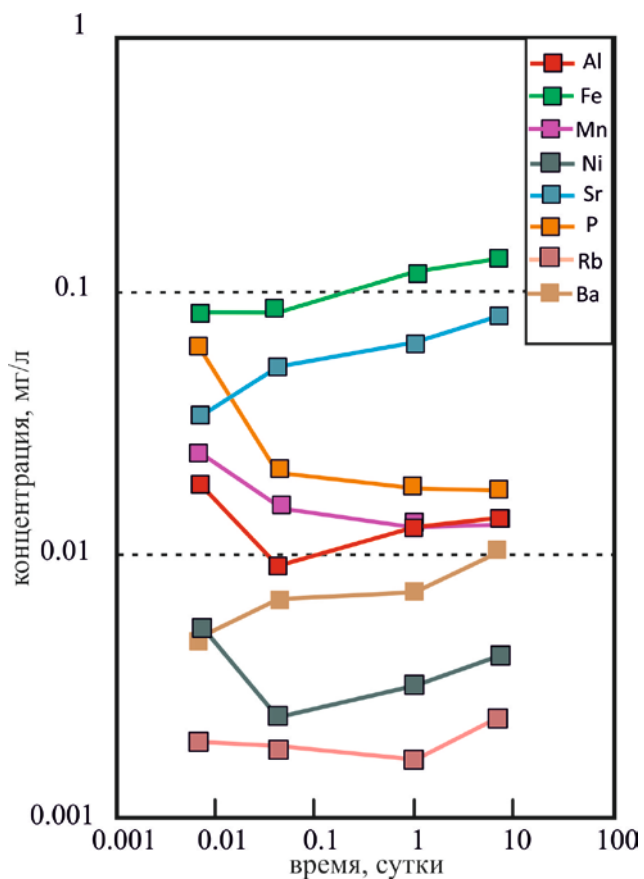


Рис. 45. Концентрации элементов в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами в нейтральных условиях.

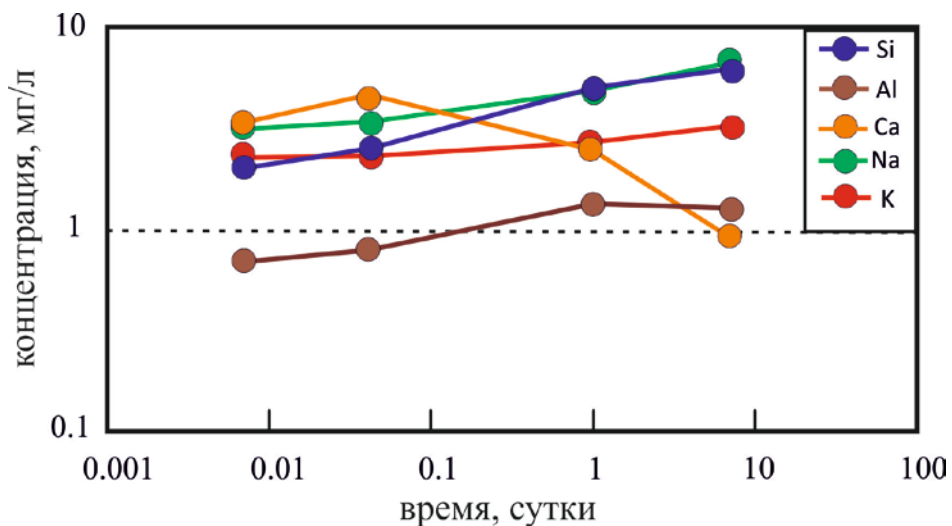


Рис. 46. Концентрации элементов в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами в щелочных условиях.

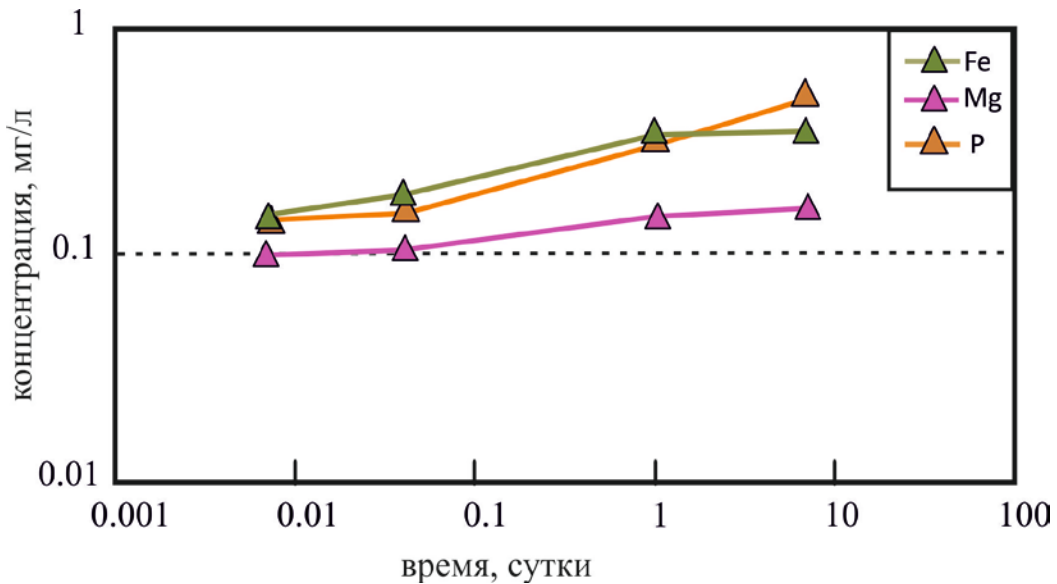


Рис. 47. Концентрации элементов в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами в щелочных условиях.

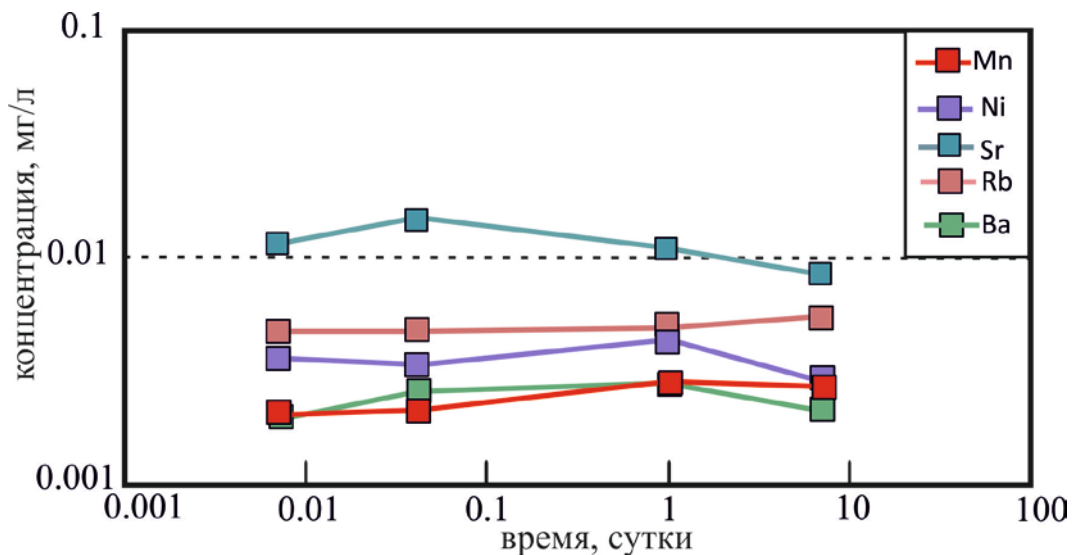


Рис. 48. Концентрации элементов в растворе при взаимодействии с глинистыми минералами в щелочных условиях.

В полученных экспериментальных растворах в кислых и нейтральных условиях отношение K/Na изменяется незначительно в пределах 0.05. Отношение Fe/Na во всех растворах меньше 0.1. Во всех полученных растворах отношение Rb/Sr меньше 1 (табл.6.16, 6.19, 6.22).

Суммарная концентрация редкоземельных элементов в щелочных растворах почти на порядок превышает концентрации в растворах других условий (табл. 6.15, 6.19, 6.22). Спектры распределения лантаноидов в кислых и нейтральных растворах значительно отличаются от щелочных (рис. 49-51).

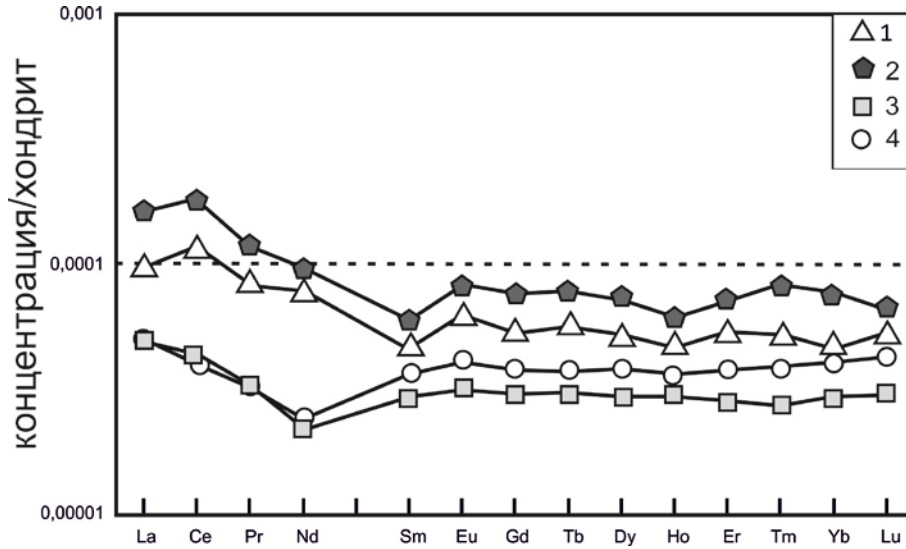


Рис 49. Распределение лантаноидов в растворах, после выщелачивания аутигенной компоненты в кислых условиях. Условные обозначения: 1 –раствор, для которого $T=10$ минут; 2 – раствор, для которого $T=1$ час; 3 – раствор, для которого $T=1$ сутки; 4 – раствор, для которого $T=4$ суток. T - время взаимодействия раствора с породой.

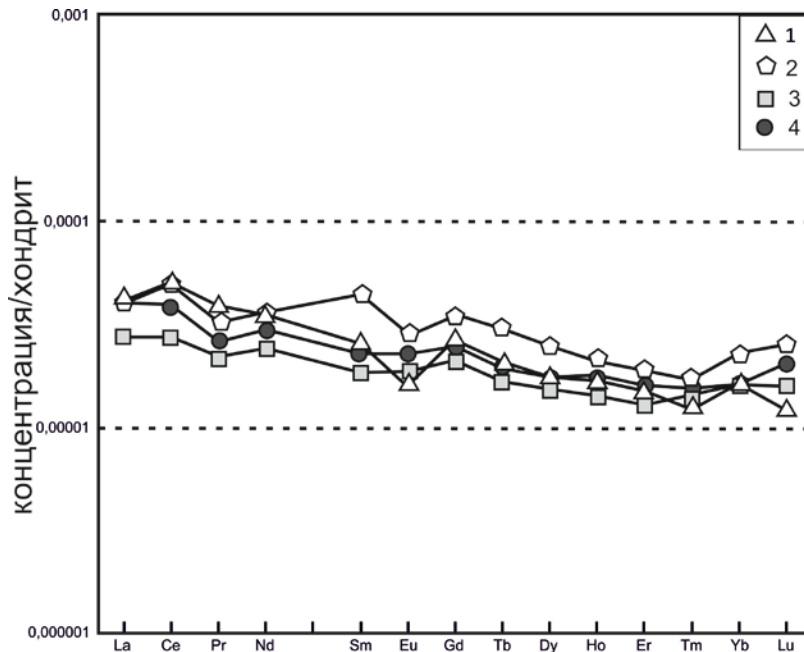


Рис. 50. Распределение лантаноидов в растворах, после выщелачивания аутигенной компоненты в нейтральных условиях. Условные обозначения: 1 –раствор, для которого $T=10$ минут; 2 – раствор, для которого $T=1$ час; 3 – раствор, для которого $T=1$ сутки; 4 – раствор, для которого $T=4$ суток. T - время взаимодействия раствора с породой.

В щелочных растворах наблюдается заметное обогащение легкими лантаноидами,

La/Yb_N отношение возрастает с увеличением времени взаимодействия раствор-порода от 5 при времени 10 минут, до 10 при времени 1 неделя (табл. 6.22). В кислых и нейтральных растворах отношение La/Yb_N схоже и не превышает 3 (табл. 6.16, 6.19). В кислых растворах отношение Sm/Nd_N увеличивается от 0.5 при длительности эксперимента 10 минут до 1 при времени 4 суток. В нейтральных и щелочных растворах Sm/Nd_N отношение меньше 1 и почти не изменяется при взаимодействии породы с раствором.

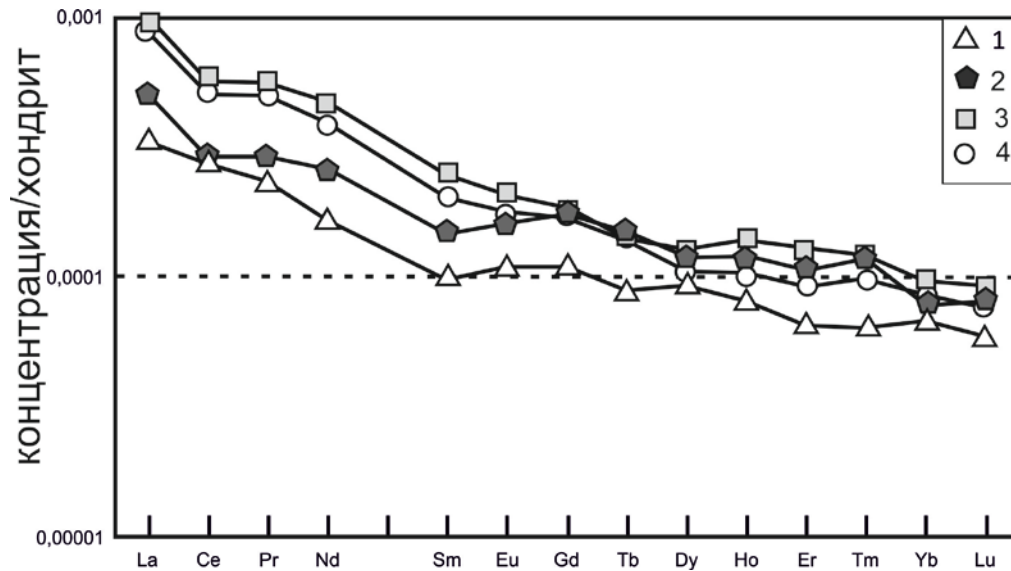


Рис. 51. Распределение лантаноидов в растворах, после выщелачивания аутигенной компоненты в щелочных условиях. Условные обозначения: 1 – раствор, для которого T=10 минут; 2 – раствор, для которого T=1 час; 3 – раствор, для которого T=1 сутки; 4 – раствор, для которого T=4 суток. T- время взаимодействия раствора с породой.

Во всех экспериментах по выщелачиванию происходит изменение кислотности растворов после взаимодействия с формированием щелочных растворов, при этом pH их изменяется до 8.5 – 10.0 в не зависимости от первоначального состояния. В то же время активное выщелачивание с формированием растворов, для которых суммарная концентрация катионов превышает 20 мг/л наблюдается только в окислительной обстановке при начальном pH = 3. Эти результаты, в рамках условно-последовательной модели двухэтапного взаимодействия раствор-порода, позволяют обосновать формирование гипергенных профилей раннего докембрия кислыми растворами в условиях кислородной атмосферы и щелочной характер дренажных вод при их взаимодействии с аутигенным компонентом кор выветривания. Полученные экспериментальные результаты находятся в соответствии с геологическими наблюдениями по строению раннедокембрийских кор выветривания Балтийского щита, где для большинства гипергенных объектов выделяется зона формирования аутигенных карбонатов

(Матреничев и др., 2011). Поэтому для моделирования перераспределения химических компонентов в гипергенном профиле были использованы результаты по выщелачиванию гранитоидов кислотными растворами в окислительной атмосфере и результаты взаимодействия щелочных растворов с аутигенной компонентой коры выветривания.

В дренажных растворах при взаимодействии с аутигенной компонентой концентрация лантаноидов резко уменьшается, по сравнению с концентрацией лантаноидов в растворах после выщелачивания гранито-гнейсов. (рис. 52). При этом La/Yb_N отношение уменьшается от 670 в растворах, после взаимодействия с гранитоидами до 5 после взаимодействия с глинистыми минералами. Таким образом, аутигенная компонента коры выветривания обогащается легкими РЗЭ в результате сорбции их из дренажных растворов, при этом величина La/Yb_N отношения будет зависеть от времени выщелачивания гранитоидов.

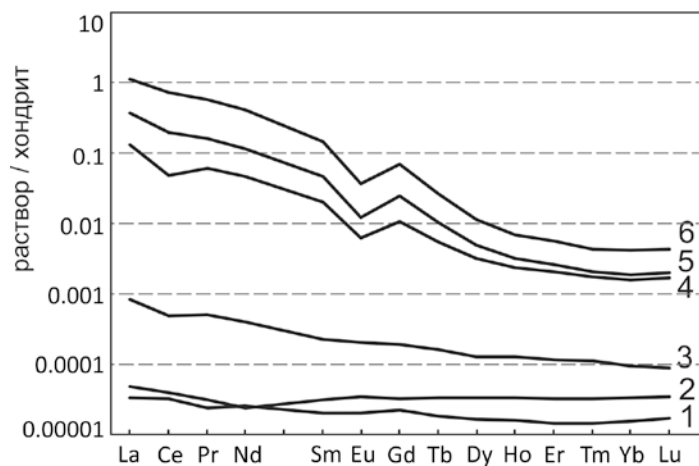


Рисунок 52. Распределение РЗЭ в экспериментальных растворах. 1 – 3 взаимодействие с глинистой фракцией пещерных осадков, время – 1 сутки, pH растворов: 1 – pH=7, 2 – pH=3, 3 – pH=10; 4 – 6 выщелачивание гранитоидов кислотными растворами в окислительной атмосфере, время выщелачивания: 4 – 1 час, 5 – 1 сутки, 6 – 4 суток.

Экспериментальные исследования взаимодействия пород с водными растворами различной кислотности показали, что суммарная концентрация катионов всех экспериментальных растворов близка, при этом концентрация лантаноидов в растворах, полученных после взаимодействия растворов с аутигенной компонентой значительно меньше, чем в растворах, полученных в результате выщелачивания гранитоидов, за счет сорбции легких РЗЭ на глинистых минералах.

Состав растворов после выщелачивания гранитоидов характеризуется незначительными вариациями тяжелых лантаноидов в зависимости от времени взаимодействия (рис.53). В то же время увеличение времени взаимодействия приводит к увеличению концентрации легких РЗЭ и

одновременно к уменьшению величины Ce аномалии. Величина Ce аномалии уменьшается с увеличением длительности эксперимента. Минимальное значение Ce аномалии получено в результате самого длительного эксперимента $Ce/Ce^*=0.93$ при времени выщелачивания 1 месяц; максимальное значение $Ce/Ce^*=0.67$ при длительности эксперимента 6 секунд.

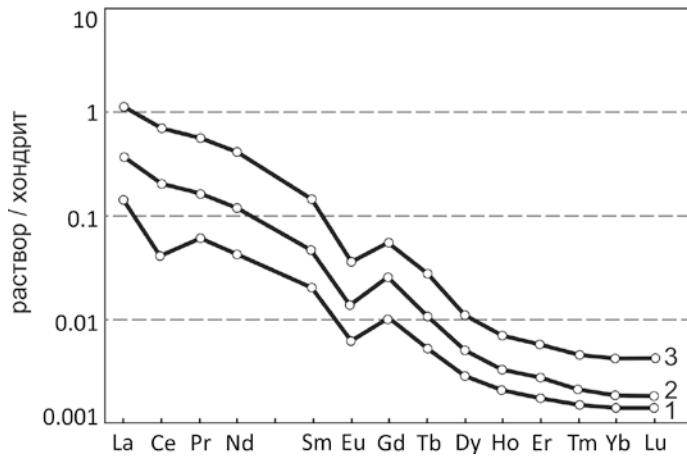


Рисунок 53. Распределение РЗЭ в экспериментальных растворах по выщелачиванию гранитоидов в кислых окислительных условиях в зависимости от времени взаимодействия: 1 – 10 минут, 2 – 1 сутки, 3 – 4 суток.

Величина Ce аномалии в аутигенной компоненте коры выветривания так же будет отражать особенности растворов зоны выщелачивания гранитоидов. При кратковременном выщелачивании дренажные растворы и соответственно глинистая зона коры выветривания моделирует условия высокой влажности и активного дренажа зоны гипергенеза и характеризуются отрицательной цериевой аномалией. Эксперименты с длительной экспозицией моделируют засушливые условия и характеризуются отсутствием цериевой аномалии в растворах и глинистой зоне коры выветривания.

В дренажных растворах при взаимодействии с аутигенной компонентой первоначальная концентрация лантаноидов уменьшается от 1 мг/л до 1 мкг/л. При этом La/Yb_N отношение уменьшается от 85-700 в растворах, после взаимодействия с гранитами до 5 после взаимодействия с глинами. Таким образом, аутигенная компонента коры выветривания обогащается легкими РЗЭ в результате сорбции из дренажных растворов. Величина La/Yb отношения будет зависеть от времени выщелачивания гранитоидов. Короткое время выщелачивания приведет к увеличению La/Yb отношения до 80, а при увеличении времени выщелачивания La/Yb отношение может достигать 500 и больше.

Экспериментальные исследования взаимодействия аутигенной компоненты с водными растворами различной кислотности показали, что суммарная концентрация катионов всех

экспериментальных растворов близка (табл. 6.16, 6.14, 6.22), при этом концентрация лантаноидов в растворах, полученных после взаимодействия растворов с аутигенной компонентой значительно меньше, чем в растворах, полученных в результате выщелачивания гранитоидов (табл. 6.1), главным образом за счет сорбции легких РЗЭ на глинистых минералах (Матреничев, Климова, 2017). Огромной сорбционной ёмкостью смешанослойного иллит - смектита, который слагает не менее половины объёма новообразованной части профиля выветривания, обеспечивается очищение дренажных растворов от большинства катионов. Концентрация U уменьшается от 1–2 мкг/л в растворах после выщелачивания гранитоидов (см. табл. 6.2) до 0,1 мкг/л в растворе после взаимодействия с глинистой фракцией (см. табл. 6.23). Аналогично различаются растворы по концентрациям многих других индикаторных элементов, таких как, Sr (от 50 до 10 мкг/л), Rb (от 13 до 5 мкг/л), Ba (от 51 до 2,5 мкг/л) (табл. 6.2, 6.23).

Таким образом, аутигенный компонент коры выветривания сорбирует бóльшую часть материала, мобилизованного при выщелачивании гранитоидов. Исключение составляют Si и Na, концентрации которых ещё более возрастают после взаимодействия растворов с глинистой фракцией, и Al и K, концентрации которых практически не изменяются. В результате аутигенный компонент коры выветривания приобретает спектр распределения редкоземельных элементов, который идентичен спектру дренажных растворов после выщелачивания гранитоидов, а дренажные воды, покидающие профиль выветривания, становятся ультрапресными.

Состав растворов после выщелачивания гранитоидов характеризуется незначительными вариациями тяжелых лантаноидов в зависимости от времени взаимодействия (рис.53). В то же время увеличение времени взаимодействия приводит к увеличению концентрации легких РЗЭ и одновременно к уменьшению величины Ce аномалии.

Величина Ce аномалии уменьшается с увеличением длительности эксперимента. Минимальное значение Ce аномалии получено в результате самого длительного эксперимента $Ce/Ce^*=0.91$ при времени выщелачивания 4 месяца; максимальное значение $Ce/Ce^*=0.67$ при времени равном 6 секунд.

Величина Ce аномалии в аутигенной компоненте коры выветривания так же будет отражать особенности растворов зоны выщелачивания гранитоидов. Эксперименты при коротком взаимодействии раствор - порода моделирует условия высокой влажности и активного дренажа зоны гипергенеза и характеризуются отрицательной цериевой аномалией в дренажных растворах и соответственно глинистой зоне коры выветривания. Эксперименты с длительной экспозицией моделируют засушливые условия и характеризуются отсутствием цериевой аномалии в растворах и глинистой зоне коры выветривания.

Представленные в данном разделе результаты позволяют обосновать 2-е защищаемое положение: **концентрация лантаноидов в дренажных растворах профиля выветривания по гранитоидам уменьшается от 1 мг/л до 1 мкг/л в результате взаимодействия с аутигенной компонентой коры выветривания. Величина цериевой аномалии в дренажных растворах зависит от интенсивности дренирования профиля выветривания.**

Неорганические компоненты среды имели ключевое значение для возможности зарождения первых органических клеток на Земле. Современные представления о солевом составе древнейших океанов постулируют доминирование Na по отношению к K (*Гинецинский, 1964; Проссер, 1977*). Опубликована гипотеза о возможности появления первых форм жизни в обогащенных калием минералах, подобных слюде (*Hansma, 2010*) Результаты биохимических исследований свидетельствуют о невозможности синтеза белка в среде с низкой концентрацией K по отношению к Na (*Спирин и др., 1971; Maden et al., 1968; Monro et al., 1967; Traut, 1964; Natochin, 2010*). Присутствие сильных кислот в дренажных растворах или в атмосферных осадках определило особенности миграции многих элементов (включая элементы-нутриенты) в зоне гипергенеза архея-палеопротерозоя. Вследствие способности калия связываться с более сильными кислотами (*Щербина, 1963*) его содержание в растворах, образующихся при взаимодействии алюмосиликатных минералов с сильными кислотами выше, чем натрия.

Эксперименты по выщелачиванию пород с растворами показали, что выщелачивание гранитоидов происходило в кислых окислительных условиях (*Климова, Матреничев, 2017*). В процессе выщелачивания пород экспериментальными растворами значение pH увеличивается от кислого до щелочного. Щелочность раствора увеличивалась и дренажные растворы к моменту их взаимодействия с аутигенными минералами глинистых кор выветривания палеопротерозоя имели щелочную реакцию, что подтверждается экспериментальными исследованиями, а так же полевыми наблюдениями - во всех докембрийских корах выветривания были обнаружены аутигенные карбонаты (*Климова, Матреничев, 2015; Климова, Алфимова, 2006*).

В экспериментальных растворах после выщелачивания гранитоидов кислым раствором при свободном доступе кислорода отношение K/Na постепенно увеличивается от 1.3 до 2.8 при увеличении времени взаимодействия раствор-порода от 10 минут до 1 месяца (табл. 6.1). При взаимодействии аутигенной компоненты с щелочным раствором в окислительной обстановке K/Na отношение постепенно уменьшается от 0.7 до 0.5 с увеличением времени взаимодействия от 10 минут до 4 суток (табл. 6.22). K/Na отношение в экспериментальных растворах, после взаимодействия с глинистой фракцией, значительно меньше чем в растворах выщелачивания

гранитоидов (*Климова, Матреничев, 2020*). Уменьшение этого отношения происходит главным образом за счет увеличения концентрации Na после взаимодействия с глинистыми минералами.

Зона выщелачивания профиля выветривания на гранитоидном субстрате в сочетании с дренажными растворами, для которых $K/Na > 1$ могут рассматриваться в качестве благоприятных факторов среды для возникновения жизни в континентальных обстановках на самых ранних этапах геологической истории Земли (*Наточин и др., 2012*).

Представленные в данном разделе результаты позволяют обосновать 3-е защищаемое положение: **область существования дренажных растворов с преобладанием K над Na, при выветривании кислых пород, ограничена профилем выветривания.**

Заключение

Результаты детальных геологических, минералого-петрографических и геохимических исследований палеопротерозойских кор выветривания Карелии по гранитоидам, свидетельствуют о том, что глинистые минералы аутигенной компоненты этих кор выветривания были представлены преимущественно иллит-сметитовым смешанослойным образованием.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что характер распределения РЗЭ в дренажных водах, мигрирующих по докембрийским гранитоидам определялся кислотнo-щелочным режимом и условиями дренажа, а не окислительно-восстановительным балансом в древней атмосфере.

Экспериментальное изучение кислотного выщелачивания гранитоидов показало, что при формировании кор выветривания в палеопротерозое происходит перераспределение РЗЭ между субстратом и дренажными растворами. Выщелоченные из субстрата РЗЭ сорбировались аутигенными минералами в глинистой зоне коры выветривания, в то время как, дренажные растворы, покидающие гипергенный профиль, и формирующие континентальный сток, оставались обеднены этими компонентами.

В заключение хочется добавить, что предложенный в диссертационном исследовании экспериментальный подход охватывает лишь несколько моделей выветривания. Расширение спектра методов, применяемых для изучения гипергенеза, позволит лучше понять эти процессы в палеопротерозое Фенноскандинавского щита.

Список литературы

1. *Алфимова Н.А., Матреничев В.А.* Континентальное выветривание в раннем докембрии: особенности минеральных преобразований и состав гипергенных растворов. //Литология и полез. Ископаемые. 2006. №6. Стр. 518-529.
2. *Алфимова Н.А.* Геологическое строение и химический состав палеопротерозойских кор выветривания Карелии. Сборник статей молодых ученых ИГГД РАН 2010, стр. 183-213.
3. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Гл. ред. С. Л. Шварцев. Т.1, Новосибирск: Изд-во СО РАН , 2005. 243 с.
4. *Гинецинский А.Г.* Физиологические механизмы водно-солевого равновесия. М.; Л., 1964. 427 с.
5. *Гинзбург И. И.* Основные вопросы образования кор выветривания и их значение при поисках минеральных месторождений. / Геология рудных месторождений. 1963, №5, с.21-36.
6. *Головенко В. К.* Докембрийские коры выветривания, их особенности и методика литолого-геохимического изучения. Вкн: Докембрийские коры выветривания. М., 1975, с.16-27.
7. *Горбачев Б.Ф., Романова Т.А., Елмашева Е.В., Демьянов А.В.* Каолиноносность мезозойской коры выветривания на Среднем Урале. //Разведка и охрана недр. 2009,стр. 37-44.
8. *Грейзер М.И., Ипатов М.М.* Континентальные перерывы и методы их выявления в метаморфических толщах докембрия. М, 1985, с. 5-9
9. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 4. 482 с.
10. *Дьяконов Ю.С.* Полуколичественное рентгенографическое определение глин (слоистых силикатов). М., 1984. 25с.
11. *Климова Е.В., Алфимова Н.А., Матреничев В.А.* Глинистые отложения пещер – современные аналоги древнейших гипергенных образований. Материалы конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-североуральского сегмента». Сыктывкар, 2005 стр.68-70.
12. *Климова Е.В., Алфимова Н.А.* Условия континентального выветривания в докембрии. Гипергенные преобразования раннепротерозойских гранитов Лехтинской структуры (С.

- Карелия). Материалы конференции «Геология, полезные ископаемые и геоэкология северо-запада России», Петрозаводск, 2006. С.140-143.
13. *Климова Е.В.* Минеральный состав глинистых отложений пещер. Сборник статей молодых ученых ИГГД РАН, 2010, стр.213-222.
 14. *Климова Е.В., Матреничев В.А., Алфимова Н.А., Матреничев А.В., Матреничев Н.В.* Свидетельства широкого развития процессов выветривания в породах архейского фундамента М. Янисъярвинской структуры. Материалы конференции «Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии». Петрозаводск, 2015 стр.56-57.
 15. *Климова Е.В., Матреничев В.А.* Экспериментальные исследования перераспределения элементов при выщелачивании гранитоидов в кислородных и анаэробных условиях. В сборнике: Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием. Владивосток, 2015. С.191-193.
 16. *Климова Е.В., Матреничев В.А.* Экспериментальное выщелачивание гранитоидов. Попытка решения К/Na парадокса. В сборнике: Материалы XII Международной школы по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (ISES-2020). 2020. С. 32
 17. *Левченков О.А., Николаев А.А., Богомолов Е.С., Яковлева С.З.* Стратиграфия. Геологическая корреляция, 1994, Т. 2. № 1. стр. 3-9.
 18. *Лукашев К.И.* Зональные геохимические типы коры выветривания на территории СССР. Минск БГУ, 1956г. 304 с.
 19. *Лукашев К.И.* Очерки по геохимии зоны гипергенеза. Мн.: Изд-во Акад. наук БССР, 1963. 446с.
 20. *Лукашев К.И.* Геохимическое поведение элементов в гипергенном цикле миграций. Мн.: Изд-во Акад. наук БССР, 1964г. 463 с.
 21. *Макаренко Ф.А., Зверев В.П.* Подземный химический сток на территории СССР. «Литология и полезные ископаемые» №6, 1970, с. 30-37.
 22. *Матреничев В.А., Алфимова Н.А., Левченков О.А., Саватенков В.М., Беляцкий Б.В., Астафьева М.М., Макеев А.Ф., Яковлева С.З.* Стратиграфия и изотопный возраст лопийского комплекса Лехтинской структуры, северная Карелия. // Стратиграфия, геологическая корреляция, 2011, том 19, 5, с. 3-25.
 23. *Матреничев В.А., Климова Е.В.* Глинистые отложения пещер. Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2015. № 4. С. 65-82.
 24. *Матреничев В.А., Климова Е.В.* Экспериментальное моделирование условий формирования докембрийских кор выветривания. Особенности дренажных растворов и

- перераспределение лантаноидов в гипергенном профиле // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. Т. 62. № 4. 2017. С. 389-408.
25. Мигматизация и гранитообразование в различных термодинамических режимах. Л.: Наука, 1985. 310 С.
26. *Миллер Ю.В.* Структура архейских зеленокаменных поясов. М.; Л., 1988. 143 с.
27. *Михайлов Б. М.* Рудоносные коры выветривания. Л.: Недра, 1986. 238 с.
28. *Наточин Ю.В., Фелицын С.Б., Климова Е.В., Шахматова Е.И.* K^+/Na^+ во внеклеточной жидкости животных, при выветривании гранитоидов и проблема возникновения жизни // Журнал эволюционной биохимии и физиологии. 2012. Т. 48. № 4. С. 409-416
29. *Негруца Т. Ф.* Палеогеография и литогенез раннего протерозоя области сочленения карелид и беломорид. Л.: изд-во ЛГУ, 1979. 255с.
30. *Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии. М., 1971г. 252 с.
31. *Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов. М., 1968. 332с.
32. *Перельман А. И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., 1972. 288с.
33. *Перельман А. И.* Геохимия биосферы. М., 1973. 168с.
34. *Перельман А. И.* Геохимия ландшафта. М., 1975. 342с.
35. *Полынов Б.Б.* Избранные труды. М., 1956. 751 с.
36. *Проссер Л.* Неорганические ионы // Сравнительная физиология животных. М., 1977. Т.1. С. 177-240.
37. Кора выветривания. Ч. 1. Процессы выветривания. Основные фазы и формы коры выветривания и их распределения. Л., 1934. 240с.
38. Ранний докембрий Балтийского щита. Гл. ред. Глебовицкий. СПб, 2005. 711с.
39. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, под ред. Брауна Г., М. 1965г. 600 с.
40. *Светов А.П., Свириденко Л.П.* Стратиграфия докембрия Карелии. Сортавальская серия свекокарелид Приладожья. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 1992. 151 с.
41. *Сергеева Э.И.* Семейство пелитолиты - пелитовые, глинистые породы в кн. Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов/Ред. В. Н. Шванов. СПб, 1998.352с.
42. *Соколов В.Н.* Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. 2000. №9, с. 59-65.

43. *Сорокина О.А., Зарубина Н.В.* Содержание химических элементов в аллювиальных почвах и донных отложениях реки Уркан (бассейнр. Амур). Почвоведение. 2013, № 6, с. 681–690.
44. *Спирин А.С., Гаврилова Л.П.* Рибосома. М., 1971. 271с.
45. *Толкачев С.С.* Таблица межплоскостных расстояний. Л., 1955. 132 с.
46. *Фелицын С.Б., Алфимова Н.А., Климова Е.В.* Фракционирование РЗЭ при кислотном выщелачивании гранитоидов // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 4. С. 439-442.
47. *Харитонов Л.Я.* Стратиграфия и структура карелид восточной части Балтийского щита. М., 1966. 355 с.
48. *Хейсканен К.И.* Карельская геосинклиналь. Л., 1980, 168с.
49. *Шакир Ю.А.* Перечень классифицированных пещер ЦСТЭ. М., 1989.
50. *Шлыков В.Г.* Рентгеновские исследования грунтов, М., 1991г. 184с.
51. *Шульдинер В.И., Козырева И.В., Балтыбаев Ш.К.* и др. Плутоно-метаморфическая эволюция Западного Приладожья: новая модель // Регион. Геол. И металлогения. 1995, №4. С. 52-62.
52. *Шульдинер В.И., Козырева И.В., Балтыбаев Ш.К.* и др. Возрастное и формационное расчленение раннедокембрийских образований Северо-Западного Приладожья // Стратиграфия. Геол. Корреляция. 1996. Т.4, №3. С. 11-22.
53. *Щербина В.В.* Различия геохимических процессов, протекающих с участием калия и натрия // Геохимия. 1963. №3. С. 229-236.
54. *Alfimova N.A., Kuznetsov A.B., Klimova E.V., Bekker A.* Archean-Proterozoic unconformity in the Fennoscandian Shield: geochemistry and Sr, C and O isotope composition of Paleoproterozoic carbonate-rich regolith from Segozero Lake (Russian Karelia) // Precambrian Research. 2022. V. 368. С. 106459. DOI: 10.1016/j.precamres.2021.106459
55. *Bekker A., Holland H.D.,* 2012. Oxygen overshoot and recovery during the early Paleoproterozoic. Earth Planet. Sci. Lett. 317, 295-304.
56. *Braun J-J., Pagel M., Muller J-P.* 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles // Geochim. et Cosmochim. Acta. V. 54. P. 781–795.
57. *Byrne R.H., Li B.* Comparative complexation behavior of the rare earths// Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol.59. P. 4575-4589.
58. *Coppin F Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M.* Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. Chemical Geology 182, 2002. p.57-68.

59. *DeBaar H.J. W., Bacon M.P., Brewer P.G. et al.* 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans // *Geochim et Cosmochim. Acta.* 49. P. 1943-1959.
60. *Gumsley A.P., Chamberlain K.R., Bleeker W., Soderlund U., de Kock M.O., Larsson E. R., Bekker A.*, 2017. Timing and tempo of the Great Oxidation Event. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (8), 1811-1816.
61. *Irber W.* The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Acta*, 1999, vol.63, no.3/4, pp489-508.
62. *Jahn B., Wu F., Capdevila R.* Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wodue and Baerzhe granites from the Great Xingan Mountains in NE China // *Lithos.* 2001. Vol. 59. P. 171-198.
63. *Hansma H.G.* Possible origin of life between mica sheets // *J. Theor. Biol.* 2010. Vol. 266. P. 175-188.
64. *Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P.* A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 1998. 281, pp.1342-1346
65. *Hoffman P. F., Schrag, D. P.* 2002. The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. *Terra Nova*, 14. Pp. 129-155.
66. *Holland H.D.*, 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philos. Trans. R. Soc. B: Biol. Sci.* 361 (1470), 903-915.
67. *Kawabe I.* Lanthanide tetrad effect in the Ln^{3+} ionic- radii and refined spin-pairing energy theory // *Geochem.J.* 1992. Vol. 26. P. 309-335.
68. *Kirsimae K., Melezhik V.A.*, 2013. Palaeoproterozoic weathered surfaces, in: Melezhik A., Kump L.R., Fallick A.E., Strauss H., Hanski E.J., Prave A.R., Lepland A. (Eds.), *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Volume 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia - Drilling Early Earth Project.* Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1409-1418.
69. *Kirschvink J. L.* Late proterozoic low-latitude glaciality: the snowball Earth. 1992. In: Schopf J.W., Klein C. (eds.) *The proterozoic biosphere.* Cambridge University Press., pp. 51-52.
70. *Land J.S., Tsikos H., Cousins D., Luvizotto G., Zack T.*, 2018. Origin of red beds and paleosols in the Palaeoproterozoic Transvaal and Olifansthoek Supergroups of South Africa: provenance versus metasomatic controls. *Geol. J.* 53 (1), 191-202.
71. *Liu Y.-G., Miah M.R.U., Schmitt R.A.* 1988. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. // *Geochim et Cosmochim. Acta.* V.52. P. 1361-1361.
72. *Maden B.E.H., Monro R.E.* Ribosome-catalysed peptidyl transfer: Effects of cations and pH value // *Eur. J. Biochem.* 1968. V. 6. P. 309-316.

73. *Masuda A., Ikeuchi Y.* Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // *Geochim. J.* 1979. Vol. 13. P. 19-22.
74. *McDonough W.F., Sun S.-s.* The composition of the Earth // *Chemical Geology.* 1995. V. 120. P. 223-253.
75. *Middelburg J.J., Van Der Weiden C.H., Woittiez J.R.W.* 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks // *Chem. Geol.* V. 68. P. 253–273.
76. *Monro R.E., Marcker K.A.* Ribosome-catalysed reaction of pyromycin with a formylmethionine- containing oligonucleotide // *J. Mol. Biol.* 1967. V. 25. P. 347-350.
77. *Moufti A.M.B.* Field, mineralogical and geochemical characteristics of As-Sarat Laterite Profiles, SW Saudi Arabia. *JAKU: Earth Sci.*, Vol. 21, No. 2, 2010, pp: 47-75.
78. *Mustapha A. M., Alhassan, M.* Chemical, physico-chemical and geotechnical properties of lateritic weathering profile derived from granite basement// *Electronic Journal of Geotechnical Engineering (EJGE)*, Vol. 17(J), pp. 1885-1894.
79. *Natochin Yu. V.* The Origin of membranes. *Paleontological Journal.* 2010. V. 44, №7, pp.860-869.
80. *Nedachi Y., Nedachi M., Benett G.* 2005. Geochemistry and mineralogy of the 2.45Ga Pronto paleosols, Ontario, Canada // *Chem. Geol.* V. 214. P. 21–44.
81. *Novoselov A.A., de Souza Filho C.R.,* 2015. Potassium metasomatism of Precambrian paleosols. *Precamb. Res.* 262, 67-83.
82. *Novoselov A. A., Alfimova N.A., Matrenichev V. A., Filho C. R.* Conditions of subaerial weathering of basalts in the Neoproterozoic and Paleoproterozoic. *Precambrian Research.* 2014, V. 241 pp. 1-16.
83. *Ohmoto H.* The Archean Atmosphere, Hydrosphere and Biosphere // *Development in Precambrian Geology.* 2004. V.12. P.361-388.
84. *Panahi A., Young G.M., Rainbird R.H.* 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* V. 64. P. 2199–2220.
85. *Price, J.R., Velbel, M.A.* Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. In: Anderson, S.P., Blum, A.E. (Eds.), *Controls on Chemical Weathering.* *Chem. Geol.* 202, 2003, pp. 397–416.
86. *Price R.C., Gray C.M., Wilson R.E. et al.* 1991. The effects of weathering of rare earth elements, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia // *Chem. Geol.* V. 93. № 2. P. 245–265.

87. *Salminen P.E., Karhu, J.A., Melezhik V.A.*, 2013. Kolosjoki Sedimentary Formation: A record in the aftermath of the Paleoproterozoic global positive ^{613}C excursion in sedimentary carbonates. *Chem. Geol.* 362, 165-180.
88. *Soomer S., Somelar P., Mand K., Driese S.G., Lepland A., Kirsimae K.*, 2019. High- CO₂, acidic and oxygen-starved weathering at the Fennoscandian Shield at the Archean-Proterozoic transition. *Precamb. Res.* 327, 68-80.
89. *Takahashi, Y., Tada, A., Kimura, T., Shimizu, H.* Formation of outer- and inner-sphere complexes of lanthanide elements at montmorillonite–water interface. *Chem. Lett.*, 2000, pp.701 – 702.
90. *Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H.* W- and M-type tetrad effect in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. Central Japan // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 184. P. 311-335.
91. *Takahashi Y., Chatellier X., Hattori K., Kato K., Fortin D.* Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology.* 2005. №219. p. 53 – 67.
92. *Taylor S.R., McLennan S.M.* The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell. 1985. 315p.
93. *Traut R.R., Monro R.E.* The puromycin reaction and its relation to protein synthesis. *J. Mol. Biol.* 1964. V. 10, P. 63-72.
94. *Utsunomiya S., Murakami T., Nakada M.* 2003. Iron oxidation state of a 2.45 Byr-old paleosols developed on mafic volcanics // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* V. 62. P. 213–221.
95. *Watanabe Y., Martini J.E., Ohmoto H.* Geochemical evidence for terrestrialecosystems 2.6 billion years ago // *Nature.* 2000. Vol.408. p. 574-578.
96. *Watanabe Y., Stewart B.W., Ohmoto H.* Organic- and carbonate-rich soilformation ~ 2.6 billion years ago at Shagen, East Transvaal district, South Africa // *Geochim. Et Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. N 9. P. 2129-2151.
97. *White A., Brantley S.(Eds.)* Chemical weathering rates of silicate minerals. 1995. 583p.
98. *Wiggering H., Beukes N.J.* 1990. Petrography and Geochemistry of a 2000–2200-Ma-old Hematitic Paleo-Alteration Profile on Ongeluk Basalt of the Transvaal Supergroup, Griqualand West, South Africa // *Precambrian Res.* V. 46. P. 241–258.
99. *Wu F., Sun D., Li H. et al.* Tetrad effect in pattern of REE in pegmatite and granite of S. Dacota // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 187. P. 143-173.

100. *Yang W., Holland H.D., Rye R.* 2002. Evidence for low or no oxygen in the late Archean atmosphere from the ~2.76 Ga Mt. Roe #2 paleosol, Western Australia: Pt 3 // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* V. 66. P. 3707–3718.
101. *Zerkle A.L., Claire M.W., Domagal-Goldman S.D., Farquhar J., Poulton S.W.* A bistable organic-rich atmosphere on the Neoproterozoic Earth. *Nat. Geosci.*, 5 (2012), pp. 359–363.

Приложение

Таблица 3.1. Химический состав пород предьятулийского профиля выветривания гранитоидовоз.М.Янисьярви, С.Приладожье, вес.%

Обр.	зона профиля	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	Сумма	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
1	субстрат кв	72.00	0.31	14.20	2.50	0.04	0.82	1.00	3.89	3.78	0.08	1.16	99.78	–	–	–	–	–
2		71.00	0.47	14.90	2.13	0.03	0.69	1.65	5.29	2.73	0.11	0.80	99.80	0.010	0.037	–	0.010	0.0003
3		66.70	0.70	16.80	3.29	0.05	1.40	1.71	5.17	2.86	0.18	0.77	99.62	0.006	0.038	0.0007	0.013	0.0004
4		69.40	0.53	15.40	2.65	0.05	1.02	2.53	5.06	2.27	0.13	0.66	99.69	0.009	0.029	0.0013	0.015	0.001
5		70.20	0.49	15.30	2.66	0.04	1.00	1.66	4.95	2.59	0.12	0.62	99.63	0.007	0.048	0.0012	0.012	0.0005
6		66.50	0.64	14.80	3.80	0.07	2.84	2.62	4.25	2.70	0.14	1.10	99.47	0.018	0.001	–	0.012	–
7		71.10	0.36	15.60	1.82	0.02	0.78	0.97	2.91	4.79	0.08	1.34	99.78	0.008	0.034	0.0012	0.011	0.0007
8	карбонатная зона кв	74.40	0.17	13.80	1.95	0.03	0.79	0.77	3.54	3.33	0.02	0.92	99.72	–	–	–	–	–
9		71.40	0.32	8.58	1.57	0.11	2.91	5.84	0.21	3.06	0.08	5.66	99.73	0.012	0.023	0.0007	0.008	0.0002
10		73.30	0.32	8.73	1.25	0.10	2.24	4.99	0.14	3.33	0.09	5.33	99.82	0.011	0.006	0.0007	0.009	0.0003
11		73.20	0.31	8.42	1.63	0.11	2.95	4.89	0.19	3.06	0.08	5.02	99.86	0.013	0.005	0.0015	0.009	0.0006
12		36.60	0.08	2.39	1.65	0.47	5.54	29.10	0.02	0.92	0.02	23.10	99.89	–	–	–	–	–
13		18.10	0.04	1.05	1.47	0.64	11.00	36.80	0.02	0.14	0.02	30.60	99.88	–	–	–	–	–
14		64.40	0.13	6.36	2.47	0.20	3.52	10.40	0.02	2.79	0.10	9.34	99.73	–	–	–	–	–
15		75.00	0.13	9.86	1.49	0.08	1.91	3.39	0.02	3.70	0.02	4.25	99.85	–	–	–	–	–
16	глинистая зона кв	67.70	0.37	16.30	3.04	0.05	1.32	1.74	3.54	4.00	0.12	1.40	99.58	–	–	–	–	–
17		65.80	0.47	16.50	4.57	0.05	2.64	0.55	1.59	5.52	0.11	1.89	99.69	–	–	–	–	–
18		67.00	0.46	15.10	2.22	0.06	1.79	2.86	0.23	5.57	0.12	4.13	99.54	0.008	0.011	0.0017	0.009	–
19		68.90	0.58	16.00	2.89	0.03	2.01	0.32	0.66	5.85	0.16	2.29	99.68	0.018	0.008	–	0.008	–
20		69.10	0.35	14.80	2.34	0.05	1.49	1.60	0.32	6.44	0.09	3.05	99.62	0.016	0.004	–	0.008	–
21		74.90	0.38	12.80	2.10	0.04	1.17	0.68	0.20	5.26	0.09	2.17	99.78	0.024	0.002	–	0.008	–
22		68.30	0.61	17.10	2.58	0.03	1.25	0.68	0.27	5.90	0.15	2.81	99.68	0.022	0.001	0.0009	0.009	–
23		64.10	0.65	18.00	3.56	0.05	2.31	0.83	0.25	6.65	0.17	2.81	99.38	0.019	0.005	–	0.009	–

Примечание. Содержание породообразующих компонентов определено методом РФА во ВСЕГЕИ, содержания малых элементов определены РФА в ИГГД РАН. Условные обозначения: кв - кора выветривания, FeO* - общее железо. Прочерк - элемент не обнаружен.

Таблица 3.2. Содержание редкоземельных элементов в раннедокембрийских профилях выветривания Карелии, мкг/г.

Элемент/ Обр.	оз.Ватулма			оз.М.Янисъярви		
	гранит	профиль выветривания		гранит	профиль выветривания	
	2	7	6	1	22	9
La	12.00	14.50	14.40	37.00	21.90	17.90
Ce	25.70	29.80	30.50	66.30	38.60	38.90
Pr	3.03	3.58	3.62	7.58	4.79	4.60
Nd	11.40	12.90	13.00	27.00	15.50	17.50
Sm	2.93	3.00	3.18	4.92	2.46	3.23
Eu	0.90	0.90	1.03	0.85	0.59	0.54
Gd	1.77	1.84	1.95	3.66	1.79	2.63
Tb	0.23	0.23	0.27	0.45	0.26	0.36
Dy	0.94	1.05	1.28	2.34	1.27	1.70
Ho	0.17	0.21	0.25	0.38	0.23	0.31
Er	0.40	0.65	0.78	0.94	0.59	0.85
Tm	0.06	0.11	0.13	0.14	0.10	0.13
Yb	0.52	0.80	0.80	0.83	0.67	0.95
Lu	0.07	0.12	0.10	0.12	0.09	0.16
La\Yb	23.08	18.13	18.00	30.86	22.63	13.04

Примечание. Анализ выполнен методом ICP-MS во ВСЕГЕИ им. Карпинского.

Табл. 4.1. Содержание породообразующих элементов в образцах, использованных для экспериментов, масс. %.

Обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	$\frac{K_2}{O}$	P ₂ O ₅	ппп	сумма
1	72.00	0.31	14.20	2.50	0.04	0.82	1.00	3.89	3.78	0.08	1.16	99.78
2	61.48	1.08	20.73	8.79	0.17	1.61	3.02	0.18	2.95	-	-	100

Примечание: 1 – образец гранито-гнейса Янисьярвинской структуры, 2 – образец глинистой фракции из пещеры Каскадная. Химический состав определен РФА в ЦЛ ВСЕГЕИ.

Таблица 4.2. Содержание лантаноидов в образцах, использованных для экспериментов, мкг/г.

Обр.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	37.00	66.30	7.58	27.00	4.92	0.85	3.66	0.45	2.34	0.38	0.94	0.14	0.83	0.12
2	58.90	114.0	13.60	52.10	9.84	1.83	8.43	1.26	6.80	1.26	4.61	0.81	4.61	0.43

Примечание: 1 – образец гранито-гнейса Янисьярвинской структуры, 2 – образец глинистой фракции из пещеры Каскадная. Содержания РЗЭ определены ICPMS в ЦЛ ВСЕГЕИ.

Табл. 4.3. Содержание породообразующих и малых элементов в холостых растворах, мг/л.

Образец	1	2	3
Si	0.112	0.240	0.402
Al	0.011	0.001	0.023
Fe	0.027	0.014	0.017
Mn	0.001	0.001	0.0001
Mg	0.033	0.065	0.021
Ca	0.204	0.358	0.120
Na	0.338	0.493	0.338
K	0.366	0.513	0.915
Pb	0.009	0.031	0.0003
Ni	0.0003	0.003	0.0003
Sr	0.0007	0.002	0.0004
P	0.006	0.007	0.016
Rb	0.0002	-	0.0001
Ba	0.0007	0.001	0.0004
Au	0.0001	-	0.0014

Примечание: 1 – раствор с pH=3; 2 – раствор с pH=6; 3 – раствор с pH=10. Содержания главных и малых элементов определены ICPMS в ЦИКВ ГУП «Водоканал»

Таблица 4.4. Содержание лантаноидов в холостых растворах, мг/л.

Образец	1	2	3
La	$1.43 \cdot 10^{-04}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	2.79E-06
Ce	$2.60 \cdot 10^{-04}$	$2.20 \cdot 10^{-06}$	$5.33 \cdot 10^{-06}$
Pr	$3.07 \cdot 10^{-05}$	$3.00 \cdot 10^{-07}$	$9.71 \cdot 10^{-07}$
Nd	$1.04 \cdot 10^{-04}$	$1.50 \cdot 10^{-06}$	$3.76 \cdot 10^{-06}$
Sm	$1.56 \cdot 10^{-05}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$1.03 \cdot 10^{-06}$
Eu	$1.58 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-07}$	$2.55 \cdot 10^{-07}$
Gd	$7.97 \cdot 10^{-06}$	$5.00 \cdot 10^{-07}$	$1.08 \cdot 10^{-06}$
Tb	$1.20 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-07}$	$2.29 \cdot 10^{-07}$
Dy	$4.43 \cdot 10^{-06}$	$7.55 \cdot 10^{-07}$	$1.34 \cdot 10^{-06}$
Ho	$7.70 \cdot 10^{-07}$	$1.53 \cdot 10^{-07}$	$2.94 \cdot 10^{-07}$
Er	$1.45 \cdot 10^{-06}$	$3.78 \cdot 10^{-07}$	$8.40 \cdot 10^{-07}$
Tm	$2.08 \cdot 10^{-07}$	$6.24 \cdot 10^{-08}$	$1.47 \cdot 10^{-07}$
Yb	$1.42 \cdot 10^{-06}$	$4.43 \cdot 10^{-07}$	$1.01 \cdot 10^{-06}$
Lu	$2.45 \cdot 10^{-07}$	$9.20 \cdot 10^{-08}$	$2.01 \cdot 10^{-07}$

Примечание: 1 – раствор с pH=3; 2 – раствор с pH=6; 3 – раствор с pH=10. Содержания REE определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 5.1. Химический состав докембрийских кор выветривания, масс. %.

Обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	сумма
1	73.36	0.23	15.12	1.75	0.01	0.88	0.60	1.72	3.87	0.08	2.00	99.81
2	71.74	0.23	15.99	2.22	0.01	0.91	0.87	0.92	4.68	0.08	1.60	99.50
3	70.41	0.25	17.10	2.00	0.03	1.08	0.40	0.89	5.14	0.07	2.20	99.79
4	69.43	0.27	15.06	2.61	0.04	1.18	2.45	1.47	4.22	0.07	2.40	99.49
5	59.30	0.96	15.70	9.99	0.09	2.09	1.57	1.70	5.06	0.20	1.99	98.65
6	78.90	0.57	9.55	3.88	0.04	0.67	0.88	0.97	2.90	0.10	1.13	99.59
7	44.50	1.47	26.40	9.90	0.09	1.97	2.42	0.85	7.88	0.06	2.88	98.42
8	72.20	0.22	8.96	0.88	0.05	0.28	5.92	2.57	3.91	0.08	4.77	99.84
9	58.20	0.86	15.10	10.71	0.20	4.32	2.39	5.09	1.43	0.14	0.25	98.69
10	65.26	1.75	14.49	5.54	0.11	1.53	1.17	0.31	5.05	0.12	3.52	98.85
11	67.70	0.37	16.30	3.04	0.05	1.32	1.74	3.54	4.00	0.12	1.40	99.58
12	65.80	0.47	16.50	4.57	0.05	2.64	0.55	1.59	5.52	0.11	1.89	99.69
13	67.00	0.46	15.10	2.22	0.06	1.79	2.86	0.23	5.57	0.12	4.13	99.54
14	68.90	0.58	16.00	2.89	0.03	2.01	0.32	0.66	5.85	0.16	2.29	99.68
15	69.10	0.35	14.80	2.34	0.05	1.49	1.60	0.32	6.44	0.09	3.05	99.62
16	74.90	0.38	12.80	2.10	0.04	1.17	0.68	0.20	5.26	0.09	2.17	99.78
17	68.30	0.61	17.10	2.58	0.03	1.25	0.68	0.27	5.90	0.15	2.81	99.68
18	64.10	0.65	18.00	3.56	0.05	2.31	0.83	0.25	6.65	0.17	2.81	99.38

Примечание. 1-4 - архейский профиль выветривания гранитоидов. Воронье, Лехтинская структура; 5-7 - предсариолийский профиль выветривания риодацитов, оз. Паанаярви, Паанаярвинская структура; 8 - предьятулийский профиль выветривания гранитоидов. Кискинлампи, Куоляярвинская структура; 9 - предсариолийский профиль выветривания андезитобазальтов, оз. Большозеро, Большезерская структура; 10 - предсариолийский профиль выветривания гранитоидов, оз. Ватулма, Лехтинская структура; 11-18 - предьятулийский профиль выветривания гранитоидов. М. Янисъярви, С. Приладожье.

Табл. 5.2. Химический состав пещерных отложений и выделенной из них глинистой фракции, масс. %.

Обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	сумма	ппп
1	59.89	1.02	18.96	7.90	0.16	4.26	3.45	0.30	3.78	0.28	100	10.21
2	48.29	0.72	11.84	5.39	0.11	4.03	26.37	0.39	2.64	0.22	100	21.50
3	22.70	0.40	7.33	3.31	0.08	21.12	42.88	0.37	1.64	0.18	100	36.59
4	45.76	0.85	15.60	6.69	0.15	7.11	20.71	0.01	2.86	0.28	100	21.79
5	66.63	0.96	16.52	6.99	0.07	2.43	2.26	1.37	2.62	0.15	100	7.34
6	65.91	0.95	16.15	6.98	0.11	2.19	3.85	1.09	2.54	0.22	100	8.31
7	63.10	0.98	16.99	5.95	0.09	1.95	7.62	0.39	2.52	0.40	100	11.70
8	65.36	1.26	17.40	8.80	0.26	1.84	2.11	0.11	2.53	0.32	100	7.91
9	63.04	0.91	14.56	6.27	0.13	2.36	9.61	0.52	2.24	0.37	100	10.61
10	60.21	0.96	17.78	7.80	0.10	3.08	6.68	0.44	2.80	0.16	100	9.85
11	75.34	0.99	11.79	4.93	0.14	1.47	2.27	0.89	2.06	0.12	100	5.75
12	71.58	0.93	11.55	5.96	0.35	1.37	4.91	0.38	2.64	0.33	100	7.13
13	72.18	0.94	12.12	5.67	0.32	1.19	4.29	0.20	2.73	0.34	100	6.70
14	75.06	1.19	11.30	5.60	0.26	1.17	2.45	0.18	2.49	0.30	100	5.19
15	73.23	1.00	12.10	5.74	0.28	1.27	3.20	0.17	2.58	0.44	100	5.75
16	56.11	1.03	24.74	7.88	0.11	4.64	1.62	0.27	3.60	-	100	-
17	54.02	1.08	20.62	7.31	0.18	3.76	8.79	0.52	3.72	-	100	-
18	52.38	1.10	24.75	8.47	0.15	4.70	4.89	0.16	3.39	-	100	-
19	54.61	1.10	25.26	8.41	0.13	4.65	2.61	0.03	3.21	-	100	-
20	58.49	1.06	24.38	8.65	0.10	3.06	1.30	0.01	2.94	-	100	-
21	50.54	0.85	21.77	8.78	0.11	3.28	9.94	1.28	3.44	-	100	-
22	56.18	0.93	23.28	6.41	0.05	2.56	6.47	0.66	3.47	-	100	-
23	58.69	1.07	26.41	6.66	0.13	2.88	0.80	0.25	3.11	-	100	-
24	66.31	0.74	20.06	5.49	0.18	2.45	1.08	0.30	3.40	-	100	-
25	69.38	0.96	16.30	5.69	0.01	2.30	1.62	0.99	2.75	-	100	-
26	61.48	1.08	20.73	8.79	0.17	1.61	3.02	0.18	2.95	-	100	-

Примечание. 1-15 - пещерные отложения; 16-26 - глинистая фракция. Образцы: 1-4, 16-19 - пещера Крубера (Воронья); 5, 6, 20, 21 - пещера Шульган-Таш (Капова); 7, 8, 22, 23 - пещера Каньон; 9-11 - пещера Сумган-Кутук; 12-15, 24, 25 - пещера Ручейная; 26 - пещера Каскадная. Состав пещерных отложений определен РФА в ЦЛ ВСЕГЕИ и приведен к 100% без учета потери при прокаливании. Состав глинистой фракции определен площадными микронзондовыми замерами JEM-100С в кристаллохимической лаборатории ИГЕМ РАН.

Табл. 5.3. Содержание лантаноидов в глинистых отложениях пещер и выделенной из них глинистой фракции, мкг/г.

эл.	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12
La	40.9	31.8	21.4	50.1	49.8	49.9	46.5	37.2	39.7	67.8	58.9
Ce	83.6	59.2	38.7	97.1	104.0	90.0	84.3	73.8	76.8	133.0	114.0
Pr	9.42	7.52	4.94	11.40	11.61	9.84	10.10	8.76	8.55	14.30	13.60
Nd	35.1	28.3	18.7	42.9	39.8	36.5	39.2	34.5	33.0	55.9	52.1
Sm	7.07	5.41	3.59	8.97	8.66	8.17	8.71	7.48	7.38	11.10	9.84
Eu	1.53	1.25	0.84	1.94	1.93	1.35	1.50	1.33	1.18	2.16	1.83
Gd	6.82	5.64	3.89	8.52	8.05	7.06	7.13	5.98	5.85	9.64	8.43
Tb	1.04	0.83	0.59	1.25	1.17	1.00	1.07	0.88	0.90	1.41	1.26
Dy	6.25	4.79	3.26	7.31	6.96	5.74	6.34	5.18	4.93	7.77	6.80
Ho	1.29	0.97	0.67	1.54	1.46	1.02	1.16	0.93	0.87	1.31	1.26
Er	3.74	2.85	2.04	4.60	4.21	3.91	4.15	3.18	3.28	5.04	4.61
Tm	0.53	0.39	0.28	0.65	0.61	0.68	0.73	0.57	0.58	0.89	0.81
Yb	3.46	2.53	1.75	4.09	3.69	4.16	3.92	3.06	3.27	4.95	4.61
Lu	0.54	0.39	0.29	0.65	0.62	0.41	0.37	0.33	0.36	0.43	0.430
Eu/Eu *	0.82	0.83	0.83	0.82	0.84	0.74	0.76	0.78	0.74	0.80	0.78
Ce/Ce *	1.02	0.96	0.95	0.99	1.02	0.99	0.97	0.99	1.00	1.02	0.99
La/Lu	7.77	8.37	7.76	7.98	8.31	12.63	13.04	11.70	11.45	16.37	14.22
TE ₋₁	1.02	0.97	0.96	0.99	1.08	0.96	0.94	0.98	0.98	0.98	0.98
TE ₋₃	0.95	0.94	0.95	0.92	0.92	0.99	1.00	1.00	1.03	1.03	0.99
TE ₋₄	0.95	0.94	0.91	0.94	0.92	1.30	1.33	1.27	1.25	1.38	1.34

Примечание. 1-6 - пещерные отложения, 7-12 - глинистая фракция. Образцы: 1-3, 7, 8 - пещера Крубера; 5, 11 - пещера Каньон; 6, 12 - пещера Каскадная; 9,10 - пещера Шульган-Таш. TE_n - величина тетрад-эффекта для n-тетрады. Содержания РЗЭ определены ICPMS в ЦЛ ВСЕГЕИ.

Таблица 6.1. Суммарная концентрация катионов, суммарная концентрация лантаноидов, отношения элементов экспериментальных растворов, сосуществующих с гранитоидами в кислых окислительных условиях.

t, время взаимодействия	$\sum \text{Kат}^+$, мг/л	$\sum \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
6 сек	21.10	0.077	84.76	0.45	0.25	1.33	0.93
6 мин	22.42	0.074	97.67	0.41	0.25	1.27	0.94
10 мин	23.64	0.090	87.20	0.44	0.26	1.57	1.22
1 час	28.78	0.094	83.03	0.43	0.26	1.67	1.19
1 сут	42.02	0.29	198.71	0.39	0.24	1.75	2.31
4 сут	52.12	0.97	265.82	0.36	0.25	2.05	2.87
30 сут	115.07	0.99	673.20	0.33	0.14	2.80	1.20

Примечание: $\sum \text{Kат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\sum \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.2. Содержание главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в кислых окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой						
	6 сек	6 мин	10 мин	1 час	1 сут	4 сут	30 сут
Si	0.79	0.95	0.87	1.19	1.10	1.64	5.40
Al	0.92	0.93	0.95	1.17	1.10	1.84	0.63
Fe	1.33	1.45	1.62	2.00	3.70	4.16	2.40
Mn	0.31	0.34	0.42	0.46	0.90	0.99	3.00
Mg	0.51	0.59	0.53	0.59	0.81	1.45	2.60
Ca	13.30	14.02	15.20	18.16	29.00	35.78	92.00
Na	1.43	1.54	1.33	1.68	1.60	1.45	2.00
K	1.90	1.96	2.09	2.79	2.80	2.98	5.60
P	0.42	0.42	0.40	0.50	0.54	0.66	0.03
Pb	$6.4 \cdot 10^{-01}$	$6.1 \cdot 10^{-01}$	$6.9 \cdot 10^{-01}$	$6.9 \cdot 10^{-01}$	$7.5 \cdot 10^{-01}$	$8.2 \cdot 10^{-01}$	$1.0 \cdot 10^{-02}$
Ni	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$1.7 \cdot 10^{-02}$	$1.9 \cdot 10^{-02}$	$2.0 \cdot 10^{-02}$	$3.0 \cdot 10^{-02}$	$3.6 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-01}$
Sr	$2.7 \cdot 10^{-02}$	$3.2 \cdot 10^{-02}$	$3.1 \cdot 10^{-02}$	$3.6 \cdot 10^{-02}$	$5.0 \cdot 10^{-02}$	$5.9 \cdot 10^{-02}$	$1.6 \cdot 10^{-01}$
Rb	$6.7 \cdot 10^{-03}$	$8.0 \cdot 10^{-03}$	$8.0 \cdot 10^{-03}$	$9.6 \cdot 10^{-03}$	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-02}$	$2.2 \cdot 10^{-02}$
Ba	$4.8 \cdot 10^{-02}$	$5.5 \cdot 10^{-02}$	$4.8 \cdot 10^{-02}$	$5.4 \cdot 10^{-02}$	$5.3 \cdot 10^{-02}$	$5.1 \cdot 10^{-02}$	$7.8 \cdot 10^{-02}$
Au	$6.4 \cdot 10^{-05}$	$6.3 \cdot 10^{-05}$	$3.4 \cdot 10^{-05}$	$6.6 \cdot 10^{-05}$	$1.9 \cdot 10^{-05}$	$2.5 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-05}$
U	$5.2 \cdot 10^{-04}$	$5.7 \cdot 10^{-04}$	$6.3 \cdot 10^{-04}$	$7.7 \cdot 10^{-04}$	$1.0 \cdot 10^{-03}$	$1.9 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-04}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.3. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в кислых окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой						
	6 сек	6 мин	10 мин	1 час	1 сут	4 сут	30 сут
La	$2.66 \cdot 10^{-02}$	$2.80 \cdot 10^{-02}$	$2.95 \cdot 10^{-02}$	$3.07 \cdot 10^{-02}$	$8.60 \cdot 10^{-02}$	$2.61 \cdot 10^{-01}$	$3.30 \cdot 10^{-01}$
Ce	$2.09 \cdot 10^{-02}$	$1.96 \cdot 10^{-02}$	$2.85 \cdot 10^{-02}$	$2.93 \cdot 10^{-02}$	$1.20 \cdot 10^{-01}$	$4.35 \cdot 10^{-01}$	$4.40 \cdot 10^{-01}$
Pr	$4.85 \cdot 10^{-03}$	$4.49 \cdot 10^{-03}$	$5.32 \cdot 10^{-03}$	$5.59 \cdot 10^{-03}$	$1.50 \cdot 10^{-02}$	$5.22 \cdot 10^{-02}$	$4.50 \cdot 10^{-02}$
Nd	$1.81 \cdot 10^{-02}$	$1.68 \cdot 10^{-02}$	$2.00 \cdot 10^{-02}$	$2.10 \cdot 10^{-02}$	$5.30 \cdot 10^{-02}$	$1.84 \cdot 10^{-01}$	$1.40 \cdot 10^{-01}$
Sm	$2.66 \cdot 10^{-03}$	$2.24 \cdot 10^{-03}$	$2.85 \cdot 10^{-03}$	$2.93 \cdot 10^{-03}$	$6.80 \cdot 10^{-03}$	$2.13 \cdot 10^{-02}$	$1.50 \cdot 10^{-02}$
Eu	$3.04 \cdot 10^{-04}$	$2.38 \cdot 10^{-04}$	$3.14 \cdot 10^{-04}$	$3.49 \cdot 10^{-04}$	$6.80 \cdot 10^{-04}$	$2.03 \cdot 10^{-03}$	$1.40 \cdot 10^{-03}$
Gd	$1.90 \cdot 10^{-03}$	$1.68 \cdot 10^{-03}$	$2.09 \cdot 10^{-03}$	$2.10 \cdot 10^{-03}$	$4.80 \cdot 10^{-03}$	$1.35 \cdot 10^{-02}$	$1.20 \cdot 10^{-02}$
Tb	$1.90 \cdot 10^{-04}$	$1.54 \cdot 10^{-04}$	$1.90 \cdot 10^{-04}$	$1.96 \cdot 10^{-04}$	$3.70 \cdot 10^{-04}$	$9.38 \cdot 10^{-04}$	$7.57 \cdot 10^{-04}$
Dy	$6.75 \cdot 10^{-04}$	$5.89 \cdot 10^{-04}$	$7.03 \cdot 10^{-04}$	$7.68 \cdot 10^{-04}$	$1.20 \cdot 10^{-03}$	$2.80 \cdot 10^{-03}$	$2.20 \cdot 10^{-03}$
Ho	$1.14 \cdot 10^{-04}$	$9.81 \cdot 10^{-05}$	$1.14 \cdot 10^{-04}$	$1.26 \cdot 10^{-04}$	$1.70 \cdot 10^{-04}$	$3.77 \cdot 10^{-04}$	$2.87 \cdot 10^{-04}$
Er	$2.76 \cdot 10^{-04}$	$2.38 \cdot 10^{-04}$	$2.85 \cdot 10^{-04}$	$3.21 \cdot 10^{-04}$	$4.18 \cdot 10^{-04}$	$8.88 \cdot 10^{-04}$	$6.39 \cdot 10^{-04}$
Tm	$3.59 \cdot 10^{-05}$	$3.22 \cdot 10^{-05}$	$3.90 \cdot 10^{-05}$	$4.33 \cdot 10^{-05}$	$5.10 \cdot 10^{-05}$	$1.06 \cdot 10^{-04}$	$6.60 \cdot 10^{-05}$
Yb	$2.13 \cdot 10^{-04}$	$1.95 \cdot 10^{-04}$	$2.29 \cdot 10^{-04}$	$2.51 \cdot 10^{-04}$	$2.94 \cdot 10^{-04}$	$6.67 \cdot 10^{-04}$	$3.33 \cdot 10^{-04}$
Lu	$3.59 \cdot 10^{-05}$	$3.28 \cdot 10^{-05}$	$3.79 \cdot 10^{-05}$	$4.15 \cdot 10^{-05}$	$4.90 \cdot 10^{-05}$	$1.06 \cdot 10^{-04}$	$5.00 \cdot 10^{-05}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 6.4. Суммарная концентрация катионов, суммарная концентрация лантаноидов, отношения элементов экспериментальных растворов, сосуществующих с гранитоидами в кислых восстановительных условиях.

Обр.	Время взаимодействия	$\sum \text{Kат}^+$, мг/л	$\sum \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	7.97	$9.5 \cdot 10^{-03}$	73.82	0.39	0.29	0.87	0.20
2	1 час	6.76	$6.2 \cdot 10^{-03}$	96.04	0.37	0.35	1.16	0.17
3	1 сут	8.77	$7.8 \cdot 10^{-04}$	6.82	0.60	0.74	1.17	0.02
4	4 сут	7.86	$2.2 \cdot 10^{-04}$	11.81	0.58	0.92	1.70	0.01

Примечание: $\sum \text{Kат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\sum \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.5. Содержания главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в кислых восстановительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
Si	0.21	0.20	0.79	0.92
Al	0.26	0.14	0.12	0.15
Fe	0.26	0.17	0.03	0.02
Mn	0.080	0.065	0.010	0.002
Mg	0.37	0.28	0.21	0.18
Ca	4.37	3.76	3.60	3.02
Na	1.26	0.96	1.80	1.28
K	1.09	1.12	2.11	2.18
P	0.01	0.02	0.08	0.08
Pb	$8.0 \cdot 10^{-03}$	$4.8 \cdot 10^{-03}$	$3.8 \cdot 10^{-04}$	$1.0 \cdot 10^{-04}$
Ni	$6.3 \cdot 10^{-03}$	$5.0 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$	$3.5 \cdot 10^{-03}$
Sr	$1.3 \cdot 10^{-02}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$9.2 \cdot 10^{-03}$	$7.7 \cdot 10^{-03}$
Rb	$3.8 \cdot 10^{-03}$	$3.9 \cdot 10^{-03}$	$6.8 \cdot 10^{-03}$	$7.1 \cdot 10^{-03}$
Ba	$2.0 \cdot 10^{-02}$	$1.6 \cdot 10^{-02}$	$6.0 \cdot 10^{-03}$	$4.8 \cdot 10^{-03}$
Au	$4.2 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$2.4 \cdot 10^{-04}$	$4.6 \cdot 10^{-05}$
U	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$4.8 \cdot 10^{-05}$	$1.8 \cdot 10^{-04}$	$2.0 \cdot 10^{-04}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.6. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в кислых восстановительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
La	$3.56 \cdot 10^{-03}$	$2.32 \cdot 10^{-03}$	$2.10 \cdot 10^{-04}$	$6.26 \cdot 10^{-05}$
Ce	$2.85 \cdot 10^{-03}$	$1.95 \cdot 10^{-03}$	$2.13 \cdot 10^{-04}$	$5.87 \cdot 10^{-05}$
Pr	$5.24 \cdot 10^{-04}$	$3.31 \cdot 10^{-04}$	$4.88 \cdot 10^{-05}$	$1.53 \cdot 10^{-05}$
Nd	$1.92 \cdot 10^{-03}$	$1.18 \cdot 10^{-03}$	$1.53 \cdot 10^{-04}$	$4.55 \cdot 10^{-05}$
Sm	$2.47 \cdot 10^{-04}$	$1.41 \cdot 10^{-04}$	$2.98 \cdot 10^{-05}$	$8.50 \cdot 10^{-06}$
Eu	$3.82 \cdot 10^{-05}$	$2.33 \cdot 10^{-05}$	$8.41 \cdot 10^{-06}$	$2.70 \cdot 10^{-06}$
Gd	$2.20 \cdot 10^{-04}$	$1.39 \cdot 10^{-04}$	$2.86 \cdot 10^{-05}$	$7.03 \cdot 10^{-06}$
Tb	$2.11 \cdot 10^{-05}$	$1.12 \cdot 10^{-05}$	$5.73 \cdot 10^{-06}$	$1.25 \cdot 10^{-06}$
Dy	$6.96 \cdot 10^{-05}$	$4.26 \cdot 10^{-05}$	$3.31 \cdot 10^{-05}$	$6.27 \cdot 10^{-06}$
Ho	$1.27 \cdot 10^{-05}$	$7.40 \cdot 10^{-06}$	$7.54 \cdot 10^{-06}$	$1.43 \cdot 10^{-06}$
Er	$3.49 \cdot 10^{-05}$	$1.75 \cdot 10^{-05}$	$1.89 \cdot 10^{-05}$	$3.38 \cdot 10^{-06}$
Tm	$5.61 \cdot 10^{-06}$	$2.78 \cdot 10^{-06}$	$3.25 \cdot 10^{-06}$	$5.61 \cdot 10^{-07}$
Yb	$3.27 \cdot 10^{-05}$	$1.64 \cdot 10^{-05}$	$2.09 \cdot 10^{-05}$	$3.60 \cdot 10^{-06}$
Lu	$5.48 \cdot 10^{-06}$	$2.96 \cdot 10^{-06}$	$3.94 \cdot 10^{-06}$	$8.00 \cdot 10^{-07}$
La/Yb	73.82	96.04	6.82	11.81

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 6.7. Суммарная концентрация катионов, суммарная концентрация лантаноидов, отношения элементов экспериментальных растворов, сосуществующих с гранитоидами в щелочных окислительных условиях.

Обр.	Время взаимодействия	$\sum \text{Кат}^+$, мг/л	$\sum \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	4.07	$6.6 \cdot 10^{-04}$	53.28	0.78	1.64	1.06	0.03
2	1 час	4.43	$5.2 \cdot 10^{-04}$	40.26	0.74	1.87	1.14	0.03
3	1 сут	4.66	$6.3 \cdot 10^{-04}$	64.23	0.66	2.17	1.40	0.03
4	4 сут	11.69	$9.4 \cdot 10^{-04}$	55.08	0.53	1.77	1.81	0.03

Примечание: $\sum \text{Кат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\sum \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.8. Содержания главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в щелочных окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
Si	0.46	0.41	0.44	0.70
Al	0.30	0.35	0.46	0.90
Fe	0.04	0.04	0.04	0.07
Mn	0.0016	0.0016	0.0011	0.0013
Mg	0.04	0.05	0.04	0.16
Ca	0.37	0.31	0.39	1.48
Na	1.35	1.50	1.35	2.66
K	1.43	1.70	1.89	6.63
P	0.078	0.069	0.049	0.121
Pb	$5.2 \cdot 10^{-04}$	$5.1 \cdot 10^{-04}$	$5.1 \cdot 10^{-04}$	$8.0 \cdot 10^{-04}$
Ni	$1.8 \cdot 10^{-03}$	$1.6 \cdot 10^{-03}$	$1.8 \cdot 10^{-03}$	$1.5 \cdot 10^{-03}$
Sr	$9.2 \cdot 10^{-04}$	$8.3 \cdot 10^{-04}$	$1.1 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$
Rb	$1.5 \cdot 10^{-03}$	$1.6 \cdot 10^{-03}$	$2.3 \cdot 10^{-03}$	$7.3 \cdot 10^{-03}$
Ba	$2.7 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$	$2.1 \cdot 10^{-03}$	$5.0 \cdot 10^{-03}$
Au	$4.8 \cdot 10^{-05}$	$3.5 \cdot 10^{-05}$	$3.0 \cdot 10^{-05}$	$3.9 \cdot 10^{-05}$
U	$9.0 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-04}$	$7.9 \cdot 10^{-05}$	$8.6 \cdot 10^{-04}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.9. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в щелочных окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1сут	4 сут
La	$2.00 \cdot 10^{-04}$	$1.60 \cdot 10^{-04}$	$2.08 \cdot 10^{-04}$	$2.70 \cdot 10^{-04}$
Ce	$2.40 \cdot 10^{-04}$	$1.80 \cdot 10^{-04}$	$2.31 \cdot 10^{-04}$	$3.52 \cdot 10^{-04}$
Pr	$4.00 \cdot 10^{-05}$	$3.06 \cdot 10^{-05}$	$3.42 \cdot 10^{-05}$	$6.12 \cdot 10^{-05}$
Nd	$1.10 \cdot 10^{-04}$	$8.70 \cdot 10^{-05}$	$1.04 \cdot 10^{-04}$	$1.76 \cdot 10^{-04}$
Sm	$2.79 \cdot 10^{-05}$	$2.09 \cdot 10^{-05}$	$2.20 \cdot 10^{-05}$	$3.00 \cdot 10^{-05}$
Eu	$2.60 \cdot 10^{-06}$	$3.00 \cdot 10^{-06}$	$3.44 \cdot 10^{-06}$	$4.50 \cdot 10^{-06}$
Gd	$1.89 \cdot 10^{-05}$	$1.60 \cdot 10^{-05}$	$1.34 \cdot 10^{-05}$	$2.45 \cdot 10^{-05}$
Tb	$2.40 \cdot 10^{-06}$	$2.00 \cdot 10^{-06}$	$1.50 \cdot 10^{-06}$	$2.50 \cdot 10^{-06}$
Dy	$8.20 \cdot 10^{-06}$	$8.00 \cdot 10^{-06}$	$6.12 \cdot 10^{-06}$	$1.12 \cdot 10^{-05}$
Ho	$1.20 \cdot 10^{-06}$	$1.27 \cdot 10^{-06}$	$1.08 \cdot 10^{-06}$	$1.50 \cdot 10^{-06}$
Er	$2.80 \cdot 10^{-06}$	$2.97 \cdot 10^{-06}$	$2.52 \cdot 10^{-06}$	$3.68 \cdot 10^{-06}$
Tm	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$3.90 \cdot 10^{-07}$	$5.46 \cdot 10^{-07}$
Yb	$2.55 \cdot 10^{-06}$	$2.70 \cdot 10^{-06}$	$2.20 \cdot 10^{-06}$	$3.33 \cdot 10^{-06}$
Lu	$3.57 \cdot 10^{-07}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$5.04 \cdot 10^{-07}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 6.10. Суммарная концентрация катионов, суммарная концентрация лантаноидов, отношения элементов экспериментальных растворов, сосуществующих с гранитоидами в щелочных восстановительных условиях.

Обр.	Время взаимодействия	$\Sigma\text{Kат}^+$, мг/л	$\Sigma\text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	3.57	$7.2 \cdot 10^{-04}$	14.16	0.47	4.97	0.90	0.04
2	1 час	3.65	$4.6 \cdot 10^{-04}$	19.26	0.52	3.98	0.82	0.03
3	1 сут	5.75	$1.2 \cdot 10^{-03}$	20.00	0.42	6.57	1.33	0.04
4	4 сут	4.75	$3.9 \cdot 10^{-04}$	12.15	0.53	4.47	1.16	0.03

Примечание: $\Sigma\text{Kат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\Sigma\text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.11. Содержания главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в щелочных восстановительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
Si	1.03	1.07	1.74	1.64
Al	0.27	0.25	0.60	0.55
Fe	0.04	0.03	0.05	0.03
Mn	0.0015	0.0013	0.0019	0.0010
Mg	0.03	0.04	0.03	0.03
Ca	0.15	0.15	0.18	0.12
Na	1.05	1.12	1.32	1.08
K	0.94	0.92	1.75	1.25
P	0.041	0.047	0.050	0.043
Pb	$3.8 \cdot 10^{-04}$	$3.9 \cdot 10^{-04}$	$6.4 \cdot 10^{-04}$	$5.9 \cdot 10^{-04}$
Ni	$1.8 \cdot 10^{-03}$	$2.4 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$
Sr	$5.0 \cdot 10^{-04}$	$6.3 \cdot 10^{-04}$	$9.0 \cdot 10^{-04}$	$6.0 \cdot 10^{-04}$
Rb	$2.5 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-03}$	$5.9 \cdot 10^{-03}$	$2.7 \cdot 10^{-03}$
Ba	$3.1 \cdot 10^{-03}$	$2.6 \cdot 10^{-03}$	$5.0 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$
Au	$4.0 \cdot 10^{-04}$	$2.2 \cdot 10^{-04}$	$5.9 \cdot 10^{-04}$	$6.9 \cdot 10^{-05}$
U	$1.1 \cdot 10^{-04}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$2.0 \cdot 10^{-04}$	$1.9 \cdot 10^{-04}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.12. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в щелочных восстановительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
La	$2.17 \cdot 10^{-04}$	$1.35 \cdot 10^{-04}$	$3.79 \cdot 10^{-04}$	$1.17 \cdot 10^{-04}$
Ce	$2.02 \cdot 10^{-04}$	$1.48 \cdot 10^{-04}$	$3.45 \cdot 10^{-04}$	$1.10 \cdot 10^{-04}$
Pr	$3.46 \cdot 10^{-05}$	$2.20 \cdot 10^{-05}$	$6.72 \cdot 10^{-05}$	$1.96 \cdot 10^{-05}$
Nd	$1.60 \cdot 10^{-04}$	$9.64 \cdot 10^{-05}$	$2.57 \cdot 10^{-04}$	$8.13 \cdot 10^{-05}$
Sm	$2.43 \cdot 10^{-05}$	$1.63 \cdot 10^{-05}$	$3.49 \cdot 10^{-05}$	$1.40 \cdot 10^{-05}$
Eu	$5.48 \cdot 10^{-06}$	$3.60 \cdot 10^{-06}$	$7.00 \cdot 10^{-06}$	$3.36 \cdot 10^{-06}$
Gd	$2.24 \cdot 10^{-05}$	$1.72 \cdot 10^{-05}$	$3.37 \cdot 10^{-05}$	$1.52 \cdot 10^{-05}$
Tb	$3.50 \cdot 10^{-06}$	$2.50 \cdot 10^{-06}$	$4.52 \cdot 10^{-06}$	$2.01 \cdot 10^{-06}$
Dy	$1.88 \cdot 10^{-05}$	$9.56 \cdot 10^{-06}$	$2.38 \cdot 10^{-05}$	$1.12 \cdot 10^{-05}$
Ho	$3.48 \cdot 10^{-06}$	$1.69 \cdot 10^{-06}$	$4.97 \cdot 10^{-06}$	$2.33 \cdot 10^{-06}$
Er	$9.74 \cdot 10^{-06}$	$5.02 \cdot 10^{-06}$	$1.32 \cdot 10^{-05}$	$6.32 \cdot 10^{-06}$
Tm	$1.59 \cdot 10^{-06}$	$8.00 \cdot 10^{-07}$	$2.17 \cdot 10^{-06}$	$1.12 \cdot 10^{-06}$
Yb	$1.04 \cdot 10^{-05}$	$4.75 \cdot 10^{-06}$	$1.29 \cdot 10^{-05}$	$6.54 \cdot 10^{-06}$
Lu	$1.78 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$2.69 \cdot 10^{-06}$	$1.41 \cdot 10^{-06}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 6.13. Суммарная концентрация катионов, суммарная концентрация лантаноидов, отношения элементов экспериментальных растворов, сосуществующих с гранитоидами в нейтральных восстановительных условиях.

Обр.	Время взаимодействия	$\Sigma \text{Кат}^+$, мг/л	$\Sigma \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	3.37	$2.3 \cdot 10^{-03}$	44.43	0.44	1.54	1.23	0.05
2	1 час	2.93	$9.6 \cdot 10^{-04}$	24.23	0.45	1.58	1.27	0.03
3	1 сут	4.58	$9.3 \cdot 10^{-04}$	10.93	0.53	5.81	1.31	0.07
4	4 сут	4.72	$5.1 \cdot 10^{-04}$	19.53	0.53	3.07	1.62	0.05

Примечание: $\Sigma \text{Кат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\Sigma \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.14. Содержания главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в нейтральных восстановительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
Si	0.24	0.37	1.22	1.38
Al	0.07	0.10	0.32	0.35
Fe	0.05	0.02	0.06	0.04
Mn	0.009	0.007	0.003	0.002
Mg	0.05	0.04	0.03	0.02
Ca	0.50	0.40	0.17	0.23
Na	0.88	0.65	0.89	0.79
K	1.08	0.83	1.17	1.28
P	0.01	0.01	0.05	0.05
Pb	$3.2 \cdot 10^{-04}$	$6.5 \cdot 10^{-05}$	$6.1 \cdot 10^{-04}$	$5.0 \cdot 10^{-04}$
Ni	$2.3 \cdot 10^{-03}$	$6.8 \cdot 10^{-04}$	$2.6 \cdot 10^{-03}$	$2.8 \cdot 10^{-03}$
Sr	$1.5 \cdot 10^{-03}$	$1.2 \cdot 10^{-03}$	$7.0 \cdot 10^{-04}$	$1.0 \cdot 10^{-03}$
Rb	$2.3 \cdot 10^{-03}$	$1.9 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$	$3.1 \cdot 10^{-03}$
Ba	$8.3 \cdot 10^{-03}$	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$2.9 \cdot 10^{-03}$	$1.6 \cdot 10^{-03}$
Au	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-04}$	$3.5 \cdot 10^{-05}$
U	$4.1 \cdot 10^{-05}$	$2.0 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$8.6 \cdot 10^{-05}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.15. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с гранитоидами в нейтральных восстановительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
La	$6.38 \cdot 10^{-04}$	$2.47 \cdot 10^{-04}$	$2.33 \cdot 10^{-04}$	$1.46 \cdot 10^{-04}$
Ce	$7.57 \cdot 10^{-04}$	$3.04 \cdot 10^{-04}$	$3.03 \cdot 10^{-04}$	$1.51 \cdot 10^{-04}$
Pr	$1.42 \cdot 10^{-04}$	$6.18 \cdot 10^{-05}$	$5.42 \cdot 10^{-05}$	$2.78 \cdot 10^{-05}$
Nd	$5.51 \cdot 10^{-04}$	$2.46 \cdot 10^{-04}$	$2.00 \cdot 10^{-04}$	$1.16 \cdot 10^{-04}$
Sm	$7.79 \cdot 10^{-05}$	$3.56 \cdot 10^{-05}$	$3.45 \cdot 10^{-05}$	$2.00 \cdot 10^{-05}$
Eu	$1.44 \cdot 10^{-05}$	$8.41 \cdot 10^{-06}$	$9.05 \cdot 10^{-06}$	$4.00 \cdot 10^{-06}$
Gd	$5.94 \cdot 10^{-05}$	$2.91 \cdot 10^{-05}$	$3.43 \cdot 10^{-05}$	$2.08 \cdot 10^{-05}$
Tb	$6.95 \cdot 10^{-06}$	$2.50 \cdot 10^{-06}$	$3.63 \cdot 10^{-06}$	$2.31 \cdot 10^{-06}$
Dy	$2.14 \cdot 10^{-05}$	$9.71 \cdot 10^{-06}$	$2.18 \cdot 10^{-05}$	$8.55 \cdot 10^{-06}$
Ho	$3.53 \cdot 10^{-06}$	$2.12 \cdot 10^{-06}$	$5.24 \cdot 10^{-06}$	$1.75 \cdot 10^{-06}$
Er	$1.06 \cdot 10^{-05}$	$6.76 \cdot 10^{-06}$	$1.54 \cdot 10^{-05}$	$5.30 \cdot 10^{-06}$
Tm	$1.77 \cdot 10^{-06}$	$1.04 \cdot 10^{-06}$	$2.47 \cdot 10^{-06}$	$7.96 \cdot 10^{-07}$
Yb	$9.75 \cdot 10^{-06}$	$6.91 \cdot 10^{-06}$	$1.45 \cdot 10^{-05}$	$5.09 \cdot 10^{-06}$
Lu	$2.13 \cdot 10^{-06}$	$9.47 \cdot 10^{-07}$	$2.47 \cdot 10^{-06}$	$8.53 \cdot 10^{-07}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 6.16. Суммарная концентрация катионов, сумма лантаноидов, отношения элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в кислых окислительных условиях.

Обр.	Время взаимодействия	$\sum \text{Кат}^+$, мг/л	$\sum \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	40.41	$1.9 \cdot 10^{-04}$	2.09	0.58	0.03	0.38	0.02
2	1 час	43.93	$2.8 \cdot 10^{-04}$	2.19	0.62	0.03	0.46	0.03
3	1 сут	49.77	$8.5 \cdot 10^{-05}$	1.72	1.35	0.03	0.41	0.02
4	4 сут	65.57	$9.2 \cdot 10^{-05}$	1.24	1.49	0.02	0.31	0.02

Примечание: $\sum \text{Кат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\sum \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.17. Содержание главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в кислых окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
Si	1.51	1.69	4.45	4.73
Al	0.022	0.019	0.022	0.013
Fe	0.138	0.161	0.185	0.196
Mn	0.032	0.037	0.024	0.031
Mg	1.62	1.60	1.62	2.08
Ca	28.77	31.44	32.24	46.75
Na	5.93	6.04	7.88	8.83
K	2.24	2.8	3.20	2.77
P	0.049	0.021	0.033	0.018
Pb	-	-	-	-
Ni	$4.5 \cdot 10^{-03}$	$1.0 \cdot 10^{-02}$	$7.8 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$
Sr	$8.6 \cdot 10^{-02}$	$9.1 \cdot 10^{-02}$	$9.4 \cdot 10^{-02}$	$1.3 \cdot 10^{-01}$
Rb	$2.4 \cdot 10^{-03}$	$3.2 \cdot 10^{-03}$	$2.6 \cdot 10^{-03}$	$2.4 \cdot 10^{-03}$
Ba	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$1.4 \cdot 10^{-02}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-02}$
Au	$6.6 \cdot 10^{-06}$	$1.3 \cdot 10^{-06}$	$5.6 \cdot 10^{-06}$	$1.7 \cdot 10^{-05}$
U	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-05}$	$2.7 \cdot 10^{-05}$	$3.0 \cdot 10^{-04}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.18. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в кислых окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
La	$2.3 \cdot 10^{-05}$	$3.9 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$
Ce	$7.1 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-04}$	$2.7 \cdot 10^{-05}$	$2.4 \cdot 10^{-05}$
Pr	$7.7 \cdot 10^{-06}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$3.1 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$
Nd	$3.6 \cdot 10^{-05}$	$4.4 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$
Sm	$6.8 \cdot 10^{-06}$	$8.8 \cdot 10^{-06}$	$4.4 \cdot 10^{-06}$	$5.3 \cdot 10^{-06}$
Eu	$3.5 \cdot 10^{-06}$	$4.7 \cdot 10^{-06}$	$1.8 \cdot 10^{-06}$	$2.3 \cdot 10^{-06}$
Gd	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$1.5 \cdot 10^{-05}$	$6.1 \cdot 10^{-06}$	$7.5 \cdot 10^{-06}$
Tb	$2.0 \cdot 10^{-06}$	$2.8 \cdot 10^{-06}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$	$1.4 \cdot 10^{-06}$
Dy	$1.3 \cdot 10^{-05}$	$1.8 \cdot 10^{-05}$	$7.3 \cdot 10^{-06}$	$9.4 \cdot 10^{-06}$
Ho	$2.5 \cdot 10^{-06}$	$3.3 \cdot 10^{-06}$	$1.7 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-06}$
Er	$8.6 \cdot 10^{-06}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$4.6 \cdot 10^{-06}$	$6.1 \cdot 10^{-06}$
Tm	$1.3 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-06}$	$6.8 \cdot 10^{-07}$	$9.6 \cdot 10^{-07}$
Yb	$7.5 \cdot 10^{-06}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$4.8 \cdot 10^{-06}$	$6.5 \cdot 10^{-06}$
Lu	$1.3 \cdot 10^{-06}$	$1.6 \cdot 10^{-06}$	$7.4 \cdot 10^{-07}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 6.19. Суммарная концентрация катионов, сумма лантаноидов, отношения элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в нейтральных окислительных условиях.

Обр.	Время взаимодействия	$\sum \text{Кат}^+$, мг/л	$\sum \text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	22.92	$8.2 \cdot 10^{-05}$	2.57	0.73	0.06	0.33	0.02
2	1 час	27.40	$8.9 \cdot 10^{-05}$	1.76	1.22	0.04	0.34	0.02
3	1 сут	34.02	$5.5 \cdot 10^{-05}$	1.69	0.76	0.03	0.36	0.02
4	4 сут	44.09	$7.1 \cdot 10^{-05}$	2.47	0.76	0.03	0.38	0.02

Примечание: $\sum \text{Кат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\sum \text{РЗЭ}$ - суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.20. Содержание главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в нейтральных окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
Si	1.16	1.02	2.08	3.61
Al	0.0189	0.0094	0.013	0.014
Fe	0.082	0.085	0.117	0.137
Mn	0.0248	0.0155	0.0129	0.0131
Mg	0.726	0.848	1.06	1.30
Ca	15.51	18.48	23.48	29.49
Na	3.97	5.12	5.25	6.81
K	1.32	1.74	1.91	2.60
P	0.063	0.021	0.018	0.018
Pb	-	-	-	-
Ni	$5.5 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-03}$	$3.3 \cdot 10^{-03}$	$4.3 \cdot 10^{-03}$
Sr	$3.5 \cdot 10^{-02}$	$5.3 \cdot 10^{-02}$	$6.5 \cdot 10^{-02}$	$8.3 \cdot 10^{-02}$
Rb	$2.0 \cdot 10^{-03}$	$1.9 \cdot 10^{-03}$	$1.7 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-03}$
Ba	$4.9 \cdot 10^{-03}$	$7.0 \cdot 10^{-03}$	$7.5 \cdot 10^{-03}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$
Au	$4.4 \cdot 10^{-07}$	$3.5 \cdot 10^{-06}$	$6.2 \cdot 10^{-06}$	$1.8 \cdot 10^{-05}$
U	$2.2 \cdot 10^{-05}$	$3.9 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-04}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.21. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в нейтральных окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
La	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$9.4 \cdot 10^{-06}$	$6.6 \cdot 10^{-06}$	$9.6 \cdot 10^{-06}$
Ce	$3.1 \cdot 10^{-05}$	$3.0 \cdot 10^{-05}$	$1.7 \cdot 10^{-05}$	$2.4 \cdot 10^{-05}$
Pr	$3.6 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-06}$	$2.4 \cdot 10^{-06}$
Nd	$1.6 \cdot 10^{-05}$	$1.6 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-05}$
Sm	$3.8 \cdot 10^{-06}$	$6.5 \cdot 10^{-06}$	$2.8 \cdot 10^{-06}$	$3.3 \cdot 10^{-06}$
Eu	$9.1 \cdot 10^{-07}$	$1.6 \cdot 10^{-06}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$	$1.3 \cdot 10^{-06}$
Gd	$5.3 \cdot 10^{-06}$	$6.9 \cdot 10^{-06}$	$4.2 \cdot 10^{-06}$	$4.9 \cdot 10^{-06}$
Tb	$7.4 \cdot 10^{-07}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$	$6.1 \cdot 10^{-07}$	$7.0 \cdot 10^{-07}$
Dy	$4.4 \cdot 10^{-06}$	$6.0 \cdot 10^{-06}$	$3.8 \cdot 10^{-06}$	$4.3 \cdot 10^{-06}$
Ho	$9.1 \cdot 10^{-07}$	$1.2 \cdot 10^{-06}$	$7.8 \cdot 10^{-07}$	$9.8 \cdot 10^{-07}$
Er	$2.4 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$	$2.1 \cdot 10^{-06}$	$2.6 \cdot 10^{-06}$
Tm	$3.0 \cdot 10^{-07}$	$4.2 \cdot 10^{-07}$	$3.5 \cdot 10^{-07}$	$3.8 \cdot 10^{-07}$
Yb	$2.6 \cdot 10^{-06}$	$3.6 \cdot 10^{-06}$	$2.6 \cdot 10^{-06}$	$2.6 \cdot 10^{-06}$
Lu	$3.0 \cdot 10^{-07}$	$6.2 \cdot 10^{-07}$	$3.9 \cdot 10^{-07}$	$5.0 \cdot 10^{-07}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Таблица 6.22. Суммарная концентрация катионов, сумма лантаноидов, отношения элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в щелочных окислительных условиях.

Обр.	Время взаимодействия	$\Sigma\text{Кат}^+$, мг/л	$\Sigma\text{РЗЭ}$, мг/л	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	12.17	$4.5 \cdot 10^{-04}$	4.94	0.59	0.40	0.74	0.05
2	1 час	14.33	$5.9 \cdot 10^{-04}$	6.43	0.57	0.32	0.72	0.05
3	1 сут	17.69	$1.0 \cdot 10^{-03}$	10.36	0.53	0.45	0.58	0.07
4	4 сут	19.71	$8.9 \cdot 10^{-04}$	10.29	0.52	0.66	0.49	0.05

Примечание: $\Sigma\text{Кат}^+$ - суммарная концентрация главных, малых и редкоземельных элементов; $\Sigma\text{РЗЭ}$ – суммарная концентрация редкоземельных элементов. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.23. Содержание главных и малых элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в щелочных окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
Si	2.09	2.64	5.18	6.08
Al	0.70	0.81	1.41	1.32
Fe	0.147	0.182	0.342	0.345
Mn	0.00208	0.00209	0.00288	0.00279
Mg	0.101	0.107	0.147	0.164
Ca	3.51	4.66	2.55	0.94
Na	3.13	3.35	4.89	6.95
K	2.32	2.40	2.83	3.42
P	0.141	0.153	0.318	0.493
Pb	-	-	-	-
Ni	$3.7 \cdot 10^{-03}$	$3.4 \cdot 10^{-03}$	$4.3 \cdot 10^{-03}$	$2.9 \cdot 10^{-03}$
Sr	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-02}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$8.4 \cdot 10^{-03}$
Rb	$4.7 \cdot 10^{-03}$	$4.8 \cdot 10^{-03}$	$5.1 \cdot 10^{-03}$	$5.5 \cdot 10^{-03}$
Ba	$2.1 \cdot 10^{-03}$	$2.7 \cdot 10^{-03}$	$2.9 \cdot 10^{-03}$	$2.1 \cdot 10^{-03}$
Au	$2.1 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$1.6 \cdot 10^{-05}$	$1.4 \cdot 10^{-05}$
U	$1.0 \cdot 10^{-04}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$1.5 \cdot 10^{-04}$	$1.3 \cdot 10^{-04}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

Табл. 6.24. Содержание редкоземельных элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в щелочных окислительных условиях, мг/л.

Эл.	Время взаимодействия раствора с породой			
	10 мин	1 час	1 сут	4 сут
La	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
Ce	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
Pr	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$
Nd	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Sm	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
Eu	$6.2 \cdot 10^{-6}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$9.9 \cdot 10^{-6}$
Gd	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
Tb	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
Dy	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
Ho	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$7.7 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$
Er	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
Tm	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
Yb	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
Lu	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$

Примечание. Содержания элементов определены ICP MS в ЦИКВ ГУП «Водоканал».

INSTITUTE OF PRECAMBRIAN GEOLOGY AND GEOCHRONOLOGY,
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

Manuscript copyright

Klimova Ekaterina Vladimirovna

**DRAINAGE SOLUTION GEOCHEMISTRY
IN RELATION WITH FORMATION OF PRECAMBRIAN
WEATHERING CRUSTS OF THE FENNOSCANDIAN SHIELD**

*Scientific speciality 1.6.4 Mineralogy, crystallography.
Geochemistry, geochemical methods of prospecting for deposits*

**Scientific report thesis for the degree of Candidate of Geological and Mineralogical
Sciences**

Translation from Russian

Thesis adviser
Doctor of Geological
and Mineralogical Sciences,
Sergey B. Felytsin

Saint-Petersburg
2023

Table of contents

Introduction	106
Chapter 1. Structure, composition, geochemical features of Precambrian weathering crusts in Karelia	112
1.1. Features of the Precambrian weathering crust of the Fennoscandian Shield.....	112
1.2. Typical section of the Precambrian weathering crust of Karelia developed after granitoids.....	113
Chapter 2. Geology of the area of work.....	116
2.1. Geology of the eastern Fennoscandian Shield.....	116
2.2. Geological characteristics of the study area. Yanisjärvi structure.....	119
2.3. Geological characteristics of the study area. Lekhta structure	125
Chapter 3. Features of chemical composition of the Paleoproterozoic weathering crust in Karelia.....	130
3.1. Features of chemical composition of the Pre-Jatulian weathering profile Yanisjärvi structure.....	130
3.2. Features of the chemical composition of the pre-Sariolian weathering profile Lekhta structure	131
Chapter 4. Material and experimental technique.....	132
4.1. Technique of experiments on granitoids.....	133
4.2. Method of experiments with authigenic component.....	135
Chapter 5. Reconstruction of the mineral composition of the clay zone in the Paleoproterozoic weathering crust of Karelia.....	137
Chapter 6. Geochemistry of drainage solutions.....	147
6.1. Reconstruction of conditions for the formation of Paleoproterozoic weathering profiles on the material of model experiments.....	147
6.2. Details of formation of the Precambrian weathering crusts in the Fennoscandian Shield.....	162
Main results.....	173
References.....	174
Appendix.....	182

Introduction

The study relevance

The study of weathering crusts is of great theoretical and practical interest, considering they are an important constituent of the Earth's sedimentary cover (*Kirsimäe, Melezhik, 2013*). Being initial products of exogenic alterations of a primarily mantle matter and supplying mature clastic material to sedimentation basins, they may keep record of a unique information on composition and trends of evolutionary changes in the lithosphere, atmosphere and hydrosphere.

The Precambrian weathering crusts, despite their similarity to modern hypergene covers, significantly differ from the Phanerozoic counterparts by lesser thickness of a few meters as a rule and by belonging to a clay weathering crust type. The clay-type weathering crusts have typically a multi-element composition with accumulation of potassium and rubidium in the most weathered parts of their profile (*Alfimova, Matrenichev, 2006, Novoselov and de Souza Filho, 2015, Land et al., 2018*). This potassium accumulation in the clay zone of the Precambrian weathering profiles may be related to so called K/Na biogeochemical paradox (*Natochin, Akhmedov, 2005*). This characteristic dominance of K^+ over Na^+ relates to an organisms' cellular fluid where prevalence of potassium is not occasional but conditioned by its necessity for a protein synthesis, while Na^+ inhibits protein synthesizing system. If life has been born in marine environments, then the chemistry of primary primitive cell liquid most probably conformed the environmental salt composition. However, in the World Ocean salt composition Na^+ noticeably exceeds K^+ content (K/Na c. 0.02), which ratio is believed to be maintained throughout the entire geological history of the Earth. The paradox explanations include assumptions on reduced nature of the primary atmosphere, with CH_4 as a chief carbon component (rather than CO_2) (*Galimov, Ryzhenko, 2008*), or a spatial limitation of high K/Na ratio conditions (*Natochin et al., 2012*).

Metamorphism and deformations that affected the Precambrian weathering crusts obscure their most characteristic geological and petrographic features; therefore, their identification and study is more difficult than that of unaltered younger weathering profiles. The greatest uncertainty in understanding of Precambrian weathering crust has been caused by metamorphism of authigenic minerals. Modern studies of clay minerals indicate a high degree of variability of their chemical composition and crystal structure parameters (*Ramseyer, 1986, Drits et al., 2013*). At that, in weathering crusts it is the authigenic clay minerals determine the main tendencies in redistribution of mobilized components, due to their extremely high sorption capacity.

The authigenic clay minerals undergo irreversible structural and compositional transformations during sediment - to - rock alteration. Thus determination of initial mineral composition of the hypergene profile's clayey zone applying lithological approaches requires a large number of assumptions, yet hardly achievable (*Alfimova, Matrenichev, 2006*). Significant differences between structure and composition of the Early Precambrian and Phanerozoic weathering crusts limit applicability of the analogy method for reconstruction of exogenic lithogenesis conditions during the Earth's early geological evolution. Solution of a direct lithological problem – determination of conditions of sediment formation, subsequently transformed to rock (*Matrenichev, Klimova, 2015*), is also a difficult task requiring a rigorous experimental work.

Study of drainage solutions in relation to the processes of rocks weathering and weathering crusts formation began with examination of chemical elements mobility and stages of their leaching from aluminosilicate rocks (*Polynov, 1956*). Hydrogeochemistry gained a lot of knowledge on a nature of rock leaching processes, revealing the main factors controlling elements' behavior in solutions and their transition to a solid phase. Along with that, groundwater's chemical composition and its channeling in the Earth's crust became better studied and understood (*Perelman, 1968, 1972, 1973, 1975; Lukashev, 1956, 1963, 1964; Ginzburg, 1963; Pedro, 1971 u òp.*). A great contributions to the of hydrogeochemistry and issues related to evolution of a groundwater composition, its equilibrium with rocks, geochemistry of weathering processes, kinetics of reactions of rock-forming minerals with aqueous solutions were given by Russian researchers and their colleagues worldwide (*Shwartsev, 2005; White et al., 1995*).

To date, there are two groups of models describing compositional evolution of the atmosphere (*Ohmoto, 2004, Bekker and Holland, 2012, Gumsley et al., 2017, Holland, 2006*). According to one of them, at 2.8-2.2 Ga oxygen content in the atmosphere was several orders of magnitude lower than the modern one. The alternative Dimroth-Ohmoto model assumes a similar to modern, invariable oxygen content throughout the entire geological history of the Earth. Notably, mobility and biologic availability of most nutrient elements in continental settings depends not only on the Eh value in a hypergenesis zone. Thus reconstruction of the pH conditions during the hypergene transformations in the Early Precambrian is an urgent task of historical geochemistry. This issue attracts a lot of attention of researchers (*Zerkle et al., 2012; Novoselov et al., 2014*).

Relevance of the present research is conditioned by importance of obtaining deeper knowledge on interaction mechanisms, achievement of state of equilibrium and geological evolution in the water-rock system. Lacking understanding of these processes precludes adequate solution of many problems of hydrology, geochemistry, mineralogy, lithology, and ore formation.

The studies of geochemical processes in the water-rock system also have a practical interest: they provide opportunities for identification of exogenous ores, which is the practical aim of geology.

The aim of this work is a reconstruction of conditions of the Paleoproterozoic weathering profiles formation using modeling and experiments on leaching of parental granitoids with variably acidic solutions and interaction of those solutions with authigenic component of the weathering crust.

The study tasks

- study of geological structure and chemical composition of the Karelian Precambrian weathering crusts;
- identification of counterparts of authigenic component of the Paleoproterozoic weathering crusts among modern sediments and their comprehensive study;
- development of experimental approach to a weathering crust formation;
- experimental study of drainage solutions chemical evolution, depending on duration of interaction of variably acidic solutions with a granite substrate in oxidizing and anoxic conditions;
- assessment of sorption capacity of substances resembling authigenic component of the Paleoproterozoic weathering crusts;
- reconstruction of composition of drainage solutions of the Paleoproterozoic weathering crusts.

Scientific novelty

Currently, there is no developed methodology for experimental study of compositional evolution of drainage solutions. The problem itself is quite new when studying the Precambrian hypergene processes. In the present research, for the first time, an integrated approach was applied to study the geology, geochemistry and mineralogy of the Precambrian weathering crusts and their modern counterparts. During the study (1) Limiting conditions were determined for the drainage solutions formation (total mineralization >100 mg/l) in a hypergene zone during variably long interaction of the Precambrian granitoids with aqueous solutions. (2) Dependence of the major, trace and REE components redistribution from a type of acid-forming agent, pH, and Eh in the medium were defined, providing estimation of possible variations of hypergenesis conditions in the Paleoproterozoic of the Baltic Shield. (3) For the first time, influence of the interaction duration in the water-rock system on the redistribution of REE between the substrate and drainage solutions has been assessed.

Practical significance

The proposed approach allows a new level of assessment of interaction dynamic influence onto the drainage solutions composition in hypergenesis zone of acid rock and to reconstruct processes of redistribution and accumulation of ore components during hypergenesis.

Data, samples and research methods

The study is based on data collected by the author during field work in 2006-2011 in Karelia, namely in the Kuolojärvi, Segozero, Yanisjärvi and Lehti synforms. The field studies included detailed geological mapping of the key sites and geochemical sampling of reference objects. Apart of that, clay samples, collected during speleological expeditions in the Urals caves (Sumgan-Kutuk, Shulgan-Tash (Kapova)), Caucasus (caves Canyon, Rucheynaya, Kruber (Voronya)) and Crimea: (cave Kascadnaya) have been studied for a comparison.

During laboratory work c. 250 thin sections have been examined, more than 150 analyses of rock-forming components and REEs have been done. The major (rock-forming) elements in the samples of the granitoids, weathering crust and the cave clay deposits were analyzed by X-ray fluorescence analysis; REEs were determined by ICP-MS technique at A.P. Karpinsky Russian Geological Institute. About 50 samples of clay were studied by XRD. More than 50 of original experiments on leaching granitoids and modern analogues of the authigenic component of the Paleoproterozoic weathering crusts under variable pH, Eh and leaching time have been performed. A series of experiments in an argon medium were ran at the V.I. Sechenov Institute of Evolutionary Physiology and Biochemistry RAS.

The experimental solutions acidity was determined using an InoLab pH meter.

Compositions of CI chondrite (*McDonoug et al., 1995*), North American Shale (NASC) (*Taylor. et al., 1985*), and Middle Australian Post-Archaean Shale (PAAS) were used for normalization (*Taylor et al., 1985*).

Anomalous values for cerium, europium and the tetrad effect of lanthanides were calculated using the formulas of Irber (1999) (*Irber,1999*):

$$\text{Ce/Ce}^* = \sqrt{(\text{Ce}/10^{0.5\log\text{La}+0.5\log\text{Pr}})}$$

$$\text{Eu/Eu}^* = \sqrt{(\text{Eu}/10^{0.5\log\text{Sm}+0.5\log\text{Gd}})}$$

Magnitude of the tetrad effect was calculated as:

$$\text{TE}_1 = \sqrt{(\text{Ce}/10^{0.67\log\text{La}+0.33\log\text{Nd}})} + \sqrt{(\text{Pr}/10^{0.33\log\text{La}+0.67\log\text{Nd}})} - 1.$$

Thesis statements

1. *Formation of Paleoproterozoic weathering crusts after granitoids occurred in oxidizing environments under influence of acidic meteoric waters with formation of poorly-mineralized drainage solutions with total cation content from 20 mg/l to 100 mg/l.*

2. The lanthanides concentration in the drainage solutions of the weathering profile after granitoids decreases from 1 mg/l to 1 µg/l as a result of interaction with the authigenic component of the weathering crust. The magnitude of the cerium anomaly in the drainage solutions depends on drainage intensity in the weathering profile.

3. The region of existence of drainage solutions with a predominance of K over Na, during the weathering of acidic rocks, is limited by the weathering profile.

Structure and scope of work

The work contains 6 chapters, an introduction and conclusion, in which the defendable propositions are asserted, 53 figures, and 34 tables. The list of references includes 101 titles.

In the introduction the relevance of the work is affirmed, the goals and objectives of the research and the defendable propositions are formulated. Chapter 1 provides information on the structure and composition of the Early Precambrian weathering crust in Karelia. Chapter 2 contains information about the geological structure of the Eastern part of the Fennoscandian Shield and the immediate study area. Chapter 3 contains information on the rocks chemical composition in the Paleoproterozoic weathering crusts by granitoids in Karelia. Chapter 4 describes the material and methods of experimental work. Chapter 5 is devoted to the reconstruction of mineral composition of the clay zone of the Paleoproterozoic weathering crust by granitoids (Karelia). Chapter 6 provides the justifications of the protected provisions, as well as geochemical features of the composition of drainage solutions and reconstruction of the conditions for the formation of Paleoproterozoic weathering crusts by granitoids. The main results briefly summarizes the study's main points.

Approbation

The research results were presented at some conferences: young geologists K.O. Krats Memorial conferences 2006-2015, conference "Structure, matter, history of the lithosphere of the Timan-North Ural segment", Syktyvkar, 2005, international scientific conference "New directions of Investigations in the Earth Sciences", Baku, 2007; international scientific conference "Clay and clay minerals", Budapest, 2010; international scientific conference "4th international student geological conference", Brno, 2013.

The study results have been published in 20 articles, including 5 papers in peer-reviewed journals of the HAC list.

Acknowledgments

The autor expresseshis gratitude to his supervisor, Doctor of Geological and Mineralogical Scinces S.B. Felitsyn and colleagues in the study of weathering processes V.A. Matrenichev and N.A. Alfimovova for assistance in preparing the dissertation. Comprehensive support at all stages was provided to the author by A.B. Vrevsky.

The author expresses his gratitude to S.G. Skublov, V.N. Podkovyrov, D.V. Dolivo-Dobrovolsky, A.V. Berezin, V.M. Savatenkov, for a discussion of the research results, T.F. Singer, V.V. Travin and N.V. Matrenichev for joint field work.

The author is sincerely grateful to O.L. Galankina, T.L. Turchenko, Z.B. Smirnova, V.F. Sapega, employees of the Center for Isotope Research of VSEGEI and the Mineralogical Laboratory of the IGGD RAS for the preparation and conduct of analytical studies. The author is especially grateful to A.V. Matrenichev, A.E. Melnik, N.M. Korolev.

This work was supported by the research project of the Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS FMUW-2022-0004.

Chapter 1. Structure, composition, geochemical features of Precambrian weathering crusts in Karelia

The weathering crust is the only geological object formed at the boundary of the lithosphere, hydrosphere and atmosphere, holding a record of these spheres evolution. Therefore, the study of residual weathering crusts can provide important data for understanding features of exogenous processes at the early stages of the Earth's history. "Hypergenesis" embraces processes of chemical and physical transformation of minerals and rocks in the upper parts of the earth's crust and on its surface under the influence of the atmosphere, hydrosphere and living organisms at the Earth's surficial temperatures. Residual or unbiased weathering products remaining at the site of decomposition of parental rocks ("bedrocks") represent one of the important genetic types of continental formations and are called eluvium (eluvial deposits). A weathering crust zone is understood as a part of the crust that has a certain mineral composition, physical properties, and structural and textural features. Depending on an initial rocks composition, these zones comprise various mineral associations. A complex of zones is called a weathering crust profile. The clayey type of weathering crust is the one with end hypergenesis products of various clay rocks, consisting mainly of layered aluminosilicates of the hydromica, montmorillonite, and kaolinite groups.

Hypergene (drainage) solutions are the solutions formed by interaction of rocks with natural waters, involved in the destruction and formation of minerals. The matter formed during hypergenesis can partially remain in place (eluvium), partially be deposited along migration routes (this is how alluvium, deluvium, colluvium, etc. are formed) and reach the final drainage basins - lakes, seas and oceans. The drainage solution leaving the weathering profile is referred to as continental runoff.

1.1. Features of the Precambrian weathering crust of the Fennoscandian Shield

In the Karelian region of the Fennoscandian Shield, a large number of metamorphosed hypergene formations have been described, including more than 30 outcrops of Prejatulian (Epi-Archaean) and Jatulian (Proterozoic) weathering crusts after granitoid rocks. Study of these objects allow to distinguish certain characteristic features of the Precambrian weathering profiles structure. (Greiser, 1985).

Extensive empirical data on paleosols and weathering crusts testify, on the one hand, to the fundamental similarity and uniform style of formation of hypergene objects from the Early Precambrian to the present, but, on the other hand, reflects the specifics of older hypergene formations. E.g., there is undoubted fact that in both the ancient and the modern weathering crusts cations of primary rocks were redistributed with removal of the most mobile of them. An input is always relative: individual components accumulate due to their immobile behavior. The most significant differences are the oldest weathering profiles thickness, limited to few meters and accumulation of K_2O in the most weathered sections of the profile (*Mikhailov, 1986*), while the Phanerozoic counterparts are rather thick (hundreds of meters) and lack any alkaline and alkaline earth elements being sharply enriched with alumina. At the moment, there is no consensus on reasons of this specific chemical composition of the Early Precambrian weathering crusts. A number of researchers, following opinion of B. M. Mikhailov (*Mikhailov, 1986*), believe that K_2O -enrichment of the most weathered horizons of thin weathering crusts is the primary feature of the Early Precambrian hypergenesis, due to unique characteristics of the weathering environment. The second point of view, most clearly expressed by V. K. Golovenok (*Golovenok, 1975*), is that weathering profiles lack any alkali-depleted zone and composed mainly of aluminum oxides because of incomplete preservation of the Early Precambrian weathering crusts. At the same time, there is an opinion that objects attributed to weathering crusts could have formed not on the surface, but at some depth, under an influence of metasomatic solutions and, thus, represent zones of acid leaching. The rocks subjected to metasomatic processing and acid leaching have typically a zonal structure of the profile with a unidirectional change of rocks chemical composition, namely, with the removal of most of the rock-forming oxides and addition of potassium.

Formation of 2.8 to 2.1 Ga old weathering crusts after the granitoid rocks of the Baltic Shield and other regions occurred under an influence of drainage solutions with pH of 4 - 6 (*Alfimova et al., 2006*). The main agents of weathering in the early stages of the Earth's evolution are considered to be H_2O and CO_2 (*Greiser, 1985*).

1.2. Typical section of the Precambrian weathering crust of Karelia developed after granitoids

A number of similar features are noted in structure of the weathering profiles developed over a felsic substrate, regardless of their age or climatic conditions prevailing on the territory of

Karelia at the time of their formation. In the most complete weathering profiles of the Early Precambrian rocks of Karelia, the following zones are observed: the zone of physical disintegration of the substrate, the zone of eluvial breccia, and the clay zone (Fig. 1). These zones are connected by gradual transitions, reflecting various stages of a single hypergene process. The zones identified by their geological and petrographic features can be spatially combined or separated. The identified zones' position relative to each other was probably determined by features of the geomorphological allocation of each particular hypergene object (territory altitude a.s.l., the paleo-landscape dissection, degree of the object watering, and position of "groundwater level") at a time of its formation.

In the zone of rocks physical disintegration, the parental substrate is cleft into sharp-angled fragments of various sizes, cemented with matrix compositionally similar to the substrate, but much finer-grained. As such, there is no change in the mineral and chemical composition of rocks in this zone.

In the eluvial breccia, non-rounded rock fragments and minerals compose >50% vol. of the zone. The size of these fragments varies, from the first mm to 50-100 cm. The eluvial breccia groundmass is composed of a fine-grained sandy matter formed during the substrate destruction. Compositionally the eluvial breccia's groundmass is typically enriched with quartz and micas. Main newly formed minerals of this zone are carbonates. In this zone carbonate cements together debris of the substrate rocks and individual minerals and forms euhedral crystals. Geochemical study of this zone revealed a characteristic increase of calcium (*Salminen et al., 2013, Soomer et al., 2019*), often magnesium and manganese contents, while the remaining rock-forming components are removed.

The quartz-sericite zone is the most altered portion of the weathering profile, comparing to the substrate (parental rocks). This zone can both form a separate horizon in the weathering profile, or be preserved as separate lenticular bodies in the upper zones of a hypergene profile. At present, the rocks of this zone comprise mainly fine-grained muscovite, biotite and resorbed quartz grains, with a minor amount of parental rock debris. Plagioclase, common in the substrate rocks and the aforementioned zones of the hypergene profile, is almost absent in this zone - only pseudomorphs of a fine-grained micaceous aggregate over feldspar crystals are observed. The rocks of this zone demonstrate an elevated content of potassium and rubidium while other components are depleted. The potassium and rubidium in this zone are accumulated in authigenic clay minerals of illite and smectite groups (*Klimova et al., 2005; Klimova, 2010*). During metamorphism, the clay minerals were transformed into muscovite and biotite. Removal of sodium and calcium was caused by decomposition of plagioclase. Plagioclase decomposition dominant in the zone of hypergene

alterations of rocks, practically did not affect potassium feldspar, contributing to accumulation of K_2O in a weathering crust. Thus, the quartz-sericite zone is interpreted as a clayey zone of the weathering crust (Klimova *et al.*, 2005).

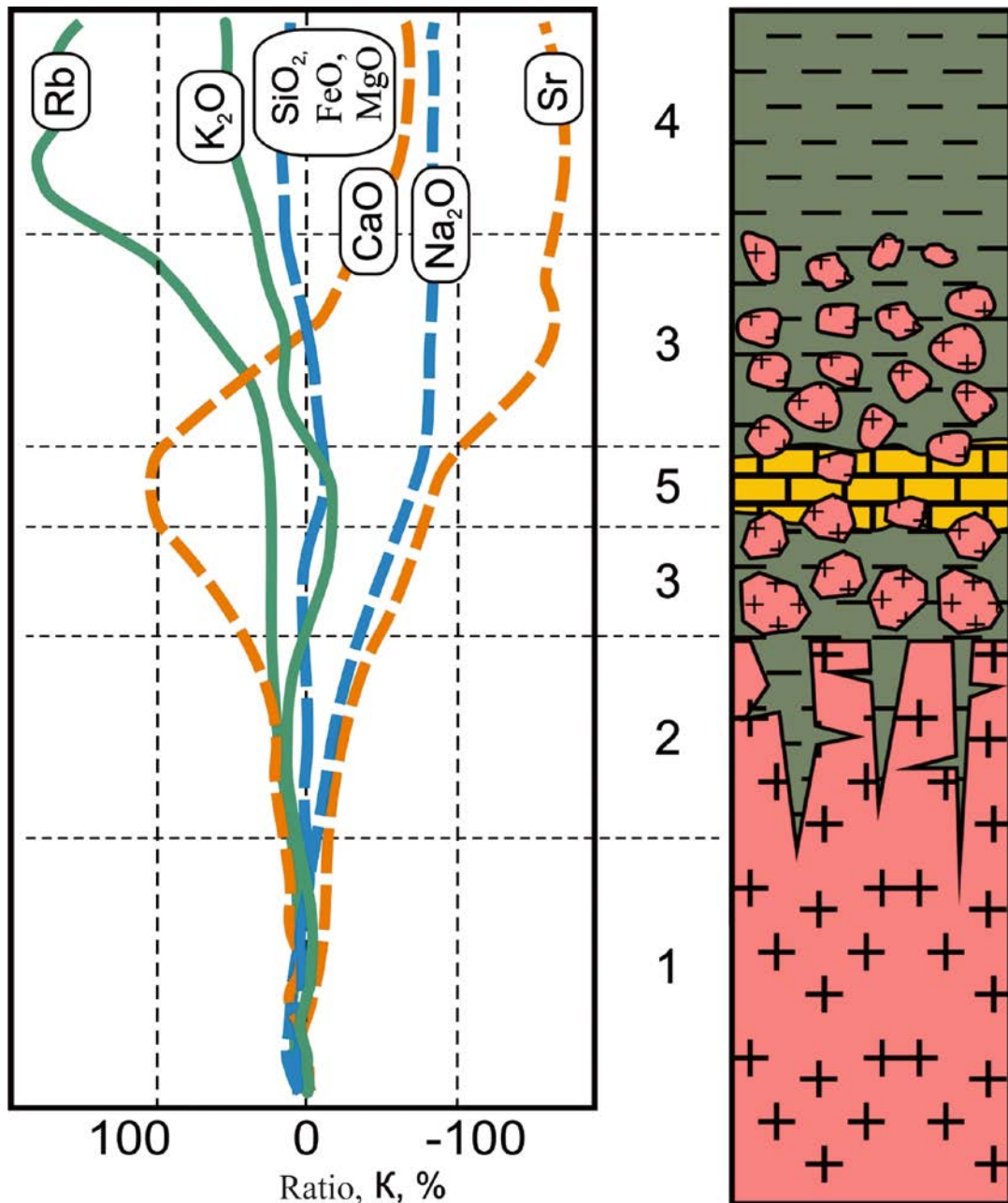


Fig.1. Typical section of the Early Precambrian weathering crust of Karelia, developed along granitoids, and the corresponding changes in the chemical composition along the section. (Alfimova, 2010).

Zones: 1- substrate; 2 - zone of initial physical disintegration of substrate rocks; 3 - zone of eluvial breccia; 4 - clay zone; 5 - areas of development of authigenic carbonate minerals. $K = [(Kel.s. - Kel.sub.) / Kel.sub.] * 100$, where Kel.s. - concentration of elements in a weathered sample, Kel.sub. - the concentration of the element in the substrate.

Chapter 2. Geology of the area of work

2.1 Geology of the eastern Fennoscandian Shield

The Fennoscandian Shield is the largest exposure of the Precambrian basement of the East European Platform. The modern tectonic structure of the Earth's crust in the eastern part of the Fennoscandian shield is determined by the existence of a system of geoblocks or tectonic regions: each of them has its own internal structure and history of geological development.

Three geoblocks are distinguished in the Fennoscandian shield: the Norwegian, Svecofennian and Karelia-Kola. The boundary of the Karelia-Kola and Svecofennian geoblocks goes along the Raahe-Ladoga zone, while the divide between the Karelia-Kola and Norwegian geoblocks follows the mylonite zone (zone of Swedish lakes) (*The early precambrian, 2005*). The Karelia-Kola geoblock occupies the eastern part of the Fennoscandian shield (Figure 2). It is further subdivided into the Kola (northern), Belomorian (middle) and Karelian (southern) megablocks. The boundaries of them are drawn along deep, steeply plunging faults.

Kola megablock. Archaean, Proterozoic and Paleozoic rocks occur within the Kola block. According to modern concepts, it comprises terranes of various age and nature, assembled in a series of collision events. The region is abundant with non-stratified formations (granulites, tonalite gneisses, migmatite, etc.).

Belomorian mobile belt. Here the Earth's crust is thinner than in neighboring blocks (30-32 km) due to a reduced "granite layer". The belt, having a finely-layered structure, is composed of repeatedly metamorphosed rocks under conditions of amphibolite to granulite facies - gneisses, amphibolites, and migmatites. The gneiss protoliths age does not exceed 3 Ga. According to modern concepts, the Belomorian belt corresponds to island-arc complexes formed at the edge of the Karelian plate (*The early precambrian, 2005*).

Karelian megablock. The Karelian granite-greenstone region (KGGR) of the Baltic Shield has the most complete section of Precambrian rocks. Within the KGGR some large granite-gneiss areas and greenstone belts are combined, the latter composing no more than 20% of the area. The granite-gneiss areas comprise heterogeneous complex of rocks of variable age and nature. The greenstone belts comprise volcanogenic-sedimentary rocks. Regional metamorphism in the greenstone belts occurred under conditions of greenschist to amphibolite facies of low and moderate pressures and had a zonal character.

Svecofennian mobile belt. The rocks belonging to the Svecofennian mobile belt bound the

Karelian block from the southwest. As a result of research by geologists of VSEGEI (*Schuldiner, 1995, 1996*) and IPGG RAS led by V. A. Glebovitsky a new subdivision scheme for this structural

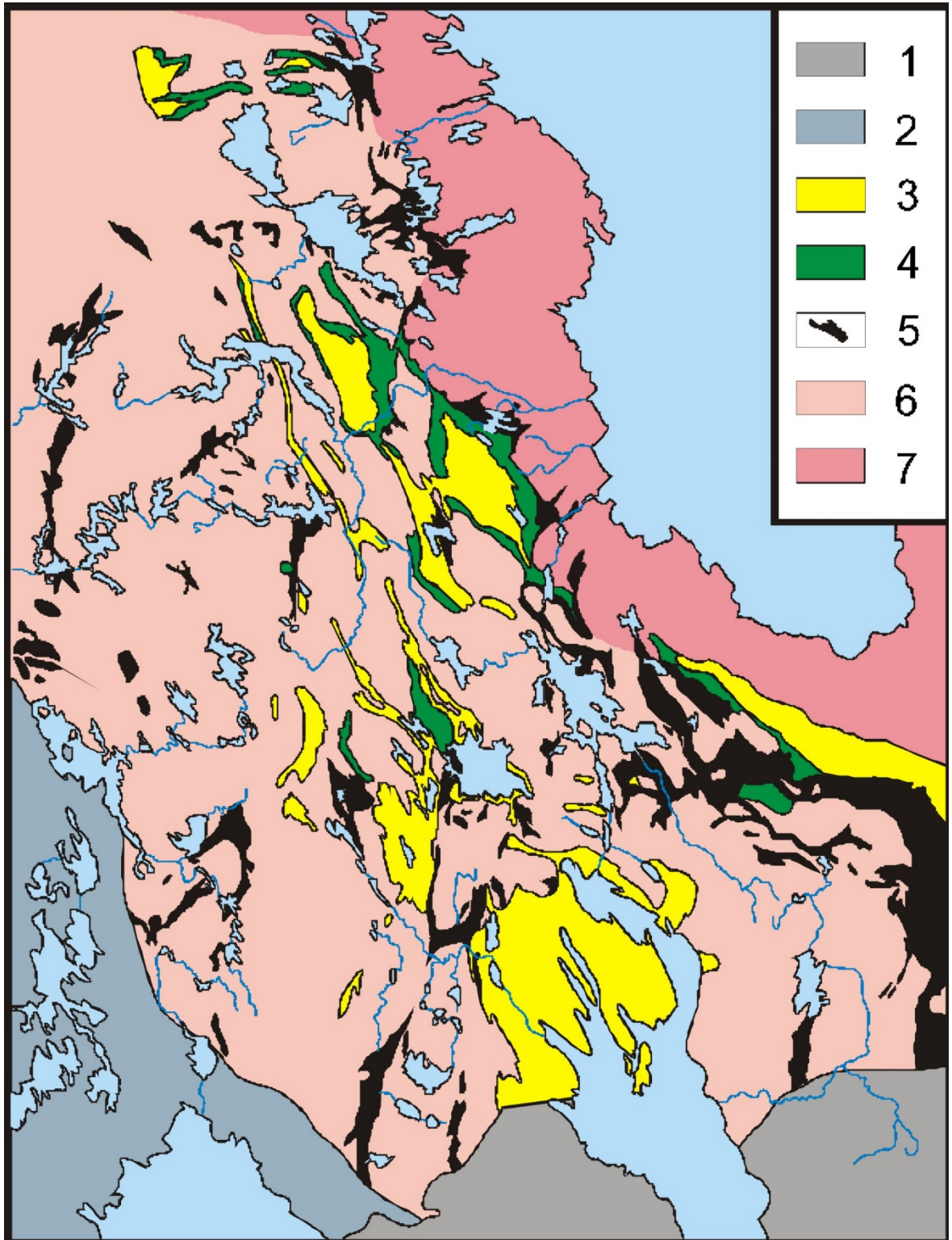


Figure 2. Diagram of the geological structure of the Karelian granite-greenstone region (Yu.V. Miller, 1988). Symbols: 1 - Paleozoic platform cover; 2 - svekofennsky belt; 3 - deposits of the Yatuli tier; 4 - deposits of the Sumian-Sariolian tier, 5 - Lopy: greenstone belts, 6 - Karelian granite-greenstone region, 7 - Belomorsky belt.

zone has been proposed: it is coordinated with schemes of Finnish geologists in the adjacent territory of Finland. According to this scheme, the territory of the Northern Ladoga area is divided into two large tectonic blocks: Northern and Southern.

The northern block is a marginal part of the Karelian Craton; it is composed of the Archaean basement rocks, overlain by the Lower Proterozoic volcanogenic-sedimentary cover. The southern block, being a constituent of the Svecofennian belt, has undergone a distinctive high-grade metamorphism, corresponding mainly to granulite facies. The northern block is called the Ladoga-Bothnian (Sveco-Karelian) zone and is separated from the southern one along the Raahe-Ladoga suture (*The early precambrian, 2005*).

The Ladoga-Bothnian zone, in turn, is not homogeneous, but is subdivided into a number of structural zones that differ from each other in composition of sedimentary and volcanogenic-sedimentary strata, as well as by deformation style.

The main subdivisions here are the epicratonic area, where the Proterozoic rocks overlap the immediate southern margin of the Karelian Epi-Archaean massif, and the Sortavala-Pitkyaranta zone of uplifts of the Archaean basement (zone of dome structures) (*The migmatization ..., 1985*).

The Paleoproterozoic (aka Lower Karelian) sediments of the Ladoga-Bothnian zone form a series of outcrops in the Koli-Vyartsilya strip, comprising deposits of intraplate basins. This section is subdivided into three parts, designated in modern schemes to the Lower Jatulian, the Upper Jatulian, and the Ludikovian. The lower Jatulian deposits are dominated by quartzite and quartzose sandstones, underlain by conglomerates and gravelstones: the latter two rest onto the Archaean basement. The Upper Jatulian deposits are variegated dolomites and limestones with a subordinate amount of sandstones and shales. The Ludikovian (Soanlakhta Formation) consists mainly of biotite-quartz schists and phyllites, often sulfide- and carbon-bearing, as well as carbonate rocks and quartzites. These platform sediments contain tholeiite flows, sills and dikes.

In the southerly Sotkuma-Sortavala zone, the Jatulian deposits are almost completely eroded. The section's lower parts, attributed to Ludikovian, are combined into the Sortavala Group, correlable to the marine Jatulian (*The early precambrian, 2005*). It is composed mainly of amphibolites formed after tholeiites; upwards the metavolcanics pass to volcano-sedimentary units (*Svetov, Sviridenko, 1992*). The Kalevian siliciclastic deposits (mainly turbidites of the Ladoga Group), are widespread in this zone.

Most of the Svecofennian province, southwesterly of the Raahe-Ladoga zone, does not contain Archaean blocks. The province's major part has experienced high-grade metamorphism, reaching granulite facies, which complicates the stratigraphic subdivision of the rocks here, making it until recently extremely uncertain. The bulk of the deposits occurring here are counterparts to the

siliciclastics of the Ladoga Group. At the same time, a fairly wide occurrence of volcanic strata is common: they have been studied in particular in Central Finland, in the Kiuruvesi region, the Tampere zone, in southern Finland and Sweden, and the Orijärvi zone. All of them have been interpreted as remnants of island arcs. Now the Svecofennian sedimentation basins are identified as front-arc and back-arc (*The early precambrian, 2005*).

2.2. Geological characteristics of the study area.

Yanisjärvi structure

The study area is located at the southwestern framing of the Karelian epi-Archaean Craton within the Yanisjärvi structure. The Yanisjärvi synclinorium is a broad structure with a distinct asymmetry (Figure 3). Its section begins directly from the Archaean metamorphosed rocks.

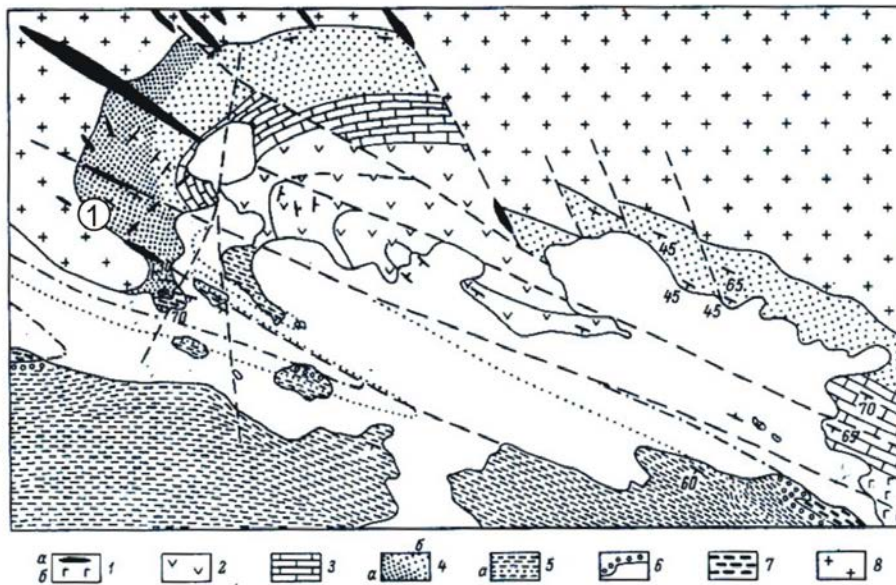


Figure 3. The scheme of the geological structure of the area of lake M. Janisjärvi (Heiskanen, 1980). Symbols: 1 - gabbro-diabases (a - dikes, b - fractured intrusion), 2 - effusive diabases, shales and sills of gabbro-diabases, 3 - shale-carbonate rocks, 4 - quartzites and sandstones (a - dark gray, b - light), 5 - biotite-quartz rhythmically layered shales with layers of quartzite (a), 6 - polymictic conglomerates, 7 - carbonate-shale rocks, 8 - granitoids.

The rocks of the Karelian massif are represented by various granitoids. At the boundary between the basement rocks and the Proterozoic (Karelian) formations, numerous zones of granitoid's weathering occur. The initial rock transformations resulted in formation of the eluvial breccias that

pass upwards into coarse-boulder conglomerates with randomly located boulders and pebbles of various granitoid rocks, similar to the basement one (*Kharitonov, 1966*). In some places, these conglomerates contain granitoid pebbles significantly affected by chemical weathering.

Higher up in the section, the Archaean basement rocks pass into the Proterozoic deposits of intraplate basins (*The early precambrian, 2005*).

The degree of metamorphism within the Ladoga-Bothnian zone increases from greenschist to amphibolite facies; at that, on the shores of Smaller Yanisjärvi Lake, the rocks typically have the lowest degree of metamorphic alteration (*The early precambrian, 2005*).

Detailed geological mapping of the direct contact between the Archaean rocks and overlying sediments on the northern shore of Smaller Yanisjärvi Lake allowed to study thoroughly the migmatized granite-gneisses (Figure 4) (*Klimova et al., 2015*).

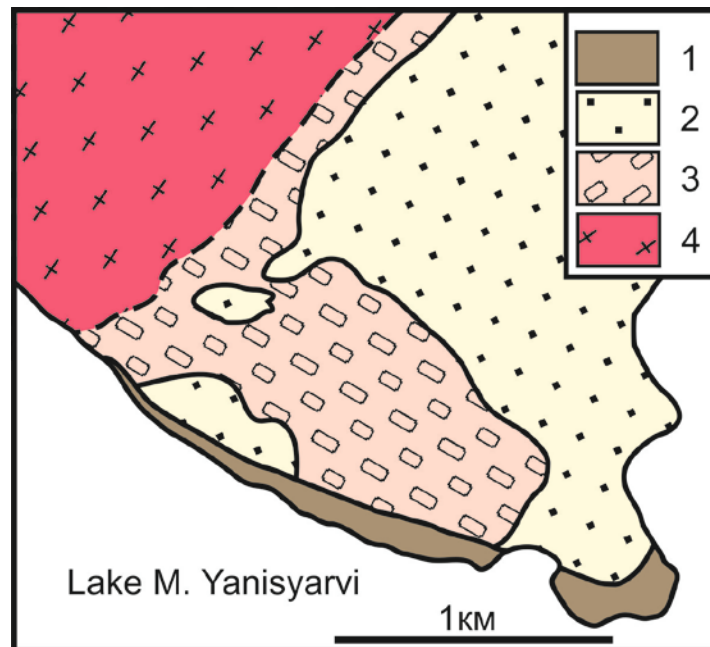


Figure 4. The scheme of the geological structure of the northern shore of Lake M. Yanisjärvi (p. Ladoga region). Compiled with the participation of V.A. Matrenichev, N.V. Matrenichev, A.V. Matrenichev, E.V. Klimova, N.A. Alfimova. Symbols. Yatuli: 1 - shale-carbonate rocks, 2 - sandstones with lenses of conglomerates and gravelites, quartzite-sandstones. Proterozoic: 3 - eluvial breccia. Archaea: 4 - granite-gneiss.

The migmatized granite-gneisses are medium-grained rock of quartz-muscovite-feldspar composition with a pronounced migmatite banding (Figure 5) of gray, grayish-pink colour. Within the detailed mapping area, orientation of the structural and textural elements of the granite-gneisses changes significantly, pointing to rocks' deformations that occurred before the formation of the hypergene profile.



Figure 5. Migmatite banding in granite-gneiss substrate.

Optical microscopy of the granite-gneisses revealed a moderate content of biotite below 10-12% vol., that of microcline varies 15-25%, acidic plagioclase (An_{17-25}) from 30 to 40% vol. Both microcline and plagioclase form up to 2 mm large often euhedral grains. Some plagioclase grains are polysynthetic twins. Quartz forms large (up to 3-5 mm), often turbid grains of irregular shape (c. 35% vol.) (Figure 6).

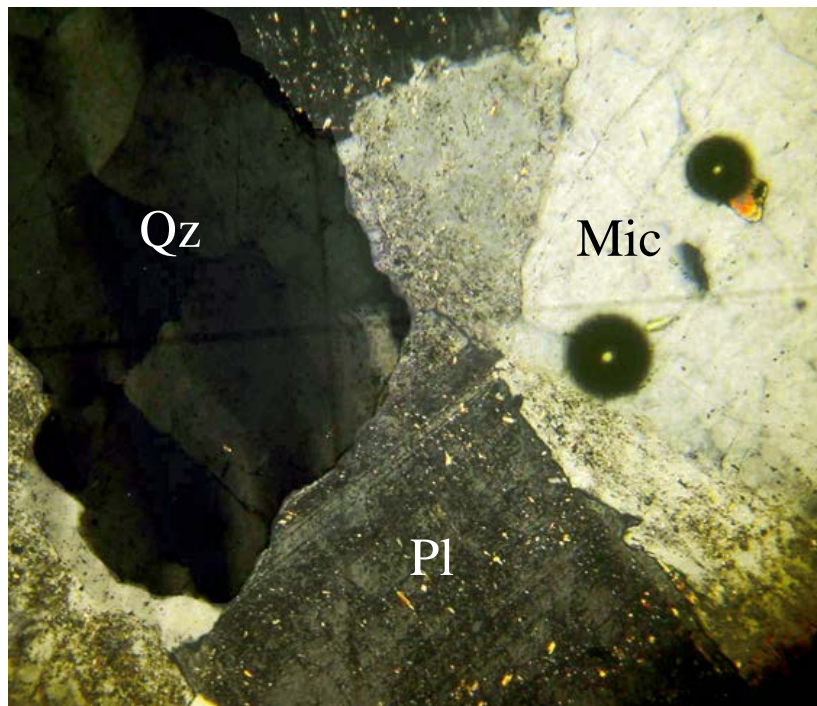


Figure 6. Granite-gneiss of the substrate. Micrograph of the slot, magnification 72, nicoli crossed.

The weathering profile rests upon the migmatized granite-gneisses. The outcrop length is c. 1 km, at thickness of 10-15 m. The transition from basement rocks to the weathering zone is gradual, without any sharp boundaries. The basement rocks lose their integrity (number of cracks filled with mica material increases) and gradually pass into eluvium (Figure 7). The zone of the rocks physical disintegration demonstrates smearing of the characteristic migmatite banding, the rocks are cleft into sharp-angled fragments of various size. Here the rocks' mineral composition and the minerals proportions practically do not change, except for large feldspar crystals disrupted by cracks formed during the weathering.

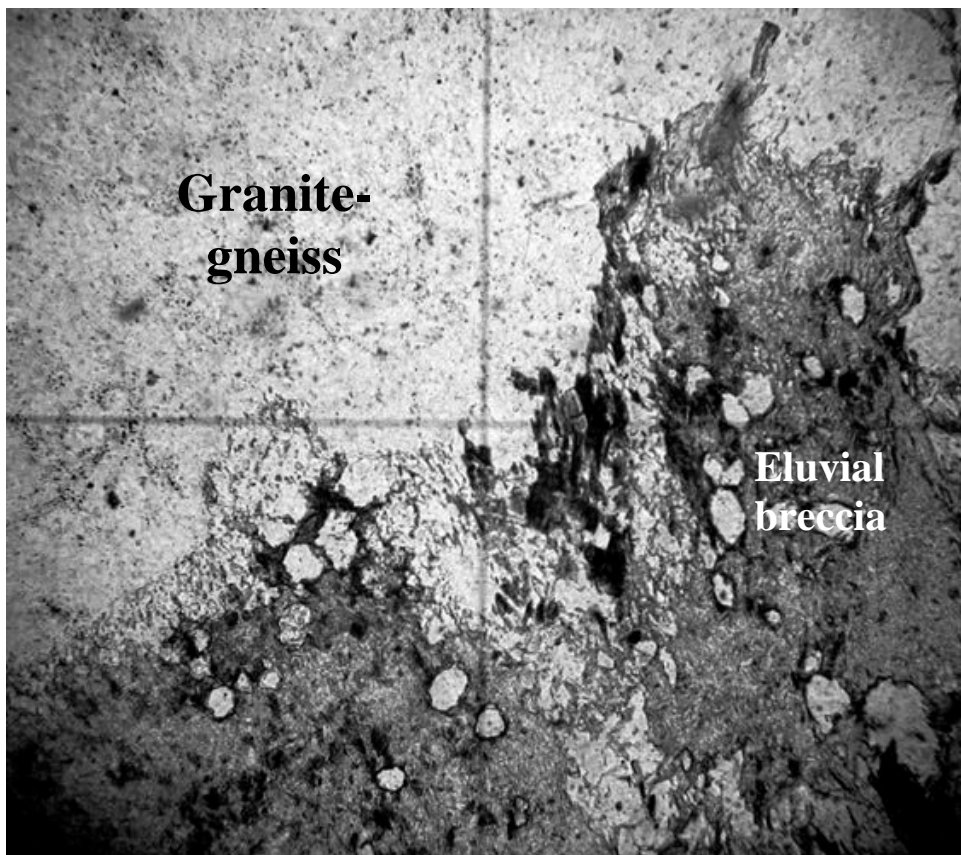


Figure 7. Eluvial breccia zone. Micrograph of the slot, magnification 28.

The eluvial formations may be divided into, several petrographic types: they do not necessarily form continuous horizons of consistent thickness, but occur in a form of separate bodies with gradual boundaries: coarse-boulder eluvial breccia, pebble eluvial breccia, sandy eluvium, and sandy eluvium with lenses of quartz-sericite rocks (*Klimova et al., 2015*).

The coarse-boulder eluvial breccia is composed of angular fragments of the substrate. The size of the fragments is more than 1 m. This variety is the most abundant. In some boulders, relics of migmatite banding can be recognized. Microscopically, the boulders differs from the basement rock by an intense sericitization of plagioclase. Zonally substituted plagioclase crystals are frequent,

with sericite developed in the outer rim, leaving core unaffected. Sericite also grows along cleavage cracks and can completely replace plagioclase, while microcline is practically unaffected by alterations. In addition, there are cracks up to 1 mm as wide, filled by a micro-grained quartz-sericite aggregate. The space between the boulders is filled with non-sorted substrate debris: this encompasses rounded grains of quartz and feldspars within a micro-grained quartz-sericite aggregate. Large boulders make up more than 70% of the rock volume.

Pebble-grade eluvial breccia is composed of slightly rounded, yet angular fragments of the parental substrate, 2-25 cm in size. (Figure. 8) The debris make up 40 - 70% vol. Plagioclase in the debris is strongly sericitized. The breccia groundmass is similar to that of the coarse boulder eluvial breccia, but differs by addition of chlorite and biotite. Chlorite often forms rims around rounded plagioclase grains. Small symplectite intergrowths of biotite and quartz are widespread in the groundmass, emphasizing its psammitic texture.

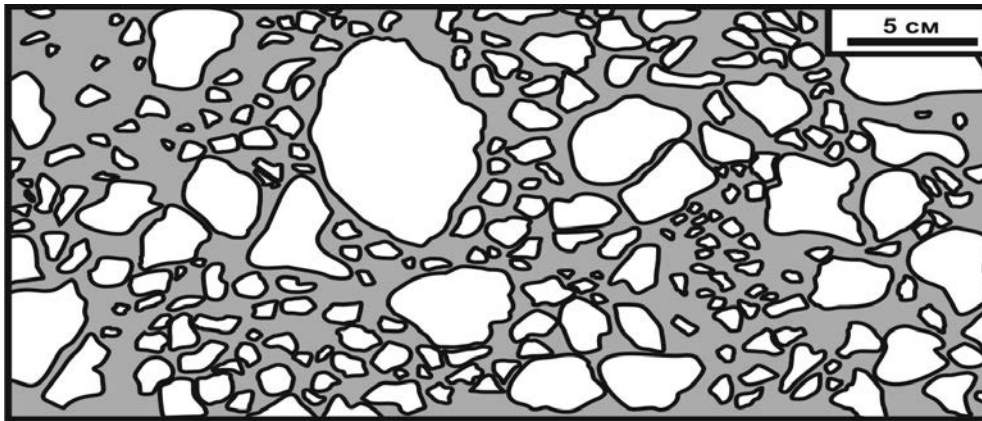


Figure 8. Small-scale eluvial breccia. White – fragments of gneiss substrate, gray - cement of eluvial breccia. Drawing from a photo.

The sandy eluvium is composed of poorly rounded angular grains of quartz and feldspars, of 0.5 - 10 mm size, which are cemented by a fine-grained quartz-chlorite-sericite aggregate. When the sandy eluvium is weathered, grains of quartz and feldspar are kept on the surface, forming a characteristic “shagreen” surface. The sandy eluvium can contain up to 10% of rounded rock clasts, up to 5 cm in size. The main newly formed mineral of this zone is calcite, which cements rock fragments and minerals and forms its own crystals (Figure 9).

The sandy eluvium may contain lenticular banded patches of dominantly quartz-sericite aggregate, composed of 30-60% vol. of sericite with individual beds reaching 3-5 cm as thick. These beds are relics of clayey zone of the weathering crust. (Figure 10, 11).

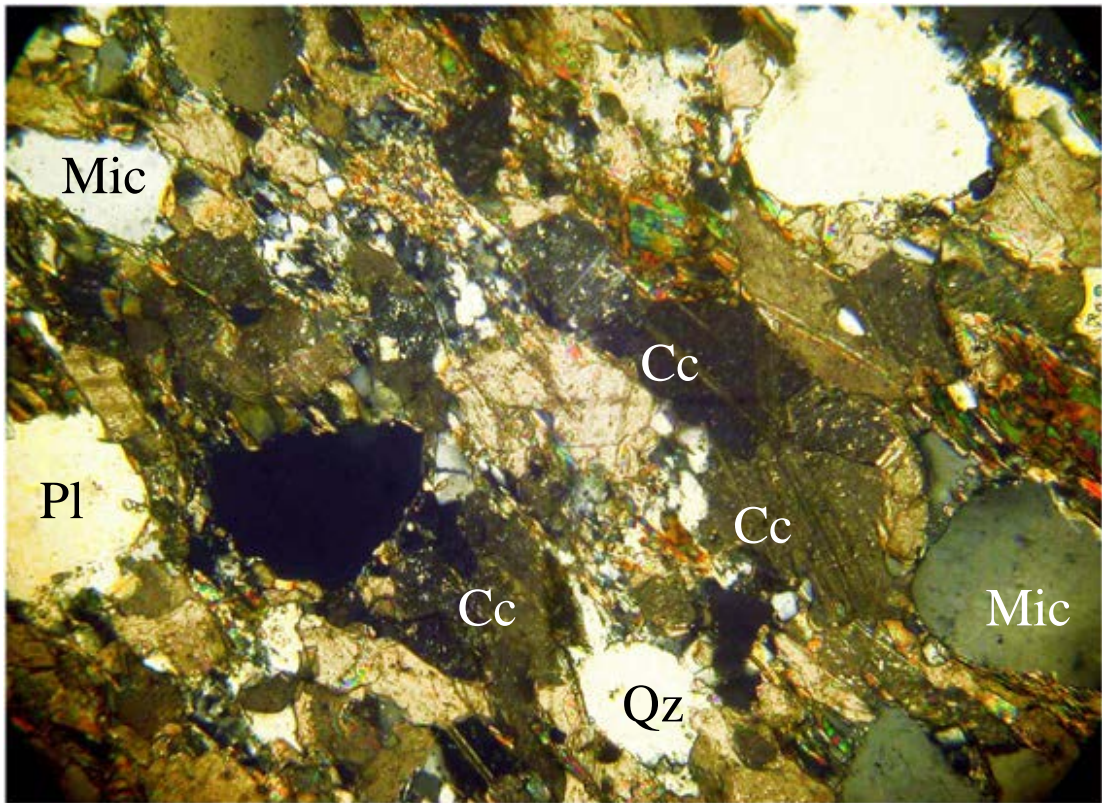


Figure 9. Carbonate cement in the zone of eluvial breccia. Micrograph of the slot, magnification 72, nicoli crossed.



Figure 10. Relics of the clay zone of the weathering crust.

Higher in the section, the hypogene formations are replaced by the Jatulian quartzite-sandstones with lenses of gravelite and conglomerate. The direct contact of the Archaean rocks and the overlying Jatulian sandstones is covered by Quaternary sediments. The Jatulian metasandstones vary in color - from grayish-greenish to pinkish (depending on amount of feldspars and lithic fragments).

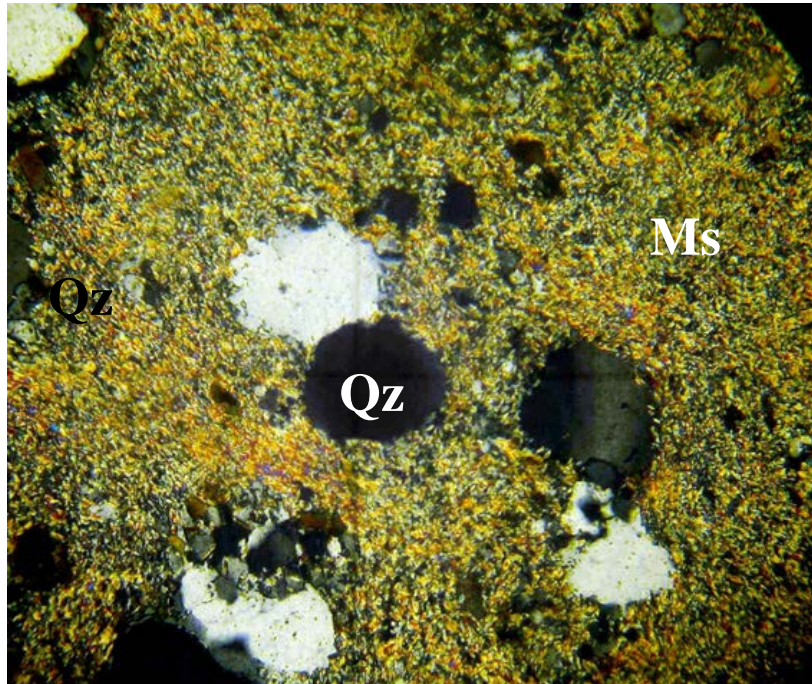


Figure 11. Clay zone of weathering crust. Micrograph of the slot, magnification 72, nicoli crossed.

2.3. Geological characteristics of the study area.

Lekhtha structure

The Lekhta synclinorium encompasses some Archaean and Proterozoic formations. Supracrystal formations of this synform stretch in the northwest direction. Those include formations of the Lopian, Sumian, Sariolian, and Jatulian ages. The Lekhta synclinorium encompasses, three large structural zones: the Tunguda-Vatulma (southwestern), Shuezera (central), and Pebozero (northeastern) (Figure 12).

Each of them composes a large block with its own structural features. The boundaries of the zones run along the main faults revealed by geophysical and geological data.

Tunguda-Vatulma zone This zone is divided by the Tunguda granitoid intrusion into two structural bands: the Vatulma, flanking the granitoids from the northeast, with rocks striking NW 310-315°, and the Tunguda, adjacent to the granite from the southwest, striking NW 340-350°. The zone width reaches 15 km. The zone demonstrates combination of relatively flat and open folds with relatively narrow, steep folds. The folds' axes strike north – northwestwards. This zone comprises a variety of section types, complicating stratigraphic subdivision and correlation of the deposits. A characteristic feature of the zone is its fine blocky structure and occurrence of thrusts,

obscuring its folded structure. As a rule, the sections of adjacent blocks differ from one another. (Negrutsa, 1979).

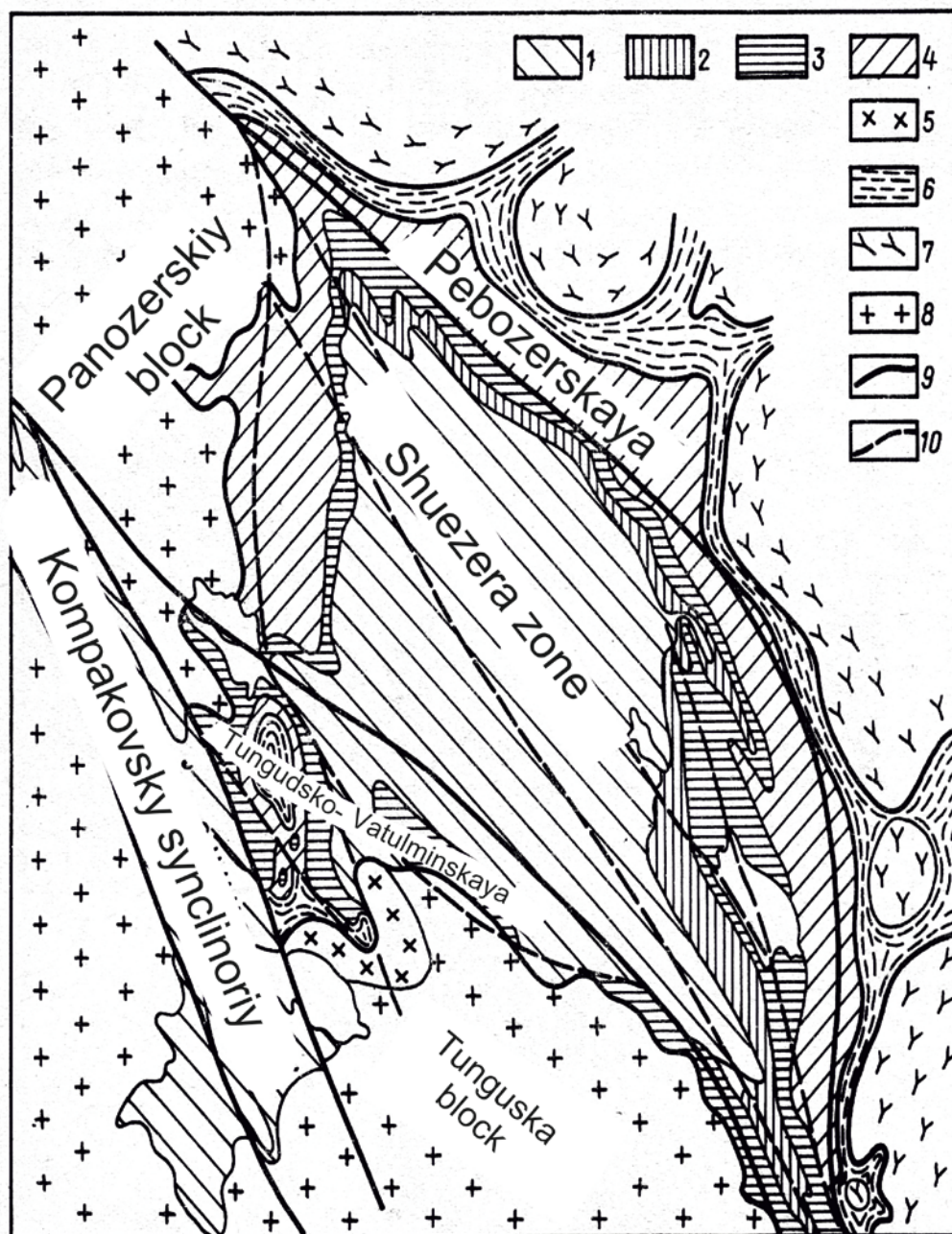


Figure 12. The scheme of tectonic zonation of the Lekhtinsky synclinorium (T.F. Negrutsa, 1979). Symbols: 1-5 – Karelian structural floor (series: 1 – Verkhneyatuli, 2 – Nizhneyatuli, 3 – Sarioliyskaya, 4 – Sumiyskaya (Tungusko-nadvoitskaya) 5 – pre-sumian granitoids)); 6 – Lopiysky structural floor (Pebozerskaya and tikshozerskaya series); 7 – Belomorsky structural floor; 8 – undifferentiated pre-Karelian granitoids, 9 - considementational faults bounding structural zones; 10 - post-Karelian faults.

Shuezera Zone This zone occupies the major area of the entire structure (its width is more than 30 km). In the southwest it is bounded by the Voingozero-Kevyatozero-Mashozero system of lakes, and from the northeast by the Lezhevo and Maslozero lakes. The zone comprises a core of synclitorium, the axes of which rise abruptly to the northwest and southeast, while the limbs form narrow and strongly compressed centriclinal closures. The rocks strike steadily northwestwards. The dip angles are steep, more than 45°. A typical feature of the deposits in this zone is an invariability of the strata along the strike. The central part of the area is composed mainly of metavolcanics. In northwest and southeast it is bounded by siliciclastic and volcanogenic formations, composing in the modern erosional section strips of various widths, sinuous in plan.

Pebozero zone in which the study area is located occurs northeasterly of the strip of lakes Lezhevo-Maslozero. The rocks in this zone are folded into narrow, steeply plunging, upright and often overturned isoclinal folds. The rocks of this zone are intensely sheared and often mylonitized.

A characteristic feature of the rocks of the Lekhta structure is a directional increase of the metamorphic degree of the Proterozoic rocks from the southwest (from the side of the Karelian megablock) to the northeast, towards the Belomorian megablock. Within the Tunguda-Vatulma and Shuezera zones, the Proterozoic rocks are ubiquitously metamorphosed in the greenschist facies. In the Pebozero zone, the same strata are altered under conditions of epidote-amphibolite and amphibolite facies. The metamorphic zones are elongated to the northwest and their boundaries cross obliquely the boundaries of the structural zones. Along with the lateral metamorphic zoning, a vertical change in the metamorphic degree is also observed: the formations of the upper structural level were metamorphosed once, while the rocks of the middle level were metamorphosed twice (*Negrutsa, 1979*).

The study area is located in the Tunguda-Vatulma block of the Lekhta structure on the southern shore of Lake Vatulma.

Within the Vatulma strip, only one structural-formational complex is recognized - the Karelian one: it rests upon the granitoid basement. The Karelian complex includes Sumian rhyodacite with comagmatic subvolcanics, composed of granite-porphyrries (2448 ±15 - 2442.8 ±4.8 Ma) (*Levchenkov et al., 1994.*), the Sariolian volcanic-sedimentary series, and the lower and upper Jatulian series.

The detailed section begins with the subvolcanic comagmates of the rhyodacite – the granite porphyries (Figure 13) (*Klimova, Alfimova, 2006*). The granite-porphyry is medium- to coarse-grained, grayish-pink rock. The granite-porphyry is composed of microcline (5-10%), plagioclase (10-20%), rounded phenocrysts of opal-like quartz (30-35%), as well as carbonate (10-15%). Micas occur in the form of muscovite laths (10%) and biotite with jagged edges (7%).

Up in the section the granite-porphyrates are covered by metasandstones through a weathering crust, c. 6 m as thick. The transition from porphyry granite to the weathering crust is gradual. An initial degree of the rock alteration is expressed by appearance of differently oriented cracks, cleaving the rock to blocks. The cracks are filled with fine-grained detrital matter, compositionally similar to the parental granite-porphyry. Gradually, up the section, the number of cracks filled with sandy material increases.

Higher up in the section, the rock loses its integrity and gradually passes into eluvial breccia of the angular granite-porphyry debris cemented by the fine-grained matrix. Textural and structural features of the granite-porphyry fragments in the weathering crust are similar to those noted in the non-weathered rock. The fragments size ranges from 20 cm down to several millimeters (with all intermediate sizes of debris). The eluvial breccia's apparent thickness c. 2 m. Comparing to the granite-porphyry the weathering profile is richer with quartz (c. up to 40%) and calcite (up to 20-30% vol). Microcline makes up 10-15% of the rock volume, but can reach up to 20%. In the transition zone from the porphyry granite to the eluvial breccia, amount of plagioclase and proportion of muscovite and sericite replacing plagioclase, noticeably decrease. Moreover, upwards in the weathering profile, amount of biotite and chlorite in the rock decreases and, in turn, proportion of matrix (chiefly calcite and muscovite) increases. In the upper part of the eluvial breccia, the matrix is composed of sandy material: this fine-grained rock consists of quartz, mica, and feldspar (non-rounded plagioclase grains) with a minor, microcline. In the upper part of the zone the rock debris amount decreases, and their boundaries to the matrix became gradual. Higher in the section, the meta-hypergene formations are replaced by a horizon of metasandstone.

The metasandstone is greenish-gray fine-grained rock, consisting mainly of quartz, feldspar and mica. The rock strikes 230°, dipping northeast at 40°. The apparent thickness of the sandstone is c. 13-15 m.

The metasandstone bears a bed of pink carbonate-bearing metasandstone 3-5 m as thick. The rock is medium-grained and strongly weathered, demonstrating a "pitted" cavernous surface, formed by leaching of the carbonate. The bed strikes 270°, plunging northwards at 10°.

The section is topped with light-gray chlorite-biotite-muscovite schist bed 4-5 m as thick. The rock contains lenses of quartz-mica and carbonate composition, whose strike does not always coincide with the schistosity. The lenses are only 1-2 cm as thick. The foliation strikes 280°, dipping 15° northwards. The rock's texture is fine-grained.

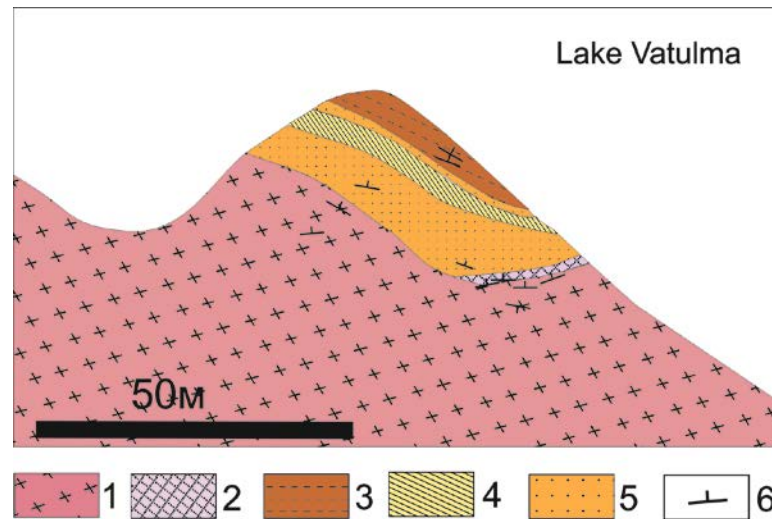


Fig. 13. The scheme of the geological structure of the detailed site (Lake Vatulma, Lekhtinskaya structure). Compiled with the participation of E.V. Klimova, V.A. Matrenichev, N.V. Matrenichev, N.A. Alfimova.

Symbols: 1 - granite-porphiry; 2 – weathering crust; 3 - quartz metapesanics; 4 - carbonate-containing metapesanics; 5 - mica shales; 6 - elements of rock occurrence.

Chapter 3. Features of chemical composition of the Paleoproterozoic weathering crust in Karelia

3.1. Features of chemical composition of the Pre-Jatulian weathering profile Yanisjärvi structure

To understand the geochemistry of the weathering crust formation, distribution of major rock-forming, trace and rare-earth elements in the profile (from the unaltered granite-gneisses to mature weathering crust) were analyzed. Two zones of chemical change (Table 3.1.), distinguished in the profile, are petrographically comparable to: the first – to the zone of eluvial breccia, and the second – to the clayey zone of the weathering crust presently represented by the zone of quartz-sericite composition (the most altered part of the profile during weathering). The first zone is richer with CaO, MgO and MnO, while all other components (including Sr) are expelled. In the second, the quartz-sericite zone, both major and minor components are divided into three groups.

- 1) Na₂O, CaO, MgO and Sr - are depleted in hypergene formations;
- 2) SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, FeO, Y, Zr – behave relatively inert;
- 3) K₂O and Rb – enriched in weathering crust.

Petrographic study of the rocks indicates that the eluvial breccia zone, where calcium, magnesium and manganese accumulate, is also enriched with carbonates, which are the main newly formed minerals in this zone. Carbonates observed in the rocks of this zone cement fragments of rocks and minerals, but also form their own euhedral crystals, mainly located in the eluvial breccia matrix. Inconsistent behavior of calcium and strontium in this zone probably relates to the carbonates' composition: they are most likely not pure calcite, but by calcite with an admixture of magnesium or dolomite.

The quartz-sericite zone contains virtually no carbonate minerals, while plagioclase grains in the parental rock are completely replaced by a fine-grained mica aggregate. Increase of potassium and rubidium concentrations along with loss of sodium and calcium is probably controlled by fixation of potassium in the authigenic minerals formed during weathering. In the course of hypergenesis plagioclase is dominantly decomposed, while potassium feldspar persists: this also contributes to potassium accumulation in the weathering crust.

In the detailed section the most weathered horizon of the weathering profile demonstrates La/Yb lower than in the unaffected substrate rocks (Table 3.3). This effect was caused by prevailing removal of light lanthanides relatively to heavy ones during weathering. (*Felitsyn et al., 2011*).

3.2. Features of the chemical composition of the pre-Sariolian weathering profile Lekhtha structure

The results of geochemical studies allow to divide the weathering crust into two zones related to different stages of chemical weathering and having different distribution of major and trace elements (Table 3.2). The first zone, least altered by chemical weathering, demonstrates removal of calcium and iron with accumulation of potassium. Behavior of elements in the second zone of intense chemical weathering permits their grouping as: 1) Al_2O_3 , K_2O , Rb - prone to decrease in the main part of the profile, but rise in the of quartz-sericite lenses located in the profile's upper parts; 2) Na_2O , FeO^* - depleted along the weathering profile; 3) MgO and P_2O_5 accumulate in the weathering crust, though insignificantly; 4) CaO , CO_2 , MnO , Zr, Cr, V, Sr and TiO_2 , are enriched in the weathered horizon comparing to the substrate, at that CaO , CO_2 , MnO , and MgO are accumulated in the major portion of the weathering profile consensually and regularly, but drastically decline in the quartz-sericite lenses. Thus, the carbonates contained in the rock are probably not pure calcite, but magnesian calcite, or even dolomite.

During the profile formation, rare-earth elements accumulate: this especially noticeable for light and heavy lanthanides, while the medium rare-earth elements accumulate to a lesser extent (Table 3.3).

Chapter 4. Material and experimental technique

Methodologically there are three main research stages: 1) field research; 2) experimental research; 3) processing of the obtained data.

When planning the experimental procedure of the study, a conditionally sequential two-stage model of weathering crust formation has been accepted: it assumes interaction of atmospheric precipitate with the initial rock (substrate) and formation of a hypergene profile (Figure 14). The process of elements mobilization from the initial substrate during interaction with atmospheric precipitate was suggested as the first stage. This process is described in the results of experiments on granite leaching by a solution. As a result of mobilization, the atmospheric precipitate turns into drainage solution, which triggers the second stage of weathering crust formation (Figure 14). In the second stage the drainage solution components are redistributed during interaction with authigenic clay components of the weathering crust. This interaction is described in the results of experiments on interaction of clay minerals with a solution.

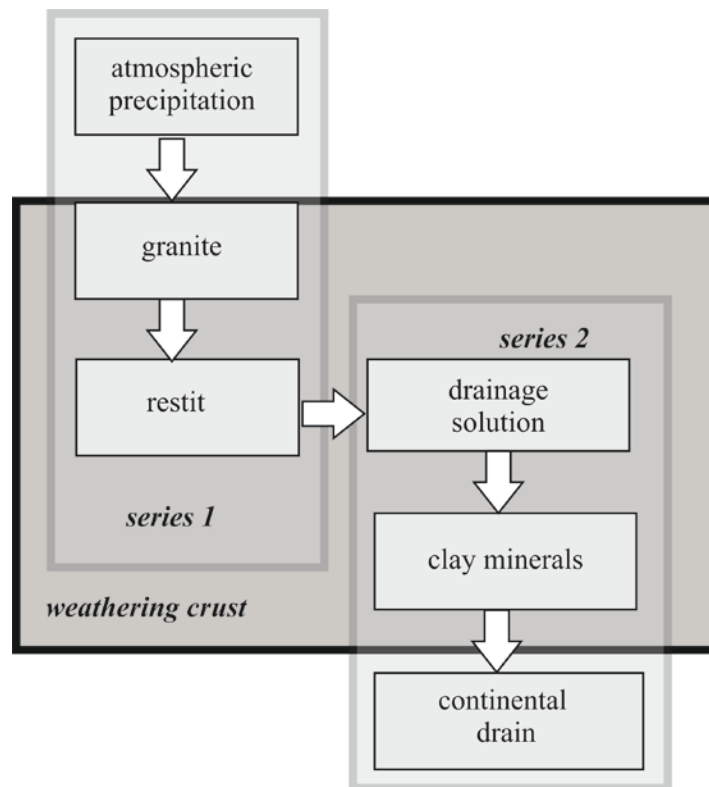


Figure 14. Model of weathering crust formation

4.1 Technique of experiments on granitoids

Two series of experiments have been carried out. In the first one, the mobilization of the substrate's matter during the interaction of atmospheric precipitate with granite was modelled.

Materials. For the experiments on matter mobilization, samples of the Archaean 2.7 Ga-old granite-gneisses (Lake Smaller Yanisjärvi, Karelia) were used. The chemical composition of the sample is presented in tables 4.1 and 4.2.

In the Smaller Yanisjärvi structure, a weathering profile with abundant eluvial formations overlies the Archaean migmatized gneisses; the profile comprises several varieties both with gradual transitions between them and with sharp contacts. Some varieties occur there: coarse, boulder eluvial breccia, composed of non-rounded, angular fragments of the substrate with debris sized from 2 - 3 cm to > 1 m; cobble eluvial breccia with substrate fragments 1 - 25 cm in size; sandy eluvium, consisting of weakly rounded and angular grains of quartz and feldspars, ranging in size from 1 to 10 mm. The eluvial formations are cemented by variously-grained debris of the substrate and fine-grained quartz-chlorite-sericite aggregate. In addition the sandy eluvium encloses lenticular banded patches of quartz-sericite rocks, with sericite amount from 30% to 60% vol. The thickness of individual beds is 3–5 cm. These beds are relics of the clayey zone of the weathering crust (Klimova et al., 2015). The distribution of various eluvial formations over the area is controlled by paleorelief features but further complicated by widespread folding. The basement granite gneisses contain quartz (up to 40 vol.%), microcline (7–15 vol.%), plagioclase (20–30 vol.%), muscovite and biotite (up to 12 vol.%), as well as individual grains of apatite and sulfides, whose total amount does not exceed 1.5–2%.

Experimental technique. Several series of experiments have been carried out to study geochemistry of the continental weathering processes. For experiments with the granite-gneisses, the rock samples were preliminarily crushed in a jaw-crusher, then divided into size-fractions by sieving. For the experiments, a 0.25 - 0.5 mm fraction was used. The choice of this fraction is determined by several reasons. First, petrographic study of the eluvial formations in the Smaller Yanisjärvi Lake weathering profile revealed a wide occurrence of detrital quartz and microcline grains of this size, both in the eluvial breccia matrix and in the quartz-sericite relics of the clay zone. Second, results of a series of pilot experiments, ran to refine the technique, showed that usage of a fraction below 0.25 mm slightly increases cations concentration (in a resulting solution), but concurrently significantly reduces reproducibility of the results because enhances the solutions composition variability.

For all leaching experiments the Teflon cups were employed being filled with rock/solution at 1/10 ratio. The samples were placed in acidic (pH = 3), neutral (pH = 6), or alkaline (pH = 10)

solutions. Distilled water, sulfuric acid (analytical grade), and ammonia (analytical grade) were used to prepare the solutions. The pH variations range embraces most of the currently observed environmental conditions in the hypergene transformations areas, from alkaline conditions of carbonate crystallization in weathering crusts (Matrenichev et al., 2011) to ultra-acidic conditions in areas of modern volcanism and anthropogenic impact (Israel et al., 1989).

The composition of the blank solutions used in the experiment is presented in the table (Table 4.3, 4.4).

To assess an atmospheric oxygenation impact onto the matter mobilization, two groups of experiments have been ran. The first one included a series of experiments on leaching of the granitoids in an oxygen atmosphere with the solution-to-atmosphere interaction spanned from 6 seconds to 4 months. These experiments were carried out at temperatures of c. 23 - 25° C, c. 100 kPa pressure, and free access to atmospheric air. The granite-gneisses – to - solution interaction lasted 6 seconds, 1 minute, 10 minutes, 1 hour, 1 day, 4 days, 1 month, and 4 months. This variable duration of the rock – solution interaction aimed to simulate differences in drainage conditions in a hypergene profile: short interaction time reflects conditions of high humidity and intense filtration of solutions, while long-term experiments characterize stagnant zones of the hypergene profile and arid conditions in general. Assuming that the porosity of eluvial formations is close to that of sands of similar grade, it is possible to estimate the relationship between the experiment duration and a simulated annual precipitation rate. The experiments with 10-minute rock-water interaction simulate conditions of extremely high humidity with an annual precipitation rate of >10,000 mm, excluding evaporation and surface runoff. Presently these conditions are typical of the southern regions of the Himalayas. The 1-hour long experiments simulate a climate of temperate regions with an average annual precipitation rate of c. 1000 mm, while 4-days long one imitates the most arid regions, with average annual precipitation rate below 20-30 mm, excluding evaporation and surficial runoff.

The longer (30 days) and shorter (6 sec and 1 min) experiments do not fit into the modern climatic characteristics of the Earth's surface and were performed to increase a reliability of the revealed dependences in the compositional variations of the solutions.

The second group of experiments was carried out at the I.M.Sechenov Institute of Evolutionary Physiology and Biochemistry of RAS. There the rocks were leached in an argon environment, with no oxygen access by acidic (pH = 3), neutral (pH = 6), or alkaline (pH = 10) solutions. The time of the rock – solution interaction of was 10 minutes, 1 hour, 1 day, and 4 days. Results of the shortest unoxic-medium experiments are not given because of the solutions contamination by an atmospheric oxygen. The rock/solution ratio was 1/10. A total of 42 experiments have been performed. The experimental results of the rocks - distilled water interaction

were removed from the description due to extremely low concentrations of most of the elements and high dispersion.

The leaching experiments of variable duration have produced some resulting solutions. The acidity of the initial and resulting solutions was determined with an InoLab pH meter. After interacting with the rock, the solutions were filtered through Filtrak paper and analyzed. The contents of rock-forming, trace and rare-earth elements were determined by means of atomic adsorption and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in the laboratory of CIKV SUE "Vodokanal". The analyses average relative uncertainty is 10% - 15% rel. for REE.

4.2 Method of experiments with authigenic component

In the second series of experiments, interaction of the weathering crust authigenic component to drainage solutions was simulated.

Since the original minerals of the Precambrian weathering crusts have completely been transformed by metamorphism, their closest analogue, namely, the clay fraction separated from the modern karst cave sediments was used in the experiments. The results obtained on the modern cave sediments sampled from caves in different regions (Caucasus, Ural, Crimea), different climatic and geomorphological settings (karst of a forest zone, alpine meadows and bare karst), and presence or complete absence of silicate rocks in the catchment indicate that the mineral composition of their authigenic component is practically identical and depends little on the composition of the surrounding rocks, but is determined by the weathering conditions (Matrenichev, Klimova, 2015). The main mineral phases are represented by quartz and illite-smectite mixed-layer aggregate in equal proportions. In terms of chemistry, the clay fraction is characterized by a multicomponent composition with insignificant variations. Among the modern sediments that have not passed the stage of diagenesis, the clay fraction of the cave deposits is closest by chemical composition to the weathered horizons of the Early Precambrian weathering crust of the Baltic Shield.

Experimental material. For the experiments, a clay fraction extracted from the clay deposits of the Kaskadnaya cave (Ai-Petri, Crimea) taken from a depth of 400 m was used (Matrenichev, Klimova, 2015). Its chemical composition is given in tables 4.1 and 4.2.

Experimental technique. To obtain comparable experimental results, both within a series and between series, the clay fraction to solution interaction was carried out under conditions similar to the experiments with granitoids. Artificially prepared solutions based on distilled water, sulfuric acid and ammonia were used as initial solvent. The chemical composition of the blank solutions used in the experiment with the clay fraction (table 5.3, 5.4) is identical to the one used in the experiments with the granitoids.

Duration of the clay samples to solution interaction were 10 minutes, 1 hour, 1 day, and 4 days, with the rock/solution ratio 1/10 vol. The experiments were carried out under oxygen conditions since the first series of experimental results on the granitoids – solutions interaction demonstrated that the Paleoproterozoic weathering profile was formed under effect of oxygen conditions, close to the modern atmosphere; therefore, experiments in an argon medium were omitted.

After interacting with the samples, the solutions were filtered. The cationic composition of the solutions before and after the interaction was determined by atomic absorption spectroscopy in the Laboratory of Water Quality Control (St. Petersburg, Russia) and inductively coupled plasma mass spectrometry in the Central Analytical Laboratory of VSEGEI. The pH of the initial and resulting solutions was determined with an InoLab pH meter. The relative measurement error is no more than 5%.

Chapter 5. Reconstruction of the mineral composition of the clay zone in the Paleoproterozoic weathering crust of Karelia

Precambrian weathering crusts, as a rule, are metamorphosed; therefore, their study is much more difficult than that of unaltered younger crusts.

Modern analogues of the clay zone of Precambrian weathering crusts are clay deposits formed in areas of a temperate climate under conditions of insufficient drainage or during weathering of rocks under conditions of high moisture and active denudation, which may occur in areas with a highly dissected relief (*Klimova et al., 2005*). In mountainous areas, underground karst cavities are natural traps accumulating washed away weathering products. Chemical compositions of the Precambrian weathering crusts, along with that of clay fractions of cave deposits, as well as the modern and Mesozoic weathering crusts were plotted in the classification diagram (Figure 15). In terms of chemical composition, the clay fraction (<0.005mm) of cave deposits is the closest in composition to the weathered beds of the Precambrian weathering crusts.

Comparison of Precambrian hypogene formations and modern cave clayey deposits revealed a similar chemical composition of all studied samples. At that, their formation on the surface under effect of hypogene processes and lack of diagenetic transformations, predetermines similarity of their mineral compositions. Therefore, study of a mineral composition of clay fraction from modern cave deposits permits to estimate quantitatively minerals' proportions in the oldest metamorphosed weathering crusts.

For this study cave deposits have been sampled from: Urals (Sumgan-Kutuk cave, Shulgan-Tash (Kapova) cave); Caucasus (Canyon cave, Rucheynaya cave, Krubera (Voronya) cave), and Crimea (Kaskadnaya cave) (Figure 16).

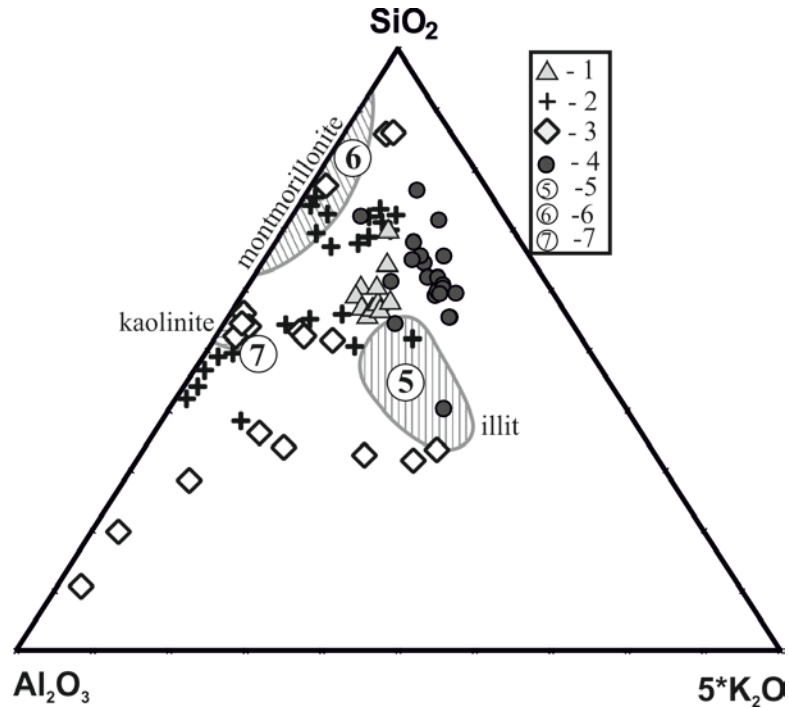


Figure 15. Triangular diagram of compositions of clay minerals and rocks. Symbols: 1 – cave deposits (Matrenichev et al., 2015); 2 – modern weathering crusts (Sorokina et al., 2013; Mustapha et al., 2012; Price et al., 2003; Moufti, 2010) 3 – Mesozoic weathering crusts (Mikhailov, 1986); 4 – Precambrian weathering crusts (Negruta, 1979; Table 5.1); 5 – illite (Dir et al., 1966); 6 – montmorillonite (Dir et al., 1966); 7 – kaolinite (Dir et al., 1966).



Figure 16. The layout of the caves, from where samples of clay deposits were taken for research.

The Shulgan-Tash (Kapova) cave is located in the southern Urals (Bashkortostan) at the Belaya River banks. It is a weakly branched three-level cave c. 3 km as long with vertical amplitude of 165 m (*Shakir, 1989*). The Shulgan-Tash (Kapova) cave occurs in the Carboniferous limestones. Samples were taken in the remote part of the cave from clay deposits on the floor at a height of 2 m above the river level. The Shulgan-Tash cave clays are yellow-brown fine-grained sediment. Dry clay is crumbly. The samples contain 0.5 – 1 mm fragments of organic matter, as well as angular fragments of carbonate rocks, up to 3 cm in size.

The Sumgan-Kutuk cave is located in the southern Urals (Bashkortostan) in the interfluvium of the Belaya and Nugush rivers (*Shakir, 1989*). This labyrinth-type cave with horizontal and inclined galleries has total length of 9.8 km with a vertical amplitude of 130 m. Samples 9, 10, collected on the floor in a remote dry part of the cave's upper level are homogeneous dense low-plastic sediment with a thickness of >1.5 m. Sample 11 was taken in entrance part of the lower level from a modern low-power tributary and is a heterogeneous water-saturated plastic sediment with an admixture of organic matter.

Canyon Cave is located in the axial karst region of the Western Caucasus, Adygea, in the northern part of the Chernogorye karst plateau (*Shakir, 1989*). It is a complex system of halls and inclined galleries with a total length of 1.2 km and a vertical spread of about 350 m. The cave occurs in thick-bedded biogenic Jurassic limestones. The entrance is located at c.1000 m a.s.l. Samples from the Canyon Cave are divided into two types. Deposits of the first type are light yellow dense layered clays with orange 1 - 3 mm thick beds. A sample was taken from the gallery's floor on the upper dry level of the cave. The thickness of the deposits is 0.7 m. The clay fraction (< 0.002 mm) is 3%. The second type deposit is homogeneous, fine-grained, plastic clay, yellowish-brown in color. The sample was taken near syphon in a periodically flooded part of the middle-level deep in the cave. The thickness of the deposits is more than 4 m. Dried sample demonstrates some ferruginization along the cracks.

The Rucheynaya cave is located on the Alek ridge in the Sochi region of the Krasnodar Territory (*Shakir, 1989*). This cave of a sub-vertical type is a series of alternating vertical wells and low meandering galleries with a length of c. 900 m. Its vertical amplitude is 500 m. The entrance is located at 880 m a.s.l. It is part of an extensive cave system that includes the Shkolnaya and Zabludshikh caves having their own entrances. The cave occurs in the brecciated layered Jurassic limestones. The clay samples were taken from small hollows in the watered horizontal part of the cave. The clay was deposited at a higher than the current level of the watercourse and is periodically washed away during floods. The observed thickness is not more than 0.2 - 0.3 m. The sampled deposit is homogeneous plastic clay of dark brown color.

The Krubera (Voronya) cave is located in the Arabica mountain massif, Republic of Abkhazia. This sub-vertical type cave is a series of vertical wells connected by galleries. The cave's vertical amplitude is more than 2.1 km with a total length (for several combined vertical systems) of more than 13 km. The cave occurs in the Jurassic limestone. Its entrance is located at 2250 m a.s.l. Samples from the Krubera (Voronya) cave were taken from its walls at a depth of 400 m, 800 m and 1400 m: these are fine- to finest-grained sediments, with color variable from light brown to light yellow. The selected samples contain small fragments of organic matter and lithic clasts, up to 1 mm in size.

The Kaskadnaya cave, located onto the Ai-Petri plateau, Crimea, is a vertical system with a total length of 980 m and a vertical span of 400 m (*Shakir, 1989*). The cave occurs in the Jurassic reef limestone, having entrance at 1240 m a.s.l. Samples from the Kaskadnaya cave were taken from a floor of the avalanche hall at the bottom part of the cave. The deposits are homogeneous and plastic, since they are located within the reach of splashes of a thin vertical watercourse and are represented by fine brown clays.

Samples of sediments from a vaucluse - a spring on the Tsukara River (Caucasus, Abkhazia) are blue clay, homogeneous, plastic, and fine.

Mineral composition

X-ray phase analysis was chosen as the main method for determining the mineral composition of the modern clayey cave deposits. X-ray diffraction is the only technique that can accurately determine a composition of complex mixtures of clay minerals, including mixed-layer aggregates.

A study the minerals of clayey deposits from caves by X-ray phase analysis requires preliminary preparation of samples. Preparation of specimens takes several stages. At the first stage, the samples are grinded to a coarse consistence. Then, the clay fraction was separated from the whole specimen: the grinded deposit specimen was placed in a cylinder with distilled water and a few drops of sodium pyrophosphate 6.7%-solution. Then, this suspension was stirred up for 1 minute and allowed to settle for about 24 hours. At the next stage, the clay fraction (preferably 0.001 mm) was sampled from a surface of the precipitate. The samples of rapidly coagulating clay are of 0.002 mm, or 0.005 mm grade.

After this oriented samples of the extracted clay fraction were prepared. Usually a thin layer may be oriented easier than a thicker one mounted in several steps. A suitable orientation of a thin clay layer is obtained by its depositing from slurry or simply by slowly drying of a few drops of suspension. For the latter, 200 mg of the sample clay suspension was deposited upon a glass of a 2.5 cm diameter.

Determination of the clay mineral composition was carried out by the method of an internal standard using a DRON-2 instrument in the X-ray laboratory of St. Petersburg State University. Quartz was chosen as the reference material, while the oriented samples were used as “unknowns”. The analyses were carried out with Co-radiation, at a current of 20 mA and voltage of 32 kV, at an angular speed of $2^\circ \cdot \text{sec}^{-1}$. To study the mixed-layer aggregates, the clay samples were saturated with ethylene glycol. The main obtained data of the X-ray analysis of the clay minerals include results of θ angle measurements recorded by a diffractometer. The θ angles then were converted to interplanar spacing using the Bragg-Wolfe equation and a conversion table. (*Tolkachev, 1955*).

The studied samples XRF results, regardless of the sampling site, demonstrated that the mineral composition of the clay fraction in the cave deposits is similar (*Matrenichev et al., 2007*). The main mineral phases of the clay fraction from the cave sediments are quartz and mixed-layer illite-smectite aggregates; kaolinite, chlorite, and smectite are also present (Figure 17). In some samples (e.g. in the Krubera cave) calcite and iron hydroxides were found in an insignificant amount. Chlorite in diffraction patterns is recognized by a main reflex at 14.2 Å. Kaolinite is determined by the main reflex at 7.1 Å. In the obtained X-ray diffraction patterns, some of the basal peaks of kaolinite and chlorite coincide. The basal reflexes, which were used to determine kaolinite and chlorite, have the following values: 14.2 Å (chlorite (001)); 7.1 Å (kaolinite (001), chlorite (002)); 4.7 Å (chlorite (003)); 3.57 Å (chlorite (004), kaolinite (002)). (Figure 17) (*Klimova, 2010*).

Illite-smectite mixed-layer aggregates sharply prevail among layered aluminosilicates. This is revealed by diffraction patterns of air-dried samples by some reflexes: 10.00 Å (001), 5.00 Å (002), and 3.34 Å. This last reflex corresponds to illite-smectite (003) and quartz. In diffraction patterns of specimens saturated with ethylene glycol (Figure 17), the interplanar distances of the mixed-layer illite-smectite aggregate are shifted to 9.7-9.9 Å (001), 5.07 Å (002), and 3.34 Å (003). Disordered structure of the mixed-layer aggregate is revealed by a non-integer series of basal reflexes in the air-dried samples. A mineral of smectite group was detected by a basal reflex from 14.0 to 14.2 Å of a natural air-dried oriented specimen. The one, being saturated with ethylene glycol, demonstrated a shift of the reflex towards smaller angles at 16.2-16.9 Å.

In the obtained X-ray diffraction patterns quartz gives a clear pattern and can be recognized by the strongest 3.34 Å basal reflex. Presence of calcite was determined by basal reflex at 3.03 Å. Iron hydroxides are recognized by 2.8 Å reflex.

The diffraction patterns were used to estimate a number of components in the mixed-layer aggregates. A relative numbers of aggregate components were roughly estimated using the reflexes intensities obtained from the illite-smectite-type layers at different reflex angles (the intensities of

the illite-smectite peaks from oriented air-dried samples and that from the samples saturated with ethylene glycol). Based on the intensities of the reflexes and the magnitude of the saturation displacement, the content of swelling packets was determined at 10 - 35%. (*Klimova, 2010*).

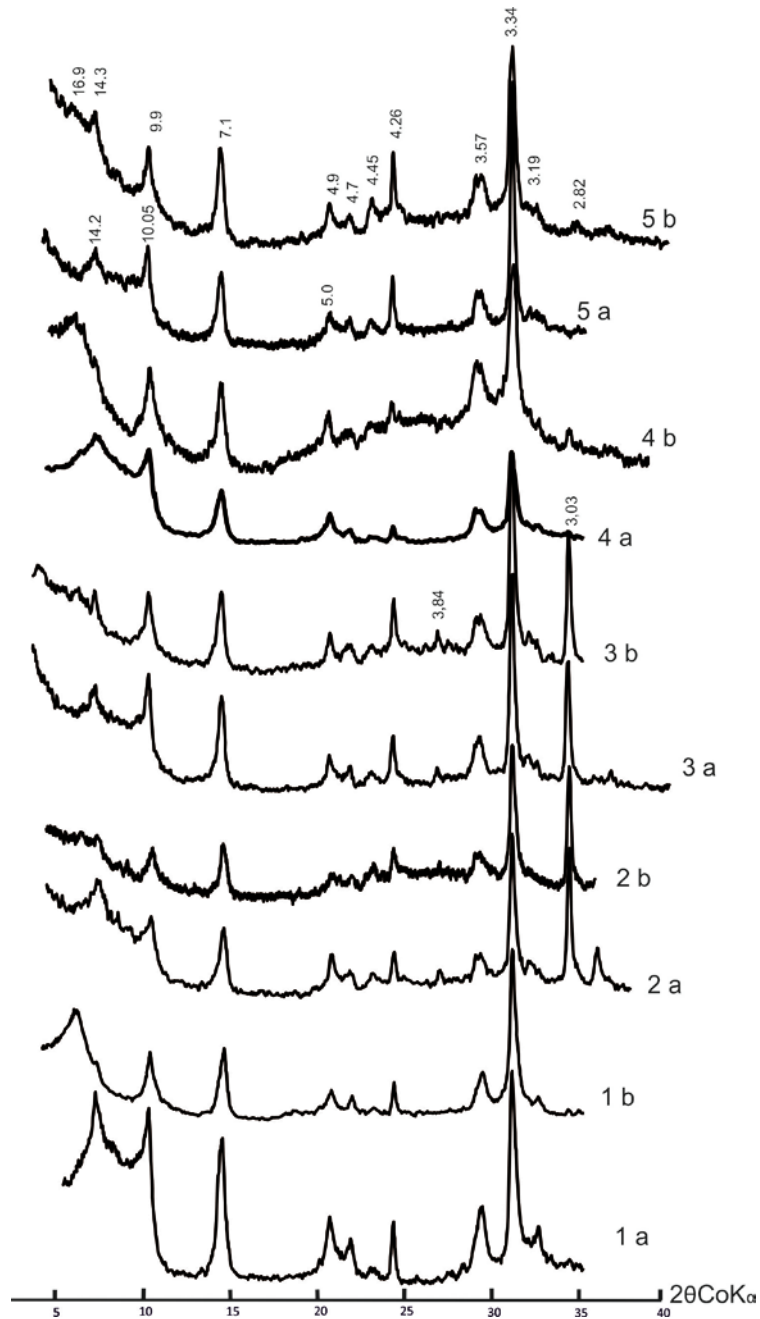


Figure 17. X-ray images for samples of clay fraction isolated from cave deposits.

Symbols: 1 - samples of Vacluse clay of the Tsukara river; 2-3 - samples from the Kruber cave (Voronya); 4 - samples from the Shulgan-Tash cave (Kapova); 5 - samples from the Canyon cave. a - air-dry sample; b - a sample saturated with ethylene glycol.

Geochemical features of the cave clay composition

The studied cave clay's geochemistry showed that, in general, these sediments are compositionally similar to typical fine-grained sedimentary rocks of the NASC or PAAS types (Taylor *et al.*, 1985). The most significant differences are the elevated CaO in the cave sediments and, accordingly, decreased Al₂O₃, Na₂O, and K₂O (Table 5.2, figure 18). At that, total chemical composition of individual samples can vary significantly (Table 5.2). The most noticeable variations are observed in concentrations of CaO, MgO and SiO₂.

The clayey sediments of the Krubera cave are characterized by high contents of CaO (up to 43%) and MgO (up to 21%) with high loss on ignition (LOI > 20%). Yet, these sediments have the lowest SiO₂ (< 50%) and Al₂O₃ decreases down to 10% (Table 5.2). The most likely reason of these variations is an admixture of Ca- and Mg-carbonates in the sediments of the Krubera cave, as was revealed by the mineralogical examination. The clayey deposits of the Rucheynaya and partly Sumgan-Kutuk caves are typically enriched with SiO₂ (more than 70%) and depleted by Al₂O₃ and MgO (Table 5.2), indicating a greater proportion of quartz in these sediments compared to others.

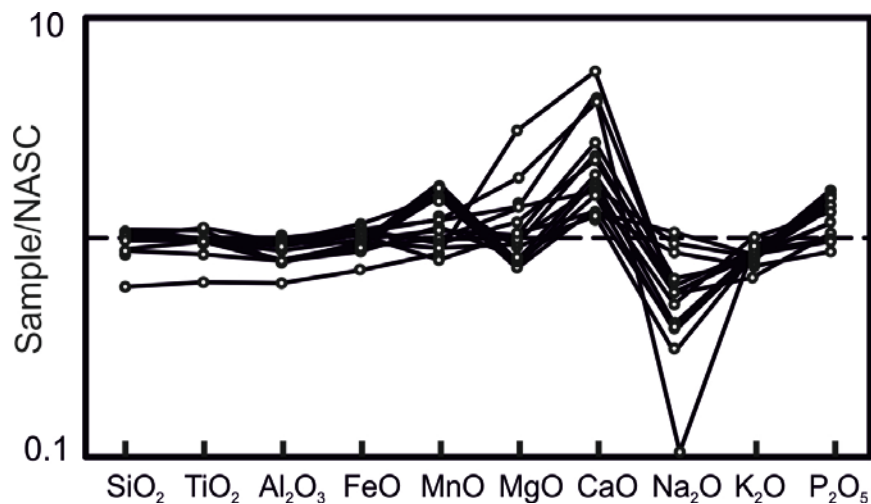


Figure 18. Spectra of the content of rock-forming components for clay deposits of caves.

In contrast to composition of the bulk samples, compositional variability of their clay fraction is minor (Table 5.2). The clay fraction composition figurative points clusters in a diagrams, but differ from the NASC by an increased Al₂O₃ and a reduced SiO₂ (Table 5.2, figure 19). The Rucheynaya cave clay's composition (as well as that of the bulk samples) demonstrates an increased SiO₂, probably caused not only by presence of allotigenic quartz but also by presence of authigenic quartz generation. Moreover, the composition of the clay fraction from Krubera cave does not differ from other samples, indicating presence of allogenic carbonates in the bulk

sediment samples, yet at absence of a significant amount of authigenic carbonates in the clay fraction.

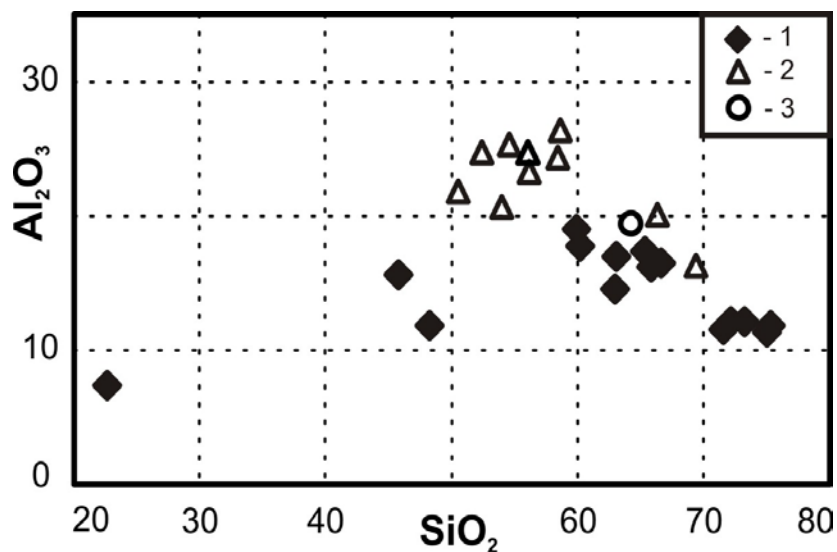


Figure 19. SiO₂ – Al₂O₃ diagram for cave sediments and the clay fraction isolated from them. Symbols: 1 - clay deposits of caves, 2 - clay fraction of cave deposits, 3 - NASC.

The rare earth elements distribution patterns of the caves clayey deposits are similar to each other demonstrating increasing values of light and middle lanthanides relatively to heavy ones (La/Lu = 8), as well as a negative europium anomaly (Eu/Eu * = 0.83) (Table 5.3, figure 20). The lanthanides total content of the caves clayey sediments is 187 ppm. The REE distribution patterns and gross concentrations are close to the NASC and, on the whole, slightly differ by elevated middle lanthanides.

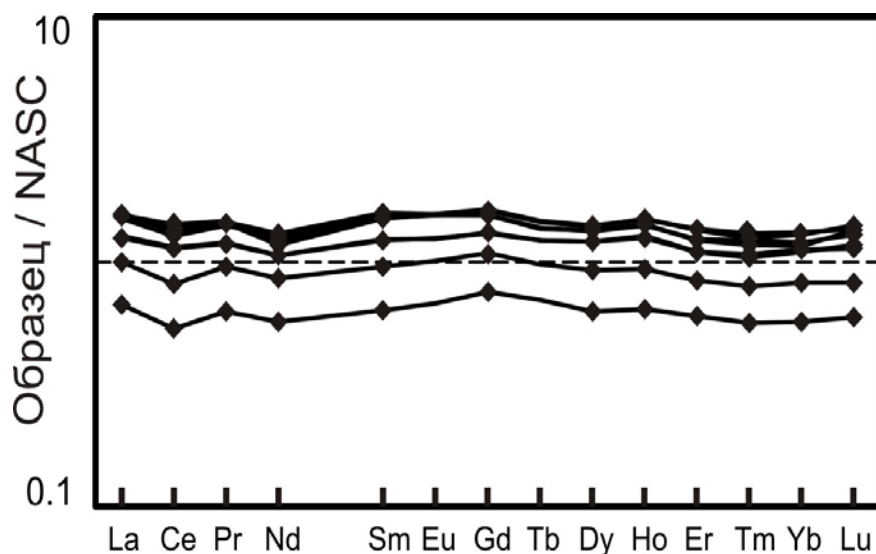


Figure 20. Distribution of rare earth elements in clay deposits of caves.

The lanthanide patterns in the cave deposits clay fraction are similar to that of the bulk sediment sample, differing just slightly by higher concentrations (Table 5.3, figure 21). The total content of REE in the clay fraction is 233 ppm. Likewise the bulk samples, the clay fraction is enriched with LREE (La/Lu = 13) and typically demonstrates negative europium anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.77$). Yet, in the heavy lanthanides region, a pronounced M-type tetrad effect ($\text{TE}_4 = 1.36$) is observed, which is not well seen for other tetrads ($\text{TE}_1 = 0.97$, $\text{TE}_3 = 1.01$). Compared to the NASC, concentration of middle lanthanides, especially Sm, is also increased in the clay fraction. It is likely that high Sm concentrations create the effect of the Eu negative anomaly relative to the NASC.

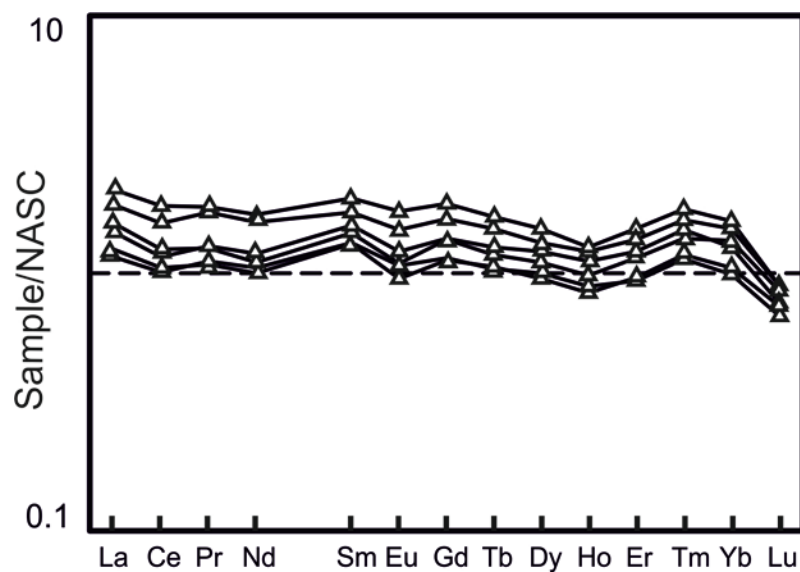


Figure 21. Distribution of rare earth elements in the clay fraction of cave deposits.

The content and distribution of lanthanides in the clayey sediments of the caves differ little from the post-Archaeon fine-grained sedimentary rocks. The lanthanide distribution in the clay fraction, in general, reproduce the bulk sediment patterns, being characterized by a pronounced M-type tetrad effect for the fourth tetrad ($\text{TE}_4 = 1.36$), in the absence of a tetrad effect for light and middle lanthanides ($\text{TE}_1 = 0.97$, $\text{TE}_3 = 1.01$).

The tetrad effect caused by formation of complex rare earths compounds in an aquatic environment. When a complex ion is formed, the bond between the central ion and the ligands becomes covalent. In this case, distribution of lanthanides is not completely controlled by the charge and radius of the ion, but the tetrad effect of their fractionation appears (*Matrenichev et al., 2015*). For rare earth elements, complex compounds occur when lanthanides are in both tetrahedral and octahedral coordination (*Byrne et al., 1995; Kawabe, 1992*). Two types of the W and M tetrad effect have been identified, with the W-type tetrad effect found in seawater, groundwater and

sedimentary rocks (*Masuda et al., 1979; Takahashi et al., 2002*), while the M-type tetrad effect is usually found in highly evolved granitoid systems at the later stages of differentiation (*Jahn et al., 2001; Wu et al., 2002*).

Experimental studies of REE sorption by clays (*Takahashi et al., 2000*) indicate that the tetrad effect arises during formation of hydrated complexes, where lanthanides occupy an inner position. Sorption of such complexes by clay minerals is possible in an acidic (and neutral) medium. This relates to formation of a double electric layer around the surface of clay minerals that adsorbs hydrated cations onto the negatively charged surface of the clay particle (*Sokolov, 2000*). However, almost all geological objects for which the tetrad effect of lanthanide distribution has been described are characterized by its major effect for the first tetrad and a progressive decrease for the heavier REEs. Experiments on the lanthanide sorption by clays in a wide range of concentrations and pH also indicate that the greatest effect is achieved for the first tetrad and the minimum for the fourth (*Takahashi et al., 2000, Coppin et al., 2002*). At the same time, the results of experiments on the sorption of REEs by microbial communities (*Takahashi et al., 2005*) showed that change of pH from 2.5 to 4 leads to a decrease of the tetrad effect for light lanthanides but promotes this effect for HREEs. It is noteworthy that sorption coefficients on a bacterial surface for the REE of the fourth tetrad are several times higher than for the other lanthanides (*Takahashi et al., 2005*). Thus, it may be assumed that the features of REE distribution in the clay fraction of cave sediments indicate an effect of bacteria onto authigenic mineral formation, which took place in moderately acid environments. A similar distribution of REEs is noted for bacterial communities from subaerial continental environments (*Watanabe et al., 2000*).

Chapter 6. Geochemistry of drainage solutions

6.1. Reconstruction of conditions for the formation of Paleoproterozoic weathering profiles on the material of model experiments

Formation of 2.8 to 2.1 Ga-old weathering crusts after granitoid rocks in the Baltic Shield and in other regions occurred under influence of drainage solutions of $\text{pH} < 5.0$ (*Alfimova, Matrenichev, 2006*), with atmospheric carbon dioxide being the main acid-forming component (*Watanabe et al., 2004*). However, oxygen content in the past atmosphere estimated by indirect criteria only, allowed to put forward a number of hypotheses of the atmosphere compositional evolution.

The "snowball Earth" hypothesis (*Kirschvink, 1992; Hoffman et al., 1998; Schrag, 2002*) of the Neoproterozoic global glaciation covered all land and oceans has been intensely debated in recent years. According to the hypothesis' original version, the Late Precambrian decrease of atmospheric CO_2 content, along with lower solar radiation, have triggered the Earth's repeated and complete development of thick ice sheets from pole to pole. It is assumed that the CO_2 decrease was produced by continents assemblage in the equatorial zone and intensification of the silicates weathering processes, which accelerated absorption of CO_2 from the atmosphere.

In order to assess pH-Eh conditions for the weathering crust formed after granitoids, a series of experiments has been carried out using samples of the Archean granite-gneisses (~ 2,7 Ga). The granite-gneisses are exposed along the Smaller Janisjärvi Lake's northwestern coast with weathering crusts developed after them. These hypogene formations are overlain by the Jatulian (Palaeoproterozoic) quartzite-sandstones with lenses of gravelites and conglomerates.

The granite-gneiss comprises quartz (up to 40 vol.%), microcline (7–15 vol.%), plagioclase (20–30 vol.%), muscovite and biotite (up to 12 vol.%), as well as sparse grains of apatite and sulfides, totally amounted to < 1.5–2%.

The results of an experimental study of elements redistribution between rocks and sediments, as well as between rocks and aqueous solutions of different acidity are given in table 6.1-6.15.

Total concentration of cations in the experimental solutions depends on the experiment's duration and conditions. The cations' total concentration in the solutions under oxygen medium at $\text{pH} = 3$ gradually increases with the experiment duration (Table 6.1). Total concentration of cations under acidic oxidizing conditions in all the solutions exceeds 10 mg/L, gradually increasing from 20 mg/L in short experiments with a 6 second-long solution-rock interaction to 115 mg/L in

experiments lasting for more than 1 month. The solutions formed under other experimental conditions demonstrated total cation concentration below 10 mg/L. In an oxygen environment at pH = 10, the cations' total concentration increases abruptly from 4 mg/L in short experiments, to 12 mg/L in longer than 24-hours solution-rock interaction (Table 6.7). In an argon atmosphere, both in acidic and alkaline mediums, the cations total concentration is lesser than 10 mg/L. In an argon medium at pH = 3, total concentration of cations reaches 8 mg/L, while at pH = 10 (Table 6.4), the total concentration of cations varies from 3 to 5 mg/L (Table 6.10).

Thus, only acidic oxidizing conditions promote the cations' total concentration growth in the solutions up to >20 mg/L, reaching 115 mg/L in long-lasting experiments. On the contrary, alkaline oxygen-free experimental conditions severely suppress cations' accumulation in the solutions, keeping it below 10 mg/L, regardless of the experiment duration.

Acidic oxidizing conditions

Under acidic oxidizing conditions concentrations of rock-forming and trace elements depend on the duration of leaching and certain experimental settings. Rock-forming and trace elements in the resulting experimental solutions may be divided into four groups by concentrations in short experiments (Table 6.2). The first one is represented by Ca, whose concentration is > 10 mg/L: it gradually increases from 14 mg/L (6-seconds rock-to-solution interaction) to 92 mg/L (c.1 month-long experiment) (Figure 22). Elements of the second group are Si, Mn, Mg, Na, and K. Their concentrations range from 0.1 mg/L to 10 mg/L in a set of 6 seconds to 1 month-long experiments (Figure 22). Si concentration gradually rises from 0.8 mg/L during a short leaching time to 6 mg/L with a long one. Mg concentration gradually increases from 0.5 mg/L (short rock-solution interaction) to 3 mg/L (c. 1 month-long test). K concentration gradually waxes from 2 mg/L (short experiments) to 6 mg/L in long-term experiments. The Mn concentration gradually increases from 0.3 mg/l in short experiments to 3 mg/l in long experiments. The concentration of Na varies slightly.

The third group comprises elements with concentrations <0.1 mg/L: Ba, Sr, Ni, and Rb (Figure 23). Sr concentration gradually increases from 0.03 mg/L (6 seconds rock-solution interaction) to 0.2 mg/L (c.1 month-long one). The concentration of Rb gradually increases from 0.007 mg/l at the interaction time of the solution with the rock for 6 seconds to 0.02 mg/l at the interaction time of about 1 month. Concentrations Ba change insignificantly and amount up to 0.06 mg/L.

The fourth group encompasses Fe, Al, P, and Pb: their concentrations plummet after the longer than 1 day rock-solution interaction (Figure 24). However, during 6 seconds to 1 day leaching Fe concentration gradually increases from 1.3 mg/L to 4 mg/L and then, when interaction

exceeds 1 day, it sharply decreases down to 2 mg/L. Al concentration in 6 seconds to 1 day-long tests gradually increases from 0.9 to 1.8 mg/L; longer than 4 day interaction causes Al concentration's abrupt decrease down to 0.6 mg/L. P concentration during 6 seconds to 4 day-long leaching slightly grows from 0.4 to 0.6 mg/L; when interaction time surpasses 4 day, P concentration plummets to 0.03 mg/L.

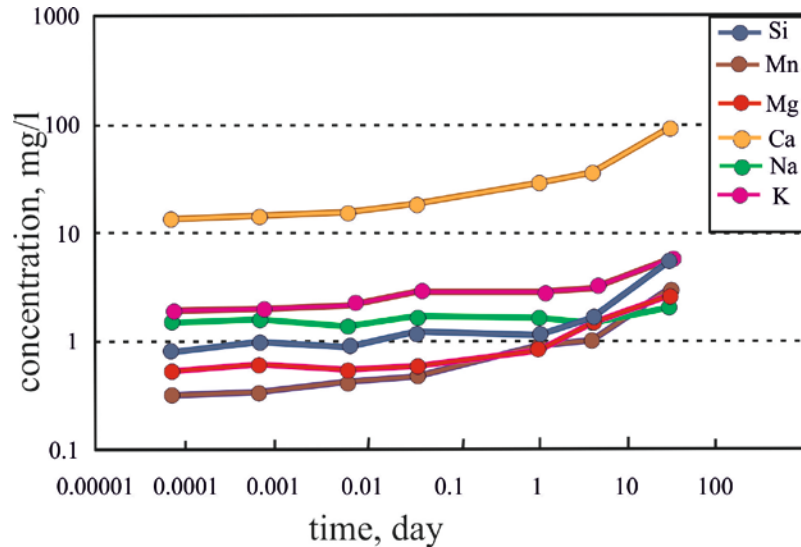


Figure 22. Concentration of elements in experimental solutions for leaching granitoids under acidic oxidizing conditions.

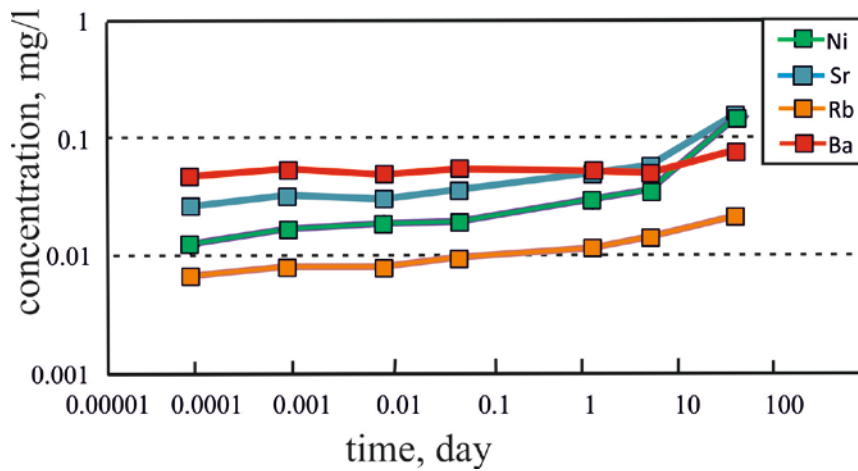


Figure 23. Concentration of elements in experimental solutions for leaching granitoids under acidic oxidizing conditions.

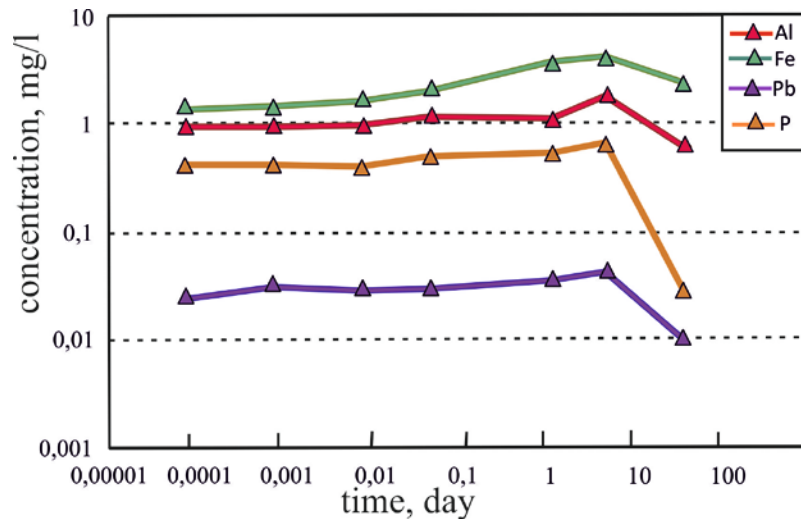


Figure 24. Concentration of elements in experimental solutions for leaching granitoids under acidic oxidizing conditions.

The concentration of Pb increases from 0.6 mg/l with a duration of 6 seconds to 0.8 mg/l with a duration of 4 days, but with a duration of more than 4 days it decreases to 0.01 mg/l. (Table 6.2). Probably, the observed concentrations' decrease of the 4th group elements is caused by precipitation of authigenic minerals from the solution. However, the newly formed minerals have not been found in the residual matter of the experiments. A series of verifying control experiments produced the same pattern of the solution compositional changes. Yet, control surfaces' examination using an electron microscope, revealed no newly formed minerals except for sparse gypsum crystals. The gypsum deposition explains a noticeable decrease of growth rate of Ca concentration in long-term experiments, but not a fall of the Pb, Al, Fe, and P concentrations. Probably authigenic phases containing these elements were deposited on a surface of substrate grains or form a suspension that was lost during filtration.

Lanthanides' total concentration depends on the experiments' conditions and duration. Under oxidative conditions at pH = 3 the REEs' concentration gradually increases from 77 µg/L, (6 seconds duration), up to 970 µg/L, when the experiment lasted for 1 month (Table 6.1). Under acidic oxidizing conditions, as the rock-solution interaction lengthens, the REE pattern changes, being progressively enriched with LREE relatively to HREE (Figure 25). La concentration gradually increases from 0.03 mg/L to 0.3 mg/L (Table 6.3) while the experiment duration varies from 6 seconds to 1 month. Lu concentrations change insignificantly with the experiment variable duration (from 6 seconds to 1 month) being 0.03 and 0.05 µg/L respectively (Table 6.3).

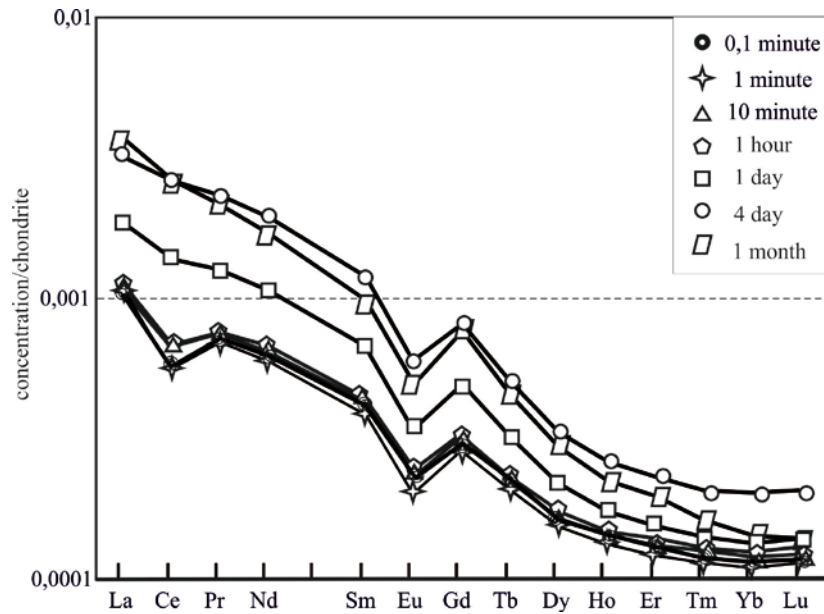


Figure 25. Distribution of rare earth elements in experimental solutions under acidic oxidizing conditions.

The solution's composition after leaching the granitoids demonstrates insignificant variations in heavy lanthanides depending on the interaction time (Figure 25). Notably, longer interaction time causes LREE enrichment and, at the same time, flattens Ce anomaly. The latter decreases with an increase of the experiment duration. The minimal Ce anomaly ($Ce/Ce^* = 0.93$) was observed in the longest (1 month) experiment; the maximal one ($Ce/Ce^* = 0.67$) has been produced by the 6 second-long experiment.

The experimental solutions obtained with free access of oxygen and $pH = 3$ show gradual rise of K/Na from 1.3 to 2.8 when the solution-rock interaction time grows from 6 seconds to 1 month (Table 6.1). Fe/Na ratio in the experimental solutions gradually swells from 0.9 to 2.8 in the 6 seconds to 4 days-long experimental set, and then it decreases down to 1.2 in more than 1 week-long experiments, due to an acute plunge of Fe content (Table 6.1). Rb/Sr ratio in the obtained experimental solutions practically does not change in variably lasting experiments being c. 0.25 in 6 seconds to 4 day-long set, and then it slightly diminishes down to 0.14. La/Yb_N value goes up from 85 to 670 while the experiment's duration grows. Sm/Nd_N ratio is practically independent of the experiment length being within 0.05 (Table 6.1).

Acidic reducing conditions

Short experiments under acidic reducing conditions produce solutions in which rock-forming and trace elements may be divided into four groups according to their behavior (Table 6.5). The first group encompasses Ca whose concentration of > 3 mg/L is almost constant being independent of leaching time (Figure 26). Elements of the second group are Si , Al , Mg , Na , and K . Their concentrations vary from 3 mg/L to 0.1 mg/L (Figure 26).

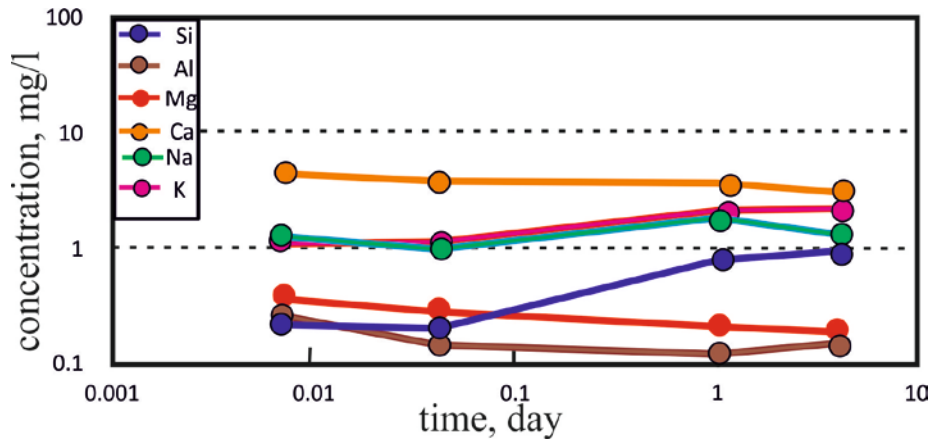


Figure 26. Concentrations of elements in experimental solutions under acidic reducing conditions.

The third group includes elements with concentrations <0.05 mg/L: P, Sr, Rb, Ni, and Ba (Figure 27). The fourth group includes elements whose concentrations decrease depending on the leaching duration: Fe, Mn, and Pb (Figure 28). Fe concentration decreases from 0.26 mg/L to 0.02 mg/L with the leaching time growing from 10 minutes to 4 days (Table 6.5). The same leaching duration gradually decreases Mn concentration from 0.08 mg/L to 0.02 mg/L, while that of Pb concentration decreases from 0.008 mg/L (10 minutes) to 0.0001 mg/L (4 days) (Table 6.5).

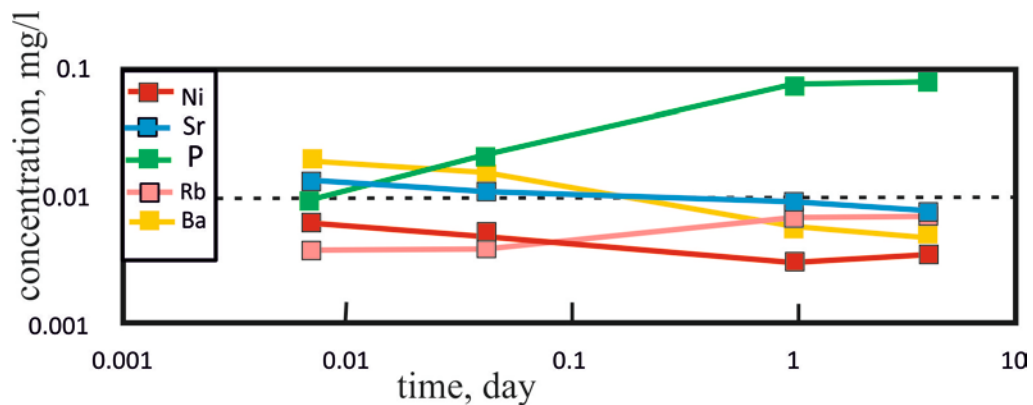


Figure 27. Concentrations of elements in experimental solutions under acidic reducing conditions.

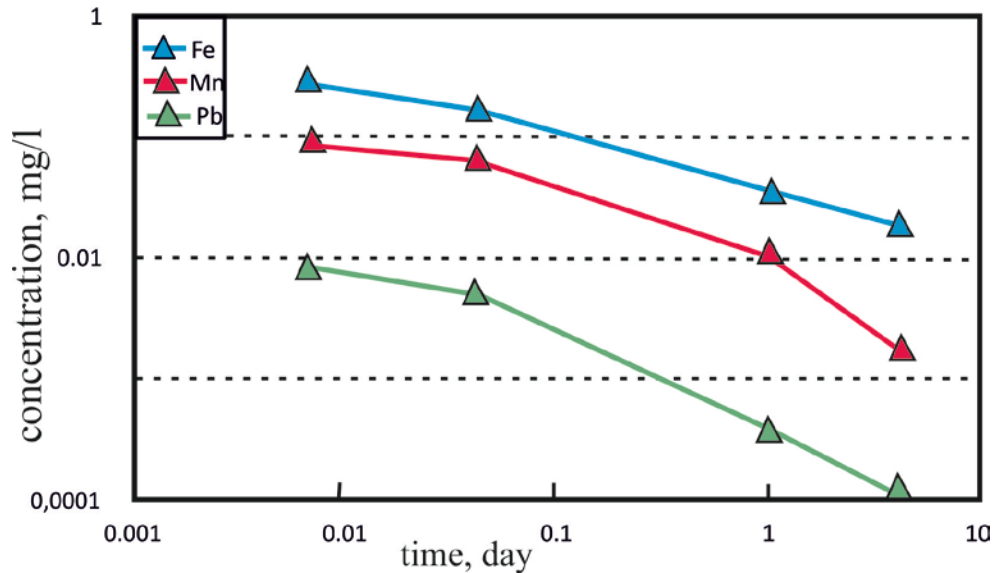


Figure 28. Concentrations of elements in experimental solutions under acidic reducing conditions.

REEs total concentration under reducing conditions in an acidic medium decreases with longer leaching time from 0.0095 mg/L (10 minutes) to 0.0002 mg/L (4 days) (Table 6.4).

La concentration gradually decreases from 0.015 mg/L to 0.0003 mg/L with the same leaching timing (Table 6.6), while Lu and Yb concentrations shrink by an order of magnitude when the experiment runs from 10 minutes to 4 days (Figure 29).

The experimental solutions obtained, at pH = 3 in an argon medium, demonstrate gradual growth of K/Na from 0.9 to 1.7 with an increase of the solution-rock interaction time from 10 minutes to 4 days. Fe/Na ratio under acidic reducing conditions decreases from 0.2 to 0.01 with the experiment duration lengthening from 10 minutes to 4 days (Table 6.4).

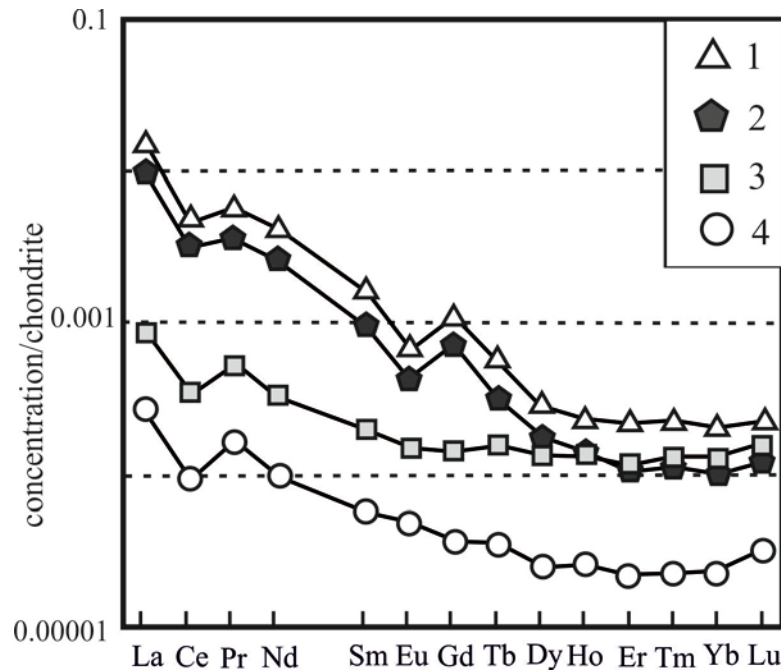


Figure 29. Distribution of rare earth elements in experimental solutions under acidic reducing conditions. Symbols: 1 - solution for which $T = 10$ minutes; 2 - solution for which $T = 1$ hour; 3 - solution for which $T = 1$ day; 4 - solution for which $T = 4$ days. T is the interaction time of the solution with the rock.

Rb/Sr ratio in the experimental solutions obtained under acidic reducing conditions gradually ascends from 0.3 at a leaching time of 10 minutes to 0.9 at a time of up to 4 days (Table 6.4).

These same conditions make La/Yb_N to decrease with the experiment prolongation from 74 (10 minutes rock-solution interaction) to 12 when (4 days-long leaching) (Table 6.4).

The experimental solutions obtained under acidic oxidizing conditions show slightly increasing Sm/Nd_N from 0.4 to 0.6 while leaching varies from 10 minutes to 4 days (Table 6.4).

Alkaline oxidizing conditions

The results of experiments carried under alkaline oxidizing conditions showed that concentrations of major and trace elements in the experimental solutions rise with the experiment duration (Table 6.7). Rock-forming and trace elements of experimental solutions can be divided into three concentration groups. The first group includes K, Na, Ca, Al, and Si: their concentrations are more than 0.1 mg/L (Figure 30). The second group comprises Mg, Fe, and P. Their concentrations range from 0.01 to 0.2 mg/L (Figure 31). The third group includes elements whose concentration is < 0.001 mg/L: Rb, Sr, Ni, Mn, Pb (Figure 32).

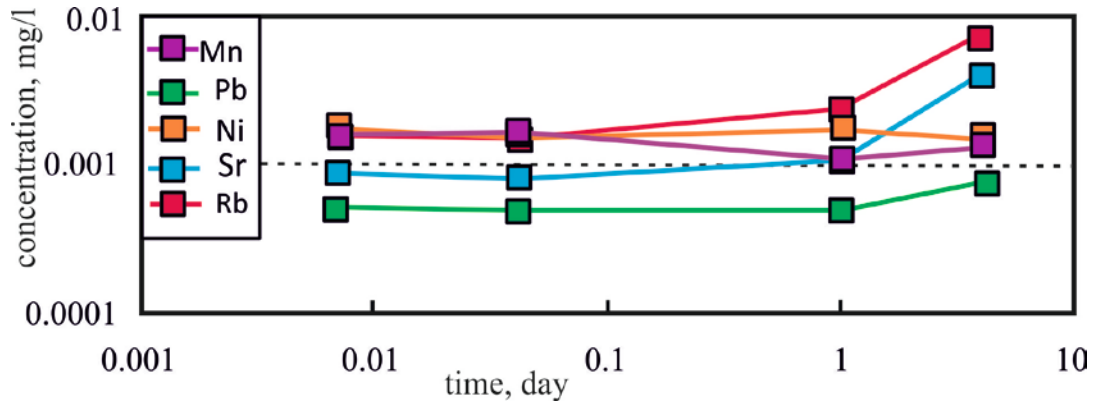


Figure 30. Concentrations of elements in experimental solutions under alkaline oxidizing conditions.

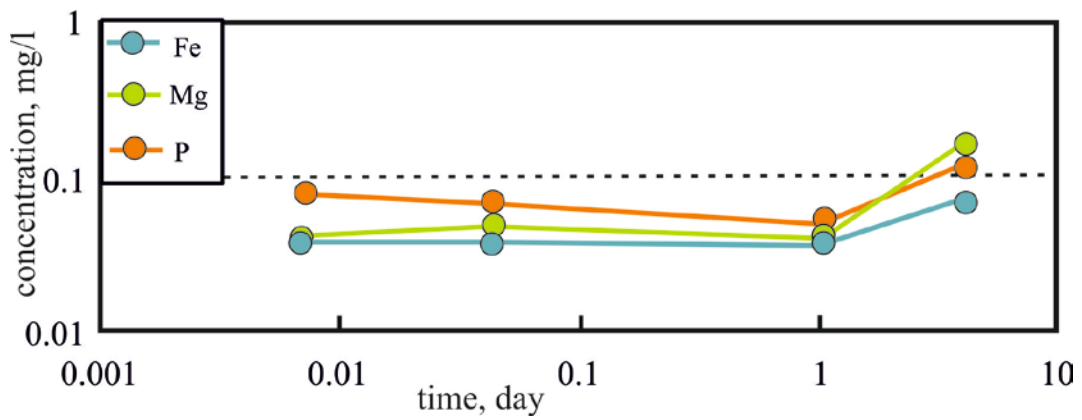


Figure 31. Concentrations of elements in experimental solutions under alkaline oxidizing conditions.

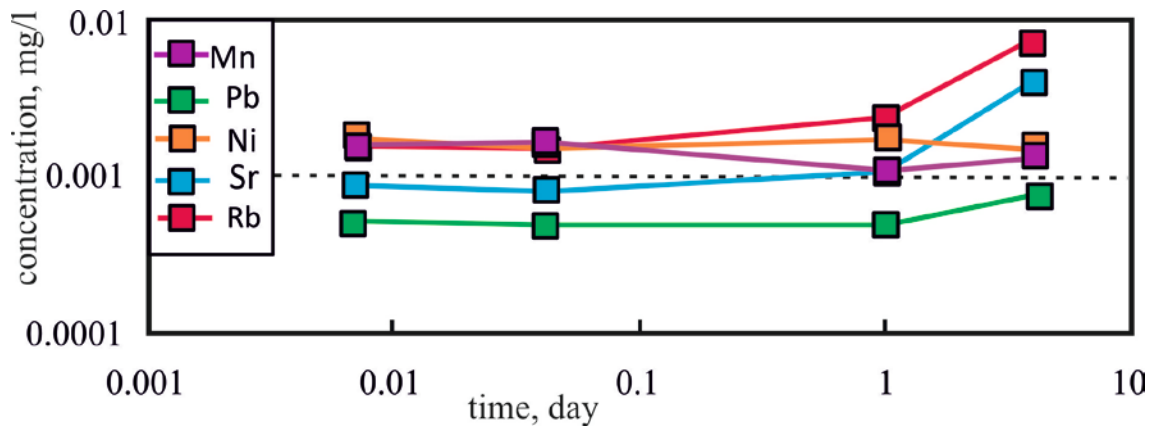


Figure 32. Concentrations of elements in experimental solutions under alkaline oxidizing conditions.

REEs total concentration demonstrates insignificant dependence on the experiment length (Table 6.7). The concentration of La and Yb varies depending on the time of the experiment from 10 minutes to 4 days (Fig. 33).

In the experimental solutions obtained under alkaline oxidizing conditions K/Na ratio gradually increases from 1 to 2.5 with the solution-rock interaction time growth from 10 minutes to 4 days, while the same conditions and duration do not change Fe/Na ratio which is equal to 0.03. (Table 6.7).

Rb/Sr ratio in the obtained experimental solutions changes insignificantly showing no dependence of the experiment duration (Table 6.7). La/Yb_N ratio under alkaline oxidizing conditions behaves in the same way as Rb/Sr varying negligibly with variable experiment length. (Table 6.7).

In the experimental solutions obtained under acidic oxidizing conditions, Sm/Nd_N ratio slightly decreases from 0.8 to 0.5 while leaching time ranges from 10 minutes to 4 days (Table 6.7).

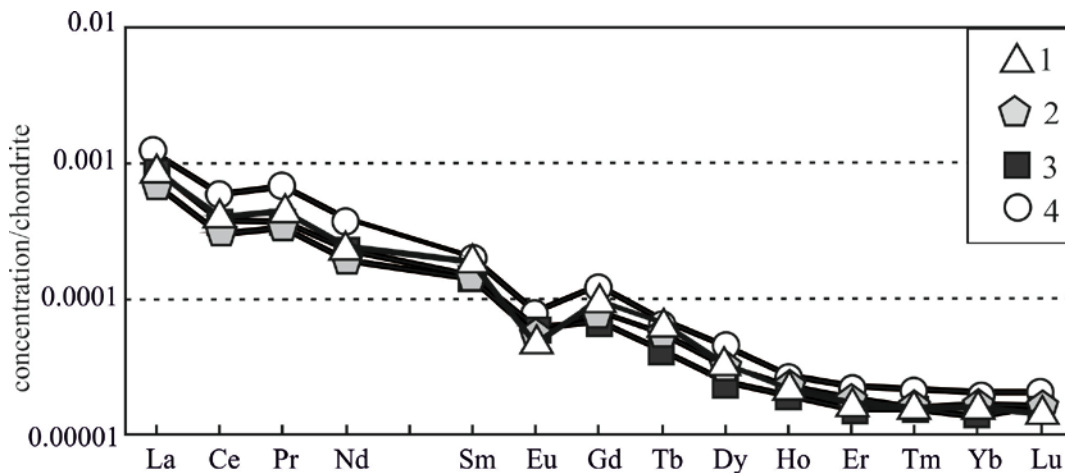


Figure 33. Distribution of rare earth elements in experimental solutions under alkaline oxidizing conditions. Symbols: 1 - solution for which T = 10 minutes; 2 - solution for which T = 1 hour; 3 - solution for which T = 1 day; 4 - solution for which T = 4 days. T is the interaction time of the solution with the rock.

Alkaline reducing conditions

Summarizing the experimental results obtained under alkaline reducing conditions, the major and trace elements in the solutions can be divided into three groups by their concentration (Table 6.11). The first group comprises K, Na, Al, and Si, whose concentrations exceed 0.1 mg/L (Figure 34). The second group encompasses Ca, Mg, Fe, and P: their concentrations vary from 0.01 to 0.2 mg/L (Figure 35). The third group includes elements with concentrations lesser than 0.01 mg/L: Rb, Sr, Ti, Ni, Mn, Pb, and Ba (Figure 36).

REEs amount with longer leaching under reducing conditions in alkaline medium decreases from 0.0007 mg/L with a leaching time of 10 minutes to 0.0004 mg/L with a leaching time of 4 days (Table 6.10).

The La concentration decreases from 0.00022 to 0.00012 mg/L during the experiment from 10 minutes to 4 days; that of Yb ran under the same conditions and timing decreases by an order of magnitude. (Fig 37, Table 6.12).

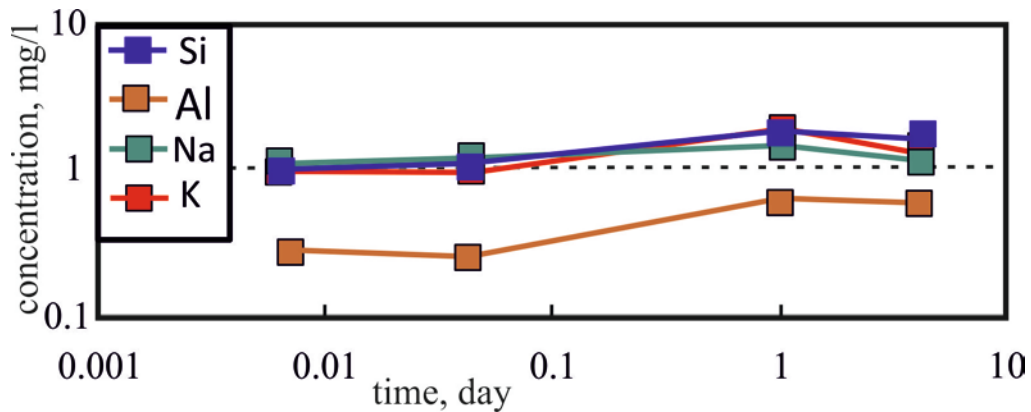


Figure 34. Concentrations of elements in experimental solutions under alkaline reducing conditions.

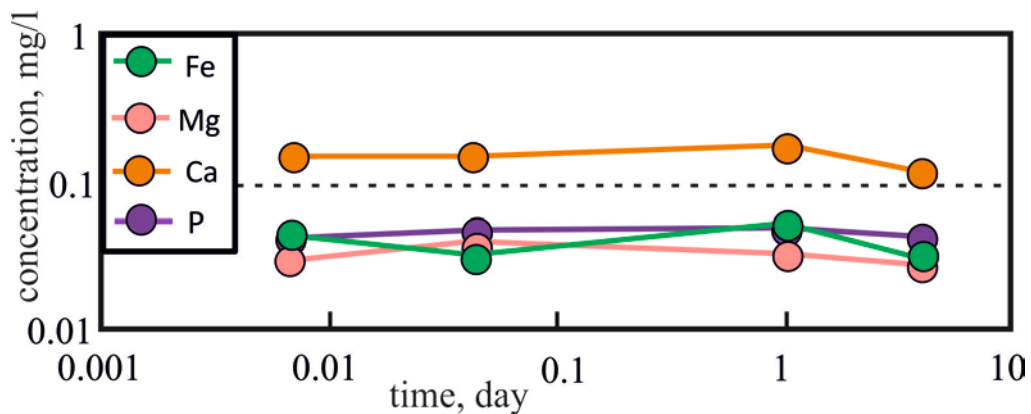


Figure 35. Concentrations of elements in experimental solutions under alkaline reducing conditions.

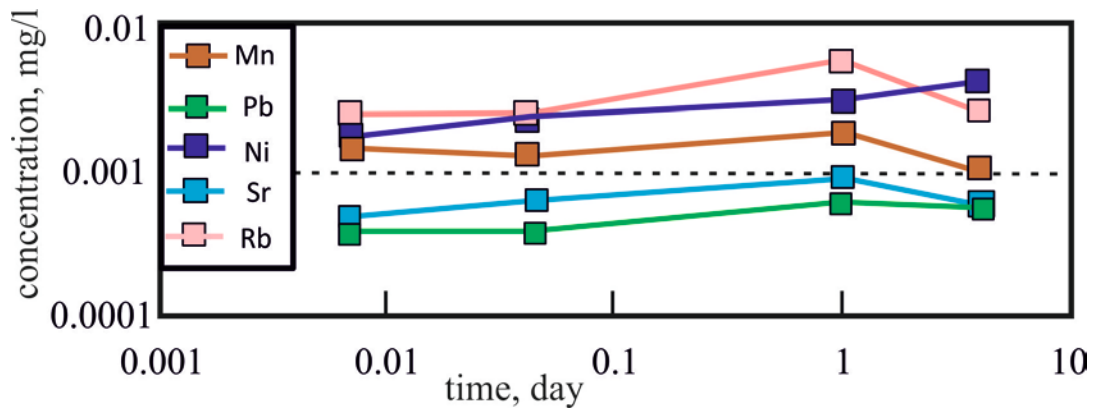


Figure 36. Concentrations of elements in experimental solutions under alkaline reducing conditions.

In the experimental solutions obtained under alkaline reducing conditions, K/Na gradually grows from 0.9 to 1.16 while the solution-rock interaction lengthens from 10 minutes to 4 days (Table 6.10). When experimental solutions leach the rock from 10 minutes to 4 days, Fe/Na ratio behaves steadily (Table 6.10). Rb/Sr in the obtained experimental solutions changes insignificantly independently of the experiment duration (Table 6.10). La/Yb_N value in the experimental solutions obtained under alkaline oxidizing conditions varies insignificantly at different experiment duration. Likewise Sm/Nd_N ratio in the experimental solutions obtained under acidic oxidizing conditions changes inconsiderably (Table 6.10).

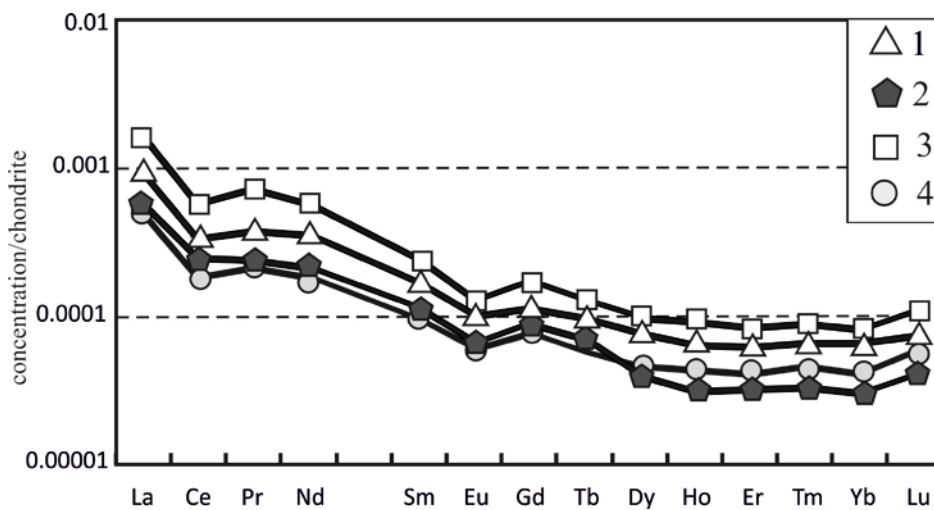


Figure 37. Distribution of rare earth elements in experimental solutions under alkaline reducing conditions. Symbols: 1 - solution for which $T = 10$ minutes; 2 - solution for which $T = 1$ hour; 3 - solution for which $T = 1$ day; 4 - solution for which $T = 4$ days. T is the time of interaction of the solution with the rock.

Neutral reducing conditions

The experimental results, obtained under neutral reducing conditions have shown that the major rock-forming and trace elements in the solutions may be divided into three groups according to their concentration (Table 6.14). The first group includes Si, K, Na, and Ca: their concentrations well exceed 0.1 mg/L (Figure 38). The second group comprises Al, Mg, Fe, and P: their concentrations vary from 0.01 to 0.1 mg/L (Figure 39). The third group includes elements whose concentration is less than 0.01 mg/L: Mn, Ni, Sr, and Pb. (Figure 40).

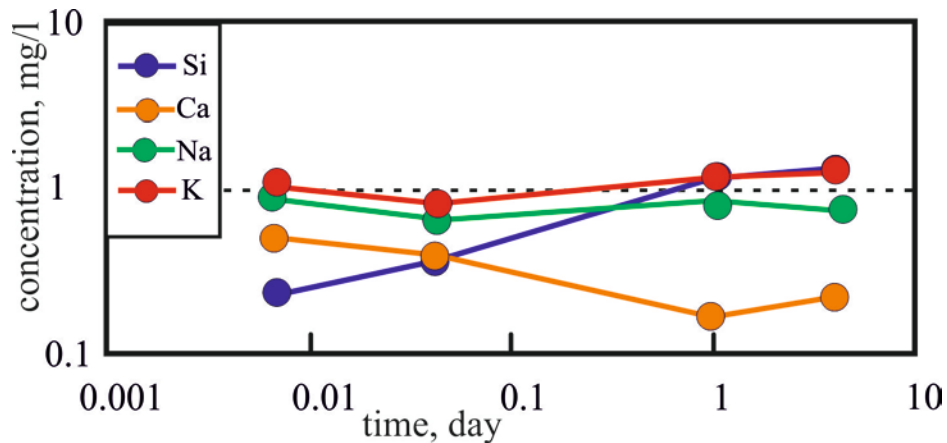


Figure 38. Concentrations of elements in experimental solutions under neutral reducing conditions.

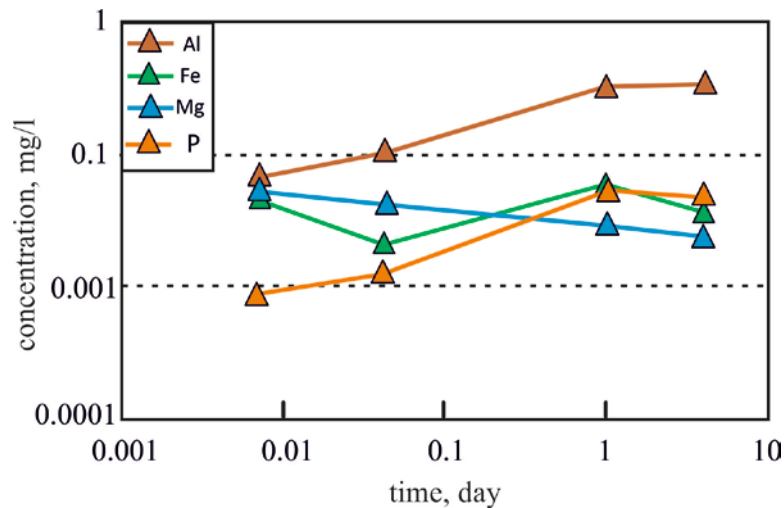


Figure 39. Concentrations of elements in experimental solutions under neutral reducing conditions.

Amount of rare earth elements with increasing time in neutral reducing medium decreases from 0.002 mg/L (10 minutes leaching) to 0.0005 mg/L (4 days leaching) (Table 6.13).

In similar conditions La concentration decreases from 0.0006 to 0.00015 mg/L, while, concentration of Yb decreases by an order of magnitude when the experiment lengthen from 10 minutes to 4 days (Table 6.15).

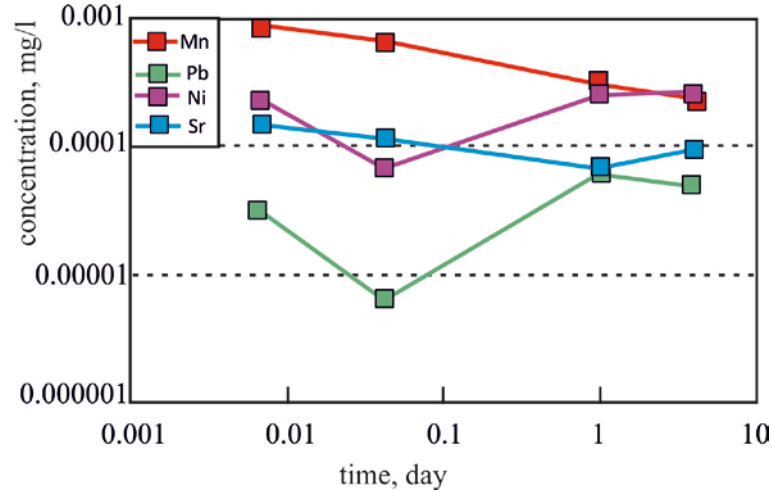


Figure 40. Concentrations of elements in experimental solutions under neutral reducing conditions.

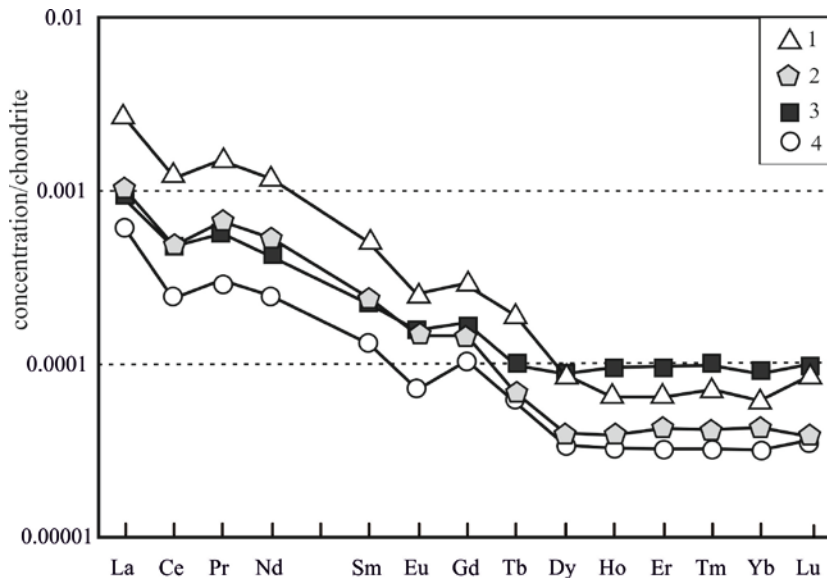


Figure 41. Distribution of rare earth elements in experimental solutions under neutral reducing conditions. Symbols: 1 - solution for which $T = 10$ minutes; 2 - solution for which $T = 1$ hour; 3 - solution for which $T = 1$ day; 4 - solution for which $T = 4$ days. T is the interaction time of the solution with the rock.

The experimental solutions, obtained under neutral reducing conditions, show minute K/Na variations being of c. 1.3. Fe/Na ratio does not change in the solutions, when leaching lasts from 10 minutes to 4 days (Table 6.13). Rb/Sr ratio in the experimental solutions rises from 1.5 to 3 in

longer experiments (Table 6.13). The experimental solutions obtained under neutral reducing conditions demonstrate La/Yb_N ratio decrease from 44.4 in 10 minutes experiment to 19.5 when rock-solution interaction lasted for 4 days (Table 6.13). Sm/Nd_N ratio of the experimental solutions changes insignificantly under acidic oxidizing conditions (Table 6.13).

Thus, only acidic oxidizing conditions brings the total cations concentration in the solutions well above 20 mg/L, reaching 115 mg/L in long-lasting experiments. An oxygen-free atmosphere and alkaline medium has been shown unable to promote formation of even ultra-fresh hypergenic solutions; total cations concentration in the solutions obtained under these conditions does not exceed 10 mg/L, regardless of the experiment duration. Therefore, out of the tested media, only acidic oxidizing conditions produce solutions enriched with cations and prompt formation of a weathering crust.

The results above corroborate the first disputable proposition: **formation of Paleoproterozoic weathering crusts after granitoids occurred in oxidizing environments under influence of acidic meteoric waters with formation of poorly-mineralized drainage solutions with total cation content from 20 mg/l to 100 mg/l.**

6.2. Details of formation of the Precambrian weathering crusts in the Fennoscandian Shield

In the first series of experiments, a process of matter mobilization was simulated, applying leaching of a granitic substrate by drainage solutions. The weathering crust profile is a combination of zones of residual material (restitute) and newly formed material (authigenic component). The second series of experiments simulates interaction of the drainage solution with the authigenic component of the weathering crust.

Of the rare earth elements in hypogene conditions, only cerium can be in oxidation state of Ce^{4+} and Ce^{3+} (*De Baar et al., 1985*). A possibility of presence of cerium in both forms, Ce^{4+} and Ce^{3+} , in natural waters of modern aquafacies is confirmed by a negative cerium anomaly in oxygenated waters, while in anoxic waters the cerium anomaly is positive, that is, there is an enrichment in cerium relative to lanthanum and neodymium. pH-Eh conditions are the main factors determining distribution of cerium between the solid and liquid phases. But an effect of acid-base balance of the system upon the cerium mobility significantly exceeds the role of the redox potential. (*De Baar et al., 1985, Liu et al., 1988*).

Distribution of REEs in modern weathering profiles formed after substrates of various compositions shows lack of a common regularity of Ce anomaly formation in products of subaerial chemical weathering (*Braun et al., 1990*). Sometimes there is an accumulation of cerium on newly formed clay minerals (weathering crust after syenite in Central Africa) that produces a significant positive cerium anomaly. In other cases, cerium is removed, for example, from the weathering profile after the granitoids of Southern Europe (*Middelburg et al., 1988*) and basalts in Southeastern Australia (*Price et al., 1991*).

Results of REE geochemical studies in the Archean and Paleoproterozoic weathering profiles in different regions also show an absence of strict regularities in the cerium anomaly distribution in products of continental weathering.

Enrichment by all REEs of the oxidation zone in the hematite weathering profile after the 2.2 Ga Ongeluk basalts (South Africa) is accompanied by pronounced negative cerium anomaly, which is interpreted as evidence of Ce^{3+} removal from the residual weathering products (*Wiggering et al. 1990*). The data on REEs distribution in the chlorite and sericite zones of the weathering profile after the Mount Rho c.2.8 Ga-old basalts (Western Australia) are also considered as evidence in favor of reducing conditions during continental weathering in the Late Archean. (*Yang et al., 2002*).

On the other hand, a weathering crust older than 2.0 Ga after the Archean Ville Marie granites (Quebec, Canada), demonstrated a positive cerium anomaly in the upper part of the 13-meter profile, suggesting Ce^{3+} oxidation in the most altered part of the profile (Panahi *et al.*, 2000). However, the Pronto paleosoil upon the Archean alkaline granites (Eliot Lake, Ontario, Canada), has no cerium anomaly (Nedachi *et al.*, 2005). In the 2.45 Ga-old Cooper Lake profile after basic volcanics in the same region, Ce distribution is considered to witness a subaerial weathering under anoxic conditions (Utsunomiya *et al.*, 2003).

Results of the carried out experiments showed that the total concentration of cations in all the experimental solutions is similar and ranges from 10 to 50 mg/L (Table 6.16, 6.19, 6.22). At that, the highest concentrations are observed in acidic solutions (Table 6.16), while the lowest one – in alkaline leachates (Table 6.22). In general, total mineralization in all the experimental solutions increases insignificantly with the experiment duration lengthening.

Under acidic and neutral conditions, 3 groups of elements may be distinguished according to their concentrations in the solution (Table 6.17, 6.20). The first group comprises Ca, whose concentration exceeds 10 mg/L. Depending on the experiment duration, Ca concentration gradually increases from 15 mg/L when rock-solution interaction lasts 10 minutes to 46 mg/L after c. 1 week leaching (figure 42, 44).

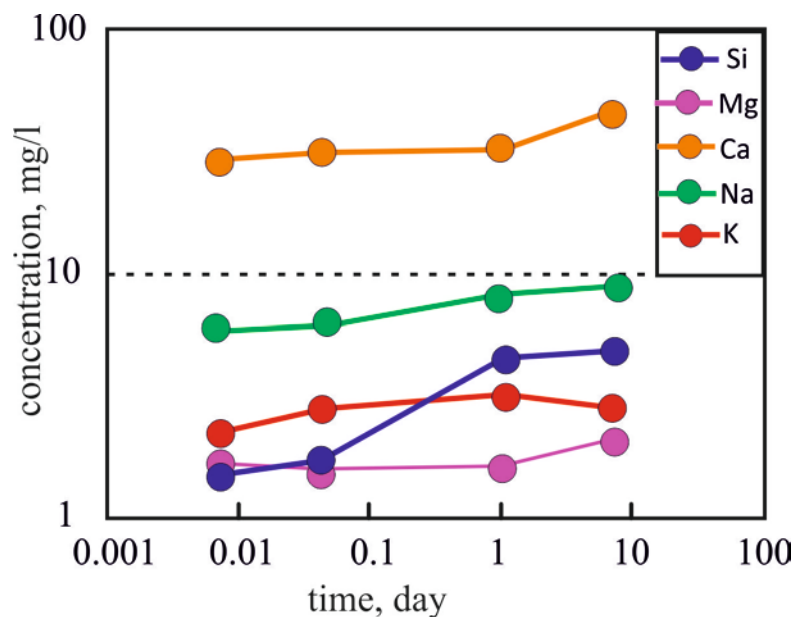


Figure 42. Concentrations of elements in solution when interacting with clay minerals under acidic conditions.

Elements of the second group are Si, Mg, Na, and K: their concentrations vary from 1 to 10 mg/L. The third group includes elements with concentrations <0.2 mg/l: Al, Fe, Mn, Ba, Sr, Pb, P, Ni, and Rb (figure 43, 45).

Under alkaline conditions, the solution contains no elements with concentration above 10 mg/L. Three groups of elements may be distinguished in the obtained experimental solutions by their concentrations (Table 6.23).

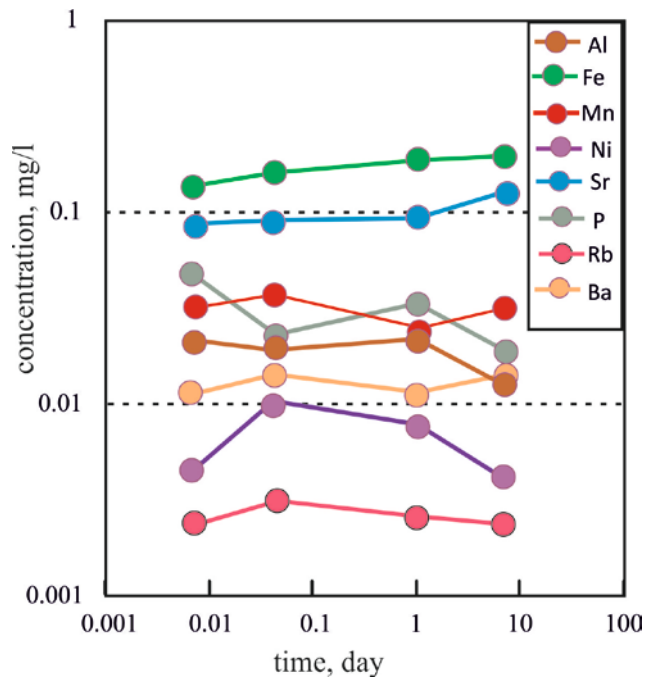


Figure 43. Concentrations of elements in solution when interacting with clay minerals under acidic conditions.

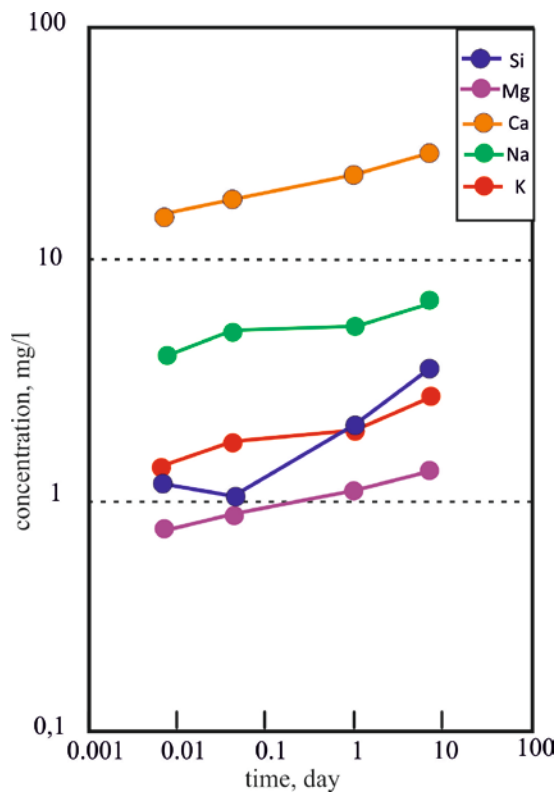


Figure 44. Concentrations of elements in solution when interacting with clay minerals under neutral conditions.

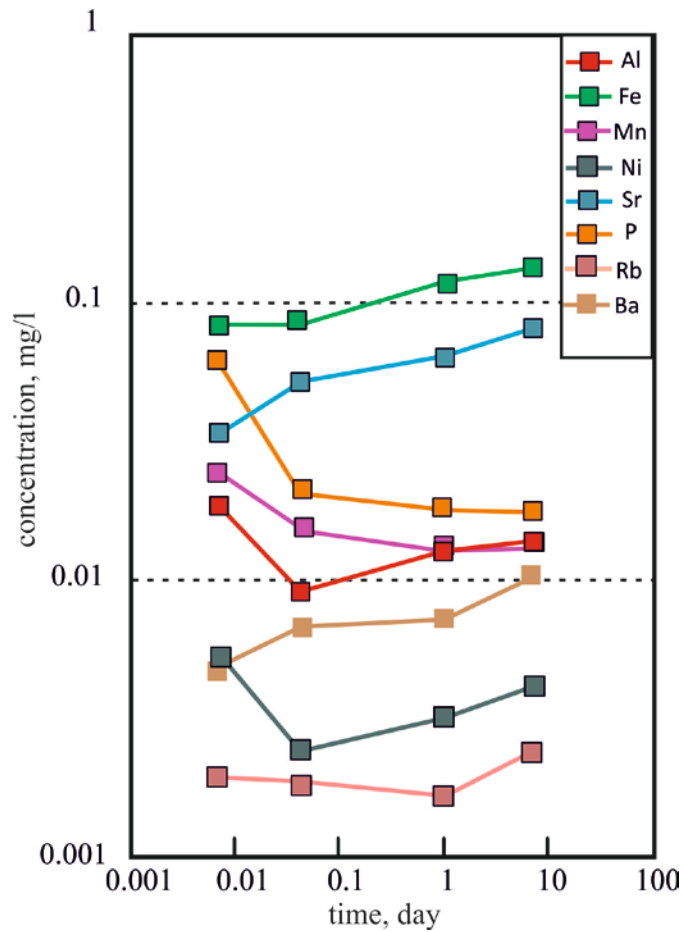


Figure 45. Concentrations of elements in solution when interacting with clay minerals under neutral conditions.

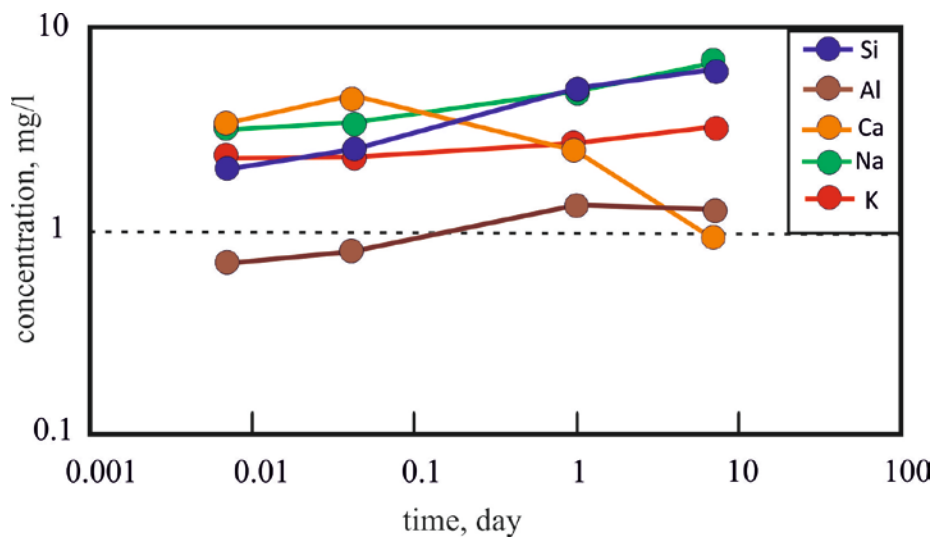


Figure 46. Concentrations of elements in solution when interacting with clay minerals under alkaline conditions.

The first group encompasses Ca, Si, Na, K, and Al, with concentrations ranging from 1 to 10 mg/L (figure 47). Elements of the second group are Mg, P, and Fe, whose concentrations vary from 0.1 to

1 mg/L (figure 48). The third group includes elements, with concentrations of 0.01 mg/L or less: Mn, Ba, Sr, and Rb.

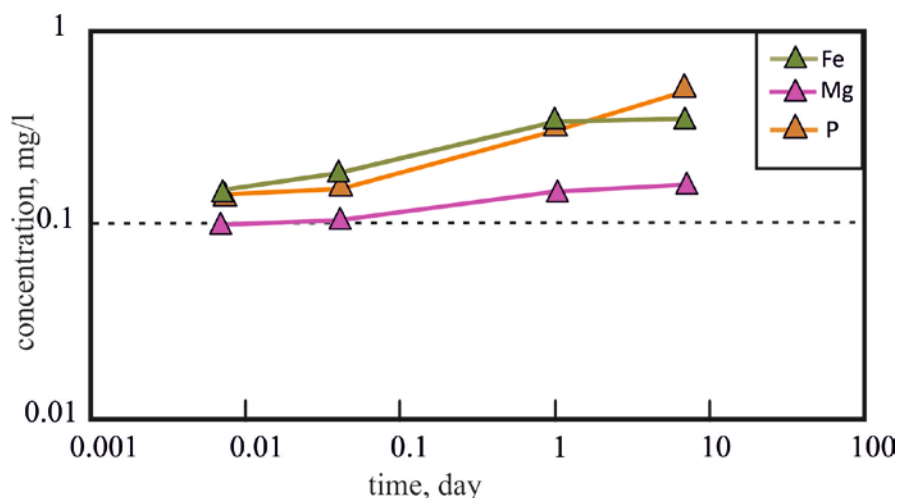


Figure 47. Concentrations of elements in solution when interacting with clay minerals under alkaline conditions.

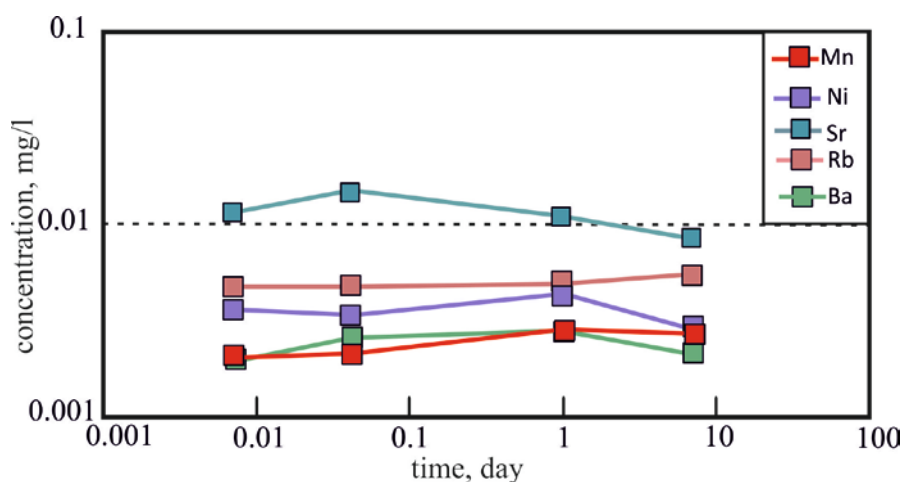


Figure 48. Concentrations of elements in solution when interacting with clay minerals under alkaline conditions.

In the obtained experimental solutions at pH = 3 and 7, K/Na ratio changes insignificantly around 0.05. The Fe/Na ratio in all solutions is less than 0.1, while that of Rb/Sr is < 1 (Table 6.16, 6.19, 6.22).

Total REE concentration in the alkaline solutions is almost an order of magnitude higher than that obtained under other conditions. The lanthanides pattern in the acidic and neutral solutions differs significantly from alkaline ones (Figure 49-51). The alkaline solutions demonstrate a noticeable enrichment by LREE; their La/Yb_N grows with an increase of the solution-rock interaction, being 5 (after 10 minutes) and rising to 10 (1 week leaching) (Table 6.22). In acidic and neutral solutions La/Yb_N is similar but does not exceed 3 (Table 6.16, 6.19). In the acidic solutions, Sm/Nd_N elevates from 0.5 in the 10 minutes experiment to 1 in 4 days-long one. The neutral and

alkaline solutions have Sm/Nd_N , below 1, being almost independent of the rock –solution interaction duration.

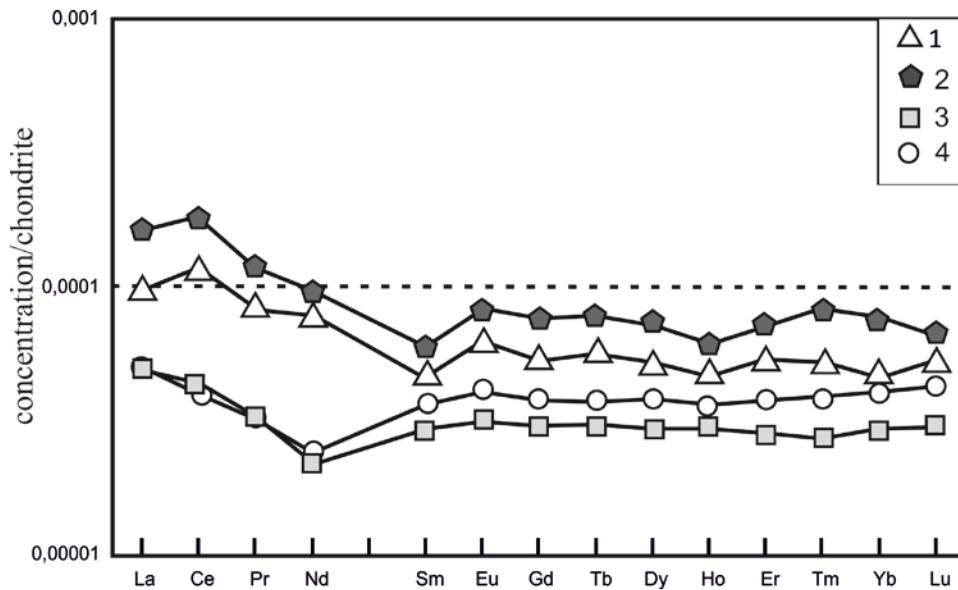


Figure 49. Distribution of lanthanides in solutions, after leaching of the autogenic component under acidic conditions. Symbols: 1 - solution for which $T = 10$ minutes; 2 - solution for which $T = 1$ hour; 3 - solution for which $T = 1$ day; 4 - solution for which $T = 4$ days. T is the time of interaction of the solution with the rock.

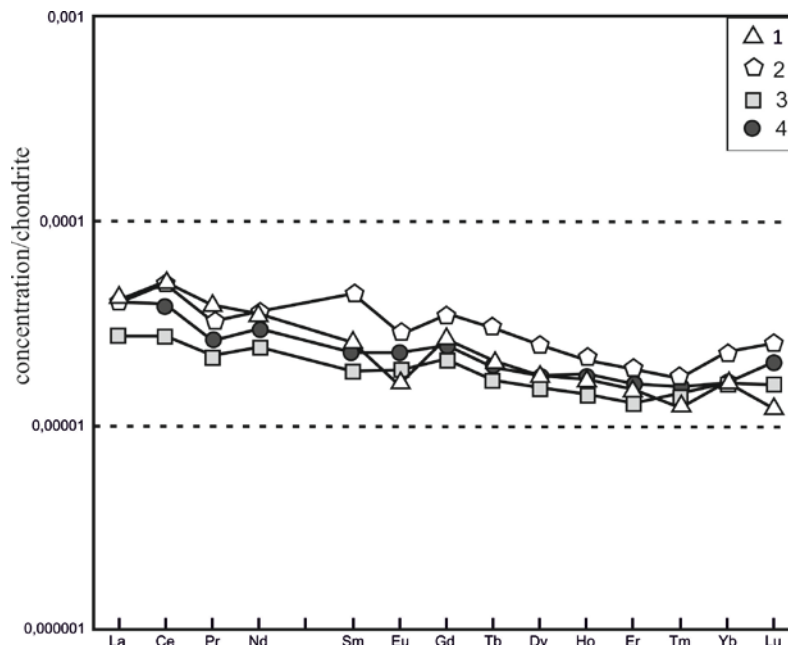


Figure 50. Distribution of lanthanides in solutions after leaching of the autogenic component under neutral conditions. Symbols: 1 - solution for which $T = 10$ minutes; 2 - solution for which $T = 1$ hour; 3 - solution for which $T = 1$ day; 4 - solution for which $T = 4$ days. T is the time of interaction of the solution with the rock.

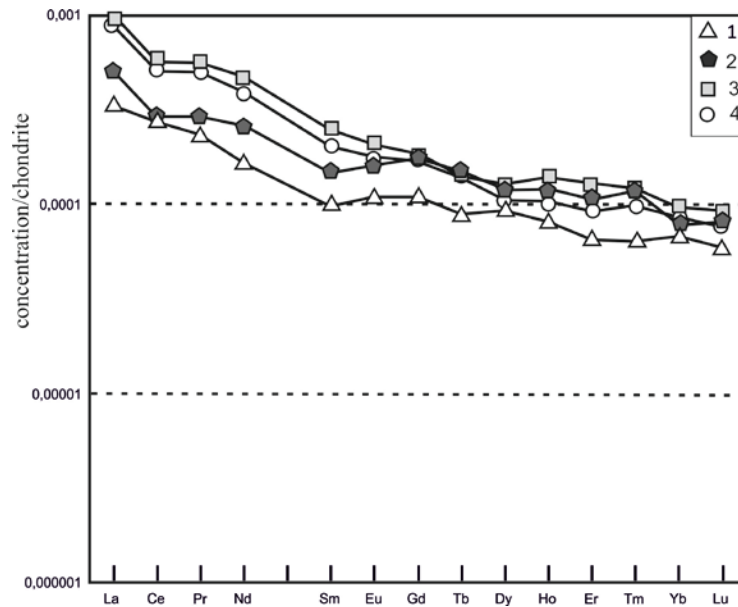


Figure 51. Distribution of lanthanides in solutions after leaching of the authigenic component under alkaline conditions. Symbols: 1 - solution for which $T = 10$ minutes; 2 - solution for which $T = 1$ hour; 3 - solution for which $T = 1$ day; 4 - solution for which $T = 4$ days. T is the time of interaction of the solution with the rock.

In the all leaching experiments, the solutions' pH changes after interaction with the formation of alkaline solutions: their pH grows to 8.5 - 10.0, regardless of the initial value. At the same time, active leaching with formation of the solutions with total cation's concentration above 20 mg/L is achievable only in an oxidizing environment and initial $\text{pH} = 3$. These results, within a framework of conditionally-sequential model of two-stage solution-rock interaction, allow to suggest that Early Precambrian hypergenic profiles were formed by acidic solutions in an oxygen atmosphere as well as an alkaline chemistry of drainage waters during their interaction with the authigenic component of the weathering crust. The obtained experimental results are in agreement with geological observations on structure of the Early Precambrian weathering crusts in the Baltic Shield, in which a zone of authigenic carbonates formation is recognized in the most of hypergene objects (*Matrenichev et al., 2011*). Therefore, to model a redistribution of chemical components in the hypergene profile, we used the results of the granitoids leaching by acid solutions in an oxidizing atmosphere and the results of interaction of the alkaline solutions with the authigenic component of the weathering crust.

In drainage solutions interacting with the authigenic component, REEs' concentration sharply decreases in comparison with that in the solutions after leaching of granite-gneisses (Figure 52). At that, La/Yb_N ratio decreases from 670 in solutions after interaction with granitoids to 5 after interaction with clay minerals. Thus, the authigenic component of the weathering crust is enriched

by light REEs as a result of their sorption from drainage solutions, while the La/Yb_N ratio will depend on the granitoids leaching duration.

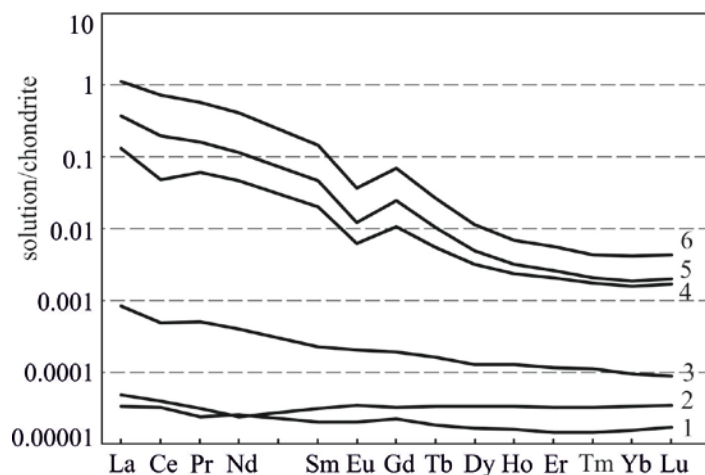


Figure 52. Distribution of REE in experimental solutions. 1-3 interaction with the clay fraction of cave sediments, time - 1 day, pH of solutions: 1 - pH = 7, 2 - pH = 3, 3 - pH = 10; 4-6 leaching of granitoids with acid solutions in an oxidizing atmosphere, leaching time: 4 - 1 hour, 5 - 1 day, 6 - 4 days.

The experimental studies on rocks interaction with aqueous solutions of different acidity have shown that the total concentration of cations in all experimental solutions is similar, while the lanthanides concentration in solutions obtained through interaction with an authigenic component is much lower than in leachates obtained as a result of digesting the granitoids due to sorption of LREE by clay minerals.

The granitoids leachates demonstrate insignificant compositional HREEs dependence on the leaching time (Figure 53). Lengthening of interaction elevates concentration of LREE but suppresses Ce anomaly. The latter diminishes in the more durable experiments with minimal Ce anomaly ($Ce/Ce^* = 0.93$) obtained in the longest 1 month leaching experiment; the maximum value of $Ce/Ce^* = 0.67$ has been produced by a 6 seconds-long experiment.

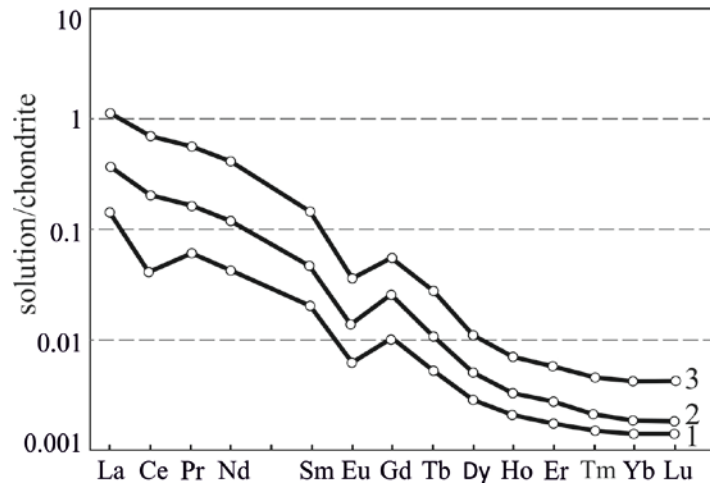


Figure 53. Distribution of REE in experimental solutions for leaching granitoids under acidic oxidizing conditions, depending on the interaction time: 1 – 10 min, 2 – 1 day, 3 – 4 days.

In the authigenic component of the weathering crust the Ce anomaly value would also depend on solutions character in the granitoids draining zone. A short-term leachates and, accordingly, the clayey zone of a weathering crust correspond to high humidity conditions with active drainage of a hypergene zone, producing a negative cerium anomaly. The long-term exposure experiments simulate arid conditions and are characterized by the absence of cerium anomaly in solutions and in the clayey zone of the weathering crust.

In drainage solutions, when interacting with the authigenic component, the initial concentration of lanthanides decreases from 1 mg/l to 1 µg/l. At that, the La/Yb_N ratio in solutions decreases from 85-700 (after contact with the granites), to 5 after interaction with clays. Hence, the authigenic component of the weathering crust is enriched by LREEs as a result of sorption from drainage solutions. The La/Yb_N ratio depends on the granitoids leaching length. A quick leaching will raise La/Yb_N ratio to 80, but leaching prolongation boosts it up to 500 and more.

The experimental studies of the interaction of rocks authigenic component with aqueous solutions of different acidity have shown that the total concentration of cations of all experimental solutions is close (table 6.16, 6.19, 6.22), while the concentration of lanthanides in solutions obtained after the interaction of solutions with an authigenic component is much lower than in solutions obtained as a result of leaching of granitoids (table 6.1), mainly due to the sorption of light REE on clay minerals (*Matrenichev, Klimova, 2017*). The huge sorption capacity of the mixed-layer illite-smectite, which makes up at least half of the volume of the newly formed part of the weathering profile, ensures the purification of drainage solutions from most of the cations. The U concentration decreases from 1–2 µg/L in solutions after leaching (see Table 6.2) to 0.1 µg/L in solution after interaction with the clay fraction (see Table 6.23). Solutions differ similarly in the

concentrations of many other indicator elements, such as Sr (from 50 to 10 $\mu\text{g/L}$), Rb (from 13 to 5 $\mu\text{g/L}$), Ba (from 53 to 2.5 $\mu\text{g/L}$) (table 6.2, 6.23).

Thus, the authigenic component of the weathering crust absorbs most of the material mobilized during the leaching of granitoids. The exceptions are Si and Na, whose concentrations increase even more after the interaction of solutions with the clay fraction, and Al and K, whose concentrations practically do not change. As a result, the authigenic component of the weathering crust acquires a spectrum of distribution of rare-earth elements, which is identical to the spectrum of drainage solutions after leaching of granitoids, and drainage waters leaving the weathering profile become ultrafresh.

The composition of solutions after granitoid leaching is characterized by slight variations of heavy lanthanides depending on the interaction time (figure 53). At the same time, an increase in the interaction time leads to an increase in the concentration of light REE and at the same time to a decrease in the magnitude of the Ce anomaly.

The value of the Ce anomaly decreases with an increase in the duration of the experiment. The minimum value of the Ce anomaly was obtained as a result of the longest experiment $\text{Ce/Ce}^* = 0.91$ with a leaching time of 4 months; the maximum value of $\text{Ce/Ce}^* = 0.67$ with a time of 6 seconds.

The value of the Ce anomaly in the authigenic component of the weathering crust will also reflect the features of the solutions of the granitoids leaching zone. Experiments with a short solution - rock interaction simulate the conditions of high humidity and active drainage of the hypergenesis zone and are characterized by a negative cerium anomaly in the drainage solutions and, accordingly, in the clay zone of the weathering crust. Long-term exposure experiments simulate arid conditions and are characterized by the absence of cerium anomaly in solutions and in the clayey zone of the weathering crust.

The results presented in this section make it possible to substantiate the second protected position: **the lanthanides concentration in the drainage solutions of the weathering profile after granitoids decreases from 1 mg/l to 1 $\mu\text{g/l}$ as a result of interaction with the authigenic component of the weathering crust. The magnitude of the cerium anomaly in the drainage solutions depends on drainage intensity in the weathering profile.**

Inorganic components of the environment were of key importance for the possibility of the birth of the first organic cells on Earth. Modern ideas about the salt composition of ancient oceans postulate the dominance of Na over K (*Ginetsinsky, 1964; Prosser, 1977*). A hypothesis has been published about the possibility of the appearance of the first forms of life in minerals enriched with

potassium, like mica (*Hansma, 2010*). The results of biochemical studies indicate the impossibility of protein synthesis in a medium with a low concentration of K in relation to Na (*Spirin et al., 1971; Maden et al., 1968; Monro et al., 1967; Traut, 1964; Natochin, 2010*). The presence of strong acids in drainage solutions or in atmospheric precipitation determined the features of migration of many elements (including nutrient elements) in the Archean-Paleoproterozoic hypergenesis zone. Due to the ability of potassium to bind with stronger acids (*Shcherbina, 1963*), its content in solutions formed by the interaction of aluminosilicate minerals with strong acids is higher than that of sodium.

Experiments on leaching rocks with solutions have shown that the leaching of granitoids took place under acidic oxidizing conditions (*Klimova, Matrenichev, 2017*). In the process of leaching rocks with experimental solutions, the pH value increases from acidic to alkaline. The alkalinity of the solution increased and drainage solutions by the time of their interaction with the authigenic minerals of the clayey weathering crusts of the Paleoproterozoic had an alkaline reaction, which is confirmed by experimental studies, as well as field observations - authigenic carbonates were found in all Precambrian weathering crusts (*Klimova, Matrenichev, 2015; Klimova, Alfimova, 2006*).

In experimental solutions, after leaching of granitoids with an acidic solution with free access of oxygen, the K/Na ratio gradually increases from 1.3 to 2.8 with an increase in the solution-rock interaction time from 10 minutes to 1 months (Table 6.1). When the authigenic component interacts with an alkaline solution in an oxidizing environment, the K/Na ratio gradually decreases from 0.7 to 0.5 with an increase in the interaction time from 10 minutes to 4 days (Table 6.22). The K/Na ratio in experimental solutions, after interaction with the clay fraction, is significantly less than in solutions for leaching granitoids (*Klimova, Matrenichev, 2020*). A decrease in this ratio is mainly due to an increase in the Na concentration after interaction with clay minerals.

The zone of leaching of the weathering profile on a granitoid substrate in combination with drainage solutions, for which $K/Na > 1$ can be considered as favorable environmental factors for the emergence of life in continental settings at the earliest stages of the geological history of the Earth (*Natochin et al., 2012*).

The results presented in this section make it possible to substantiate the third protected position: **the region of existence of drainage solutions with a predominance of K over Na, during the weathering of acidic rocks, is limited by the weathering profile.**

Main results

The carried out detailed geological, mineralogical, petrographic and geochemical studies of the Paleoproterozoic weathering crust by granitoids in Karelia have demonstrated that the main authigenic clay component of the these weathering crust is an illite-smectite mixed-layer aggregate.

The obtained results indicate that the REE distribution in drainage waters migrating along Precambrian granitoids was controlled by the acid-base regime and drainage conditions, but not by the redox balance in the contemporary atmosphere.

Acid leaching experiments on the granitoid rocks have revealed redistribution of REEs between the substrate and the drainage solutions. Being removed from the weathering profile, REEs were then absorbed by clay minerals in the weathering crust clay zone, while the drainage solutions, leaving the profile, were depleted by them.

Finally, the author believes that the experimental approach covers only a few models of hypergenesis. The expansion of the range of methods will make it possible to better understand the processes of weathering on the Fennoscandian Shield in the Paleoproterozoic.

References

1. *Alfimova N.A., Matrenichev V.A.* Continental weathering in the early Precambrian: features of mineral transformations and composition of hypergenic solutions. //Lithology and history. Fossils. 2006. No. 6. pp. 518-529.
2. *Alfimova N.A.* Geological structure and chemical composition of Paleoproterozoic weathering crusts of Karelia. Collection of articles by young scientists of the IGSD RAS 2010, pp. 183-213.
3. Geological evolution and self-organization of the water-rock system. The water-rock system in the Earth's crust: interaction, kinetics, equilibrium, modeling. Gl. ed. S. L. Shvartsev. Vol.1, Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2005. 243 p.
4. *Ginetsinsky A.G.* Physiological mechanisms of water-salt equilibrium. M.; L., 1964. 427 p.
5. *Ginzburg I. I.* The main issues of weathering crust formation and their significance in the search for mineral deposits. / Geology of ore deposits. 1963, No. 5, pp.21-36.
6. *Golovenok V. K.* Precambrian weathering crusts, their features and methods of lithological and geochemical study. Dry: Precambrian weathering crusts. M., 1975, pp.16-27.
7. *Gorbachev B.F., Romanova T.A., Elmasheva E.V., Demyanov A.V.* Kaolin bearing of the Mesozoic weathering crust in the Middle Urals. //Exploration and protection of mineral resources. 2009, pp. 37-44.
8. *Graizer M.I., Ipatov M.M.* Continental breaks and methods of their detection in Precambrian metamorphic strata. M, 1985, pp. 5-9
9. *Dir U.A., Howie R.A., Zusman J.* Rock-forming minerals. Moscow: Mir, 1966. Vol. 4. 482p.
10. *Dyakonov Yu.S.* Semi-quantitative radiographic determination of clays (layered silicates). M., 1984. 25c.
11. *Klimova E.V., Alfimova N.A., Matrenichev V.A.* Clay deposits of caves – modern analogues of the oldest hypergenic formations. Materials of the conference "Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-North Ural segment". Syktyvkar, 2005 pp.68-70.
12. *Klimova E.V., Alfimova N.A.* Conditions of continental weathering in the Precambrian. Hypergenic transformations of early Proterozoic granites of the Lekhta structure (S. Karelia). Materials of the conference "Geology, minerals and geocology of the North-West of Russia", Petrozavodsk, 2006. pp.140-143.

13. *Klimova E.V.* Mineral composition of clay deposits of caves. Collection of articles by young scientists of the IGSD RAS, 2010, pp.213-222.
14. *Klimova E. V., Matrenichev V. A., Alfimova N. A., Matrenichev A. V., Matrenichev N.* In: Evidence of extensive development of weathering processes in the Archaean Foundation M. Anvyarovich structure. Materials of the conference "Actual problems of Precambrian geology, geophysics and geoecology". Petrozavodsk, 2015 p.56-57.
15. *Klimova E.V., Matrenichev V.A.* Experimental studies of the redistribution of elements during the leaching of granitoids in oxygen and anaerobic conditions. In the collection: The geological evolution of the interaction of water with rocks. Materials of the Second All-Russian Conference with international participation. Vladivostok, 2015. pp.191-193.
16. *Klimova E.V., Matrenichev V.A.* Experimental leaching of granitoids. An attempt to solve the K/Na paradox. In the collection: Materials of the XII International School of Earth Sciences named after Professor L.L. Perchuk (ISES-2020). 2020. p.
17. *Levchenkov O.A., Nikolaev A.A., Bogomolov E.S., Yakovleva S.Z.* Stratigraphy. Geological Correlation, 1994, vol. 2. No. 1. pp. 3-9.
18. *Lukashev K.I.* Zonal geochemical types of weathering crust on the territory of the USSR. Minsk BSU, 1956. 304 p.
19. *Lukashev K.I.* Essays on the geochemistry of the hypergenesis zone. Mn.: Publishing House of the Academy of Sciences of the BSSR, 1963. 446s.
20. *Lukashev K.I.* Geochemical behavior of elements in the hypergenic cycle of migrations. Mn.: Publishing House of the Academy of Sciences of the BSSR, 1964g. 463 p.
21. *Makarenko F.A., Zverev V.P.* Underground chemical runoff on the territory of the USSR. "Litol. and useful. iskop." No.6, 1970, pp. 30-37.
22. *Matrenichev V.A., Alfimova N.A., Levchenkov O.A., Savatenkov V.M., Belyatsky B.V., Astafyeva M.M., Makeev A.F., Yakovleva S.Z.* Stratigraphy and isotopic age of the Lopiysky complex of the Lekhtin structure, North Karelia. // Stratigraphy, Geological Correlation, 2011, volume 19, 5, pp. 3-25.
23. *Matrenichev V.A., Klimova E.V.* Clay deposits of caves. Bulletin of St. Petersburg University. Series 7. Geology. Geography. 2015. No. 4. pp. 65-82.
24. *Matrenichev V.A., Klimova E.V.* Experimental modeling of conditions for the formation of Precambrian weathering crusts. Features of drainage solutions and redistribution of lanthanides in the hypergenic profile // Bulletin of St. Petersburg University. Earth Sciences. Vol. 62. No. 4. 2017. pp. 389-408.

25. Migmatization and granite formation in various thermodynamic regimes. L.: Nauka, 1985. 310 P.
26. *Miller Yu.V.* Structure of Archean greenstone belts. M.; L., 1988. 143 p.
27. *Mikhailov. M.* Ore-bearing weathering crusts. L.: Nedra, 1986. 238 p.
28. *Natochin Yu.V., Felitsyn S.B., Klimova E.V., Shakhmatova E.I.* K⁺/Na⁺ in the extracellular fluid of animals, during the weathering of granitoids and the problem of the emergence of life // *Journal of Evolutionary Biochemistry and Physiology*. 2012. Vol. 48. No. 4. pp. 409-416
29. *Negrutsa T. F.* Paleogeography and lithogenesis of the early Proterozoic region of the junction of Karelians and Belomorids. L.: LSU Publishing House, 1979. 255c.
30. *Pedro J.* Experimental studies of geochemical weathering of crystalline rocks. Fundamental works of foreign scientists in geology, geophysics and geochemistry. Moscow, 1971. 252 p.
31. *Perelman, A. I.* Geochemistry of epigenetic processes. M., 1968. 332p.
32. *Perelman, A. I.* Geochemistry of elements in the supergene zone. M., 1972. 288p.
33. *Perelman, A. I.* *Geochemistry of the biosphere*. M., 1973. 168c.
34. *Perelman, A. I.* Geochemistry of the landscape. M., 1975. 342p.
35. *Polynov, B. B.* Selected works. M., 1956. 751 p.
36. *Prosser L.* Inorganic ions // *Comparative physiology of animals*. M., 1977. Vol.1. pp. 177-240.
37. Weathering crust. Part 1. Weathering processes. The main phases and forms of the weathering crust and their distribution. L., 1934. 240c.
38. Early Precambrian of the Baltic Shield. Gl. ed. Glebovitsky. St. Petersburg, 2005. 711p.
39. X-ray methods of studying and structure of clay minerals, ed. Brown G., M. 1965g. 600 p.
40. *Svetov A.P., Sviridenko L.P.* Stratigraphy of Precambrian Karelia. Sortavala beetroot series of the Ladoga region. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 1992. 151 p.
41. *Sergeeva E.I.* Pelitollite family - pelitic, clay rocks in the book. Systematics and classification of sedimentary rocks and their analogues/Ed. V. N. Shvanov. St. Petersburg, 1998.352p
42. *Sokolov V.N.* Clay rocks and their properties // *Soros Educational Journal*. 2000. No.9, pp. 59-65.
43. *Sorokina O.A., Zarubina N.V.* The content of chemical elements in the alluvial soils of the bottom deposits of the Crekiurkan (basin. Cupid).*Soil science*. 2013, No. 6, pp. 681-690.
44. *Spirin A.S., Gavrilova L.P.* Ribosome. M., 1971. 271s.

45. *Tolkachev S.S.* Table of interplane distances.L., 1955. 132 p.
46. *Felitsyn S.B., Alfimova N.A., Klimova E.V.* Fractionation of REE during acid leaching of granitoids // *Lithology and minerals*. 2011. No. 4. pp. 439-442.
47. *Kharitonovl.Ya.* Stratigraphy and structure of the Karelians of the eastern part of the Baltic Shield. M., 1966. 355 p.
48. *Heiskanen K.I.* Karelian geosyncline. L., 1980, 168s.
49. *Shakir Yu.A.* List of classified caves of the CSTE. M., 1989.
50. *Shlykov V.G.* X-ray studies of soils, M., 1991. 184s.
51. *Shuldiner V.I., Kozyreva I.V., Baltybaev Sh.K. et al.* Pluto-metamorphic evolution of the Western Ladoga region: a new model // *Region. Geol. And metallogeny*. 1995, No. 4. pp. 52-62.
52. *Shuldiner V.I., Kozyreva I.V., Baltybaev Sh.K. et al.* Age and formation division of Early Precambrian formations of the Northwestern Ladoga region // *Stratigraphy. Geol. Correlation*. 1996. Vol.4, No. 3. pp. 11-22.
53. *Shcherbina V.V.* Differences in geochemical processes involving potassium and sodium // *Geochemistry*.1963. No.3. pp. 229-236.
54. *Alfimova N.A., Kuznetsov A.B., Klimova E.V., Bekker A.* Archean-Proterozoic unconformity in the Fennoscandian Shield: geochemistry and Sr, C and O isotope composition of Paleoproterozoic carbonate-rich regolith from Segozero Lake (Russian Karelia) // *Precambrian Research*. 2022. V. 368. C. 106459. DOI: [10.1016/j.precamres.2021.106459](https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106459)
55. *Bekker A., Holland H.D.*, 2012. Oxygen overshoot and recovery during the early Paleoproterozoic. *Earth Planet. Sci. Lett.* 317, 295-304.
56. *Braun J-J., Pagel M., Muller J-P.* 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. V. 54. P. 781–795.
57. *Byrne R.H., Li B.* Comparative complexation behavior of the rare earths// *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. Vol.59. P. 4575-4589.
58. *Coppin F Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M.* Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182, 2002. p.57-68.
59. *DeBaarH.J. W., Bacon M.P., Brewer P.G. et al.* 1985.Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans//*Geochim et Cosmochim. Acta*. 49. P. 1943-1959.
60. *Gumsley A.P., Chamberlain K.R., Bleeker W., Soderlund U., de Kock M.O., Larsson E. R., Bekker A.*, 2017. Timing and tempo of the Great Oxidation Event. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (8), 1811-1816.

61. *Irber W.* The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Acta*, 1999, vol.63,no.3/4, pp489-508.
62. *Jahn B., Wu F., Capdevila R.* Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wodue and Baerzhe granites from the Great Xingan Mountains in NE China // *Lithos*. 2001. Vol. 59. P. 171-198.
63. *Hansma H.G.* Possible origin of life between mica sheets // *J. Theor. Biol.* 2010. Vol. 266. P. 175-188.
64. *Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P.* A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 1998. 281,pp.1342-1346
65. *Hoffman P. F., Schrag, D. P.* 2002. The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. *Terra Nova*, 14. Pp. 129-155.
66. *Holland H.D.*, 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philos. Trans. R. Soc. B: Biol. Sci.* 361 (1470), 903-915.
67. *Kawabe I.* Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic- radii and refined spin-pairing energy theory // *Geochem.J.* 1992. Vol. 26. P. 309-335.
68. *Kirsinae K., Melezhik V.A.*, 2013. Palaeoproterozoic weathered surfaces, in: Melezhik A., Kump L.R., Fallick A.E., Strauss H., Hanski E.J., Prave A.R., Lepland A. (Eds.), *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Volume 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia - Drilling Early Earth Project.* Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1409-1418.
69. *Kirschvink J. L.* Late proterozoic low-latitude glacial: the snowball Earth. 1992. In: Schopf J.W., Klein C. (eds.) *The proterozoic biosphere.* Cambridge University Press., pp. 51-52.
70. *Land J.S., Tsikos H., Cousins D., Luvizotto G., Zack T.*, 2018. Origin of red beds and paleosols in the Palaeoproterozoic Transvaal and Olifansthoek Supergroups of South Africa: provenance versus metasomatic controls. *Geol. J.* 53 (1), 191-202.
71. *Liu Y.-G., Miah M.R.U., Schmitt R.A.* 1988. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. // *Geochim et Cosmochim. Acta.* V.52. P. 1361-1361.
72. *Maden B.E.H., Monro R.E.* Ribosome-catalysed peptidyl transfer: Effects of cations and pH value // *Eur. J. Biochem.* 1968. V. 6. P. 309-316.
73. *Masuda A., Ikeuchi Y.* Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // *Geochim. J.* 1979. Vol. 13. P. 19-22.
74. *McDonough W.F., Sun S.-s.* The composition of the Earth // *Chemical Geology.* 1995. V. 120. P. 223-253.

75. *Middelburg J.J., Van Der Weiden C.H., Woittiez J.R.W.* 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks // *Chem. Geol.* V. 68. P. 253–273.
76. *Monro R.E., Marcker K.A.* Ribosome-catalysed reaction of pyromycin with a formylmethionine- containing oligonucleotide // *J. Mol. Biol.* 1967. V. 25. P. 347-350.
77. *Moufti A.M.B.* Field, mineralogical and geochemical characteristics of As-Sarat Laterite Profiles, SW Saudi Arabia. *JAKU: Earth Sci.*, Vol. 21, No. 2, 2010, pp: 47-75.
78. *Mustapha A. M., Alhassan, M.* Chemical, physico-chemical and geotechnical properties of lateritic weathering profile derived from granite basement// *Electronic Journal of Geotechnical Engineering (EJGE)*, Vol. 17(J), pp. 1885-1894.
79. *Natochin Yu. V.* The Origin of membranes. *Paleontological Journal.* 2010. V. 44, №7, pp.860-869.
80. *Nedachi Y., Nedachi M., Benett G.* 2005. Geochemistry and mineralogy of the 2.45Ga Pronto paleosols, Ontario, Canada // *Chem. Geol.* V. 214. P. 21–44.
81. *Novoselov A.A., de Souza Filho C.R.*, 2015. Potassium metasomatism of Precambrian paleosols. *Precamb. Res.* 262, 67-83.
82. *Novoselov A. A., Alfimova N.A., Matrenichev V. A., Filho C. R.* Conditions of subaerial weathering of basalts in the Neoproterozoic and Paleoproterozoic. *Precambrian Research.* 2014, V. 241 pp. 1-16.
83. *Ohmoto H.* The Archean Atmosphere, Hydrosphere and Biosphere // *Development in Precambrian Geology.* 2004. V.12. P.361-388.
84. *Panahi A., Young G.M., Rainbird R.H.* 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* V. 64. P. 2199–2220.
85. *Price, J.R., Velbel, M.A.* Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. In: Anderson, S.P., Blum, A.E. (Eds.), *Controls on Chemical Weathering.* *Chem. Geol.* 202, 2003, pp. 397–416.
86. *Price R.C., Gray C.M., Wilson R.E. et al.* 1991. The effects of weathering of rare earth elements, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia // *Chem. Geol.* V. 93. № 2. P. 245–265.
87. *Salminen P.E., Karhu, J.A., Melezhik V.A.*, 2013. Kolosjoki Sedimentary Formation: A record in the aftermath of the Paleoproterozoic global positive ^{613}C excursion in sedimentary carbonates. *Chem. Geol.* 362, 165-180.

88. *Soomer S., Somelar P., Mand K., Driese S.G., Lepland A., Kirsimae K.*, 2019. High- CO₂, acidic and oxygen-starved weathering at the Fennoscandian Shield at the Archean-Proterozoic transition. *Precambr. Res.* 327, 68-80.
89. *Takahashi, Y., Tada, A., Kimura, T., Shimizu, H.* Formation of outer- and inner-sphere complexes of lanthanide elements at montmorillonite–water interface. *Chem. Lett.*, 2000, pp.701 – 702.
90. *Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H.* W- and M-type tetrad effect in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. *Central Japan // Chem. Geol.* 2002. Vol. 184. P. 311-335.
91. *Takahashi Y., Chatellier X., Hattori K., Kato K., Fortin D.* Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology.* 2005. №219. p. 53 – 67.
92. *Taylor S.R., McLennan S.M.* The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell. 1985. 315p.
93. *Traut R.R., Monro R.E.* The puromycin reaction and its relation to protein synthesis. *J. Mol. Biol.* 1964. V. 10, P. 63-72.
94. *Utsunomiya S., Murakami T., Nakada M.* 2003. Iron oxidation state of a 2.45 Byr old paleosols developed on mafic volcanics // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* V. 62. P. 213–221.
95. *Watanabe Y., Martini J.E., Ohmoto H.* Geochemical evidence for terrestrialecosystems 2.6 billion years ago // *Nature.* 2000. Vol.408. p. 574-578.
96. *Watanabe Y., Stewart B.W., Ohmoto H.* Organic- and carbonate-rich soilformation ~ 2.6 billion years ago at Shagen, East Transvaal district, South Africa // *Geochim. Et Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. N 9. P. 2129-2151.
97. *White A., Brantley S.(Eds.)* Chemical weathering rates of silicate minerals. 1995. 583p.
98. *Wiggering H., Beukes N.J.* 1990. Petrography and Geochemistry of a 2000–2200-Ma-old Hematitic Paleo-Alteration Profile on Ongeluk Basalt of the Transvaal Supergroup, Griqualand West, South Africa // *Precambrian Res.* V. 46. P. 241–258.
99. *Wu F., Sun D., Li H. et al.* Tetrad effect in pattern of REE in pegmatite and granite of S. Dakota // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 187. P. 143-173.
100. *Yang W., Holland H.D., Rye R.* 2002. Evidence for low or no oxygen in the late Archean atmosphere from the ~2.76 Ga Mt. Roe #2 paleosol, Western Australia: Pt 3 // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* V. 66. P. 3707–3718.

101. *Zerkle A.L., Claire M.W., Domagal-Goldman S.D., Farquhar J., Poulton S.W.* A bistable organic-rich atmosphere on the Neoproterozoic Earth. *Nat. Geosci.*, 5 (2012), pp. 359–363.

Appendix

Table 3.1. Chemical composition of rocks of the Predyatuli weathering profile of granitoids of lake M.Janisjarvi, S.Priladozhye, weight.%

Sample	zone	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Calcina tionlosses	Sum	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
1	substrate	72.00	0.31	14.20	2.50	0.04	0.82	1.00	3.89	3.78	0.08	1.16	99.78	–	–	–	–	–
2		71.00	0.47	14.90	2.13	0.03	0.69	1.65	5.29	2.73	0.11	0.80	99.80	0.010	0.037	–	0.010	0.0003
3		66.70	0.70	16.80	3.29	0.05	1.40	1.71	5.17	2.86	0.18	0.77	99.62	0.006	0.038	0.0007	0.013	0.0004
4		69.40	0.53	15.40	2.65	0.05	1.02	2.53	5.06	2.27	0.13	0.66	99.69	0.009	0.029	0.0013	0.015	0.001
5		70.20	0.49	15.30	2.66	0.04	1.00	1.66	4.95	2.59	0.12	0.62	99.63	0.007	0.048	0.0012	0.012	0.0005
6		66.50	0.64	14.80	3.80	0.07	2.84	2.62	4.25	2.70	0.14	1.10	99.47	0.018	0.001	–	0.012	–
7		71.10	0.36	15.60	1.82	0.02	0.78	0.97	2.91	4.79	0.08	1.34	99.78	0.008	0.034	0.0012	0.011	0.0007
8	carbonatezone	74.40	0.17	13.80	1.95	0.03	0.79	0.77	3.54	3.33	0.02	0.92	99.72	–	–	–	–	–
9		71.40	0.32	8.58	1.57	0.11	2.91	5.84	0.21	3.06	0.08	5.66	99.73	0.012	0.023	0.0007	0.008	0.0002
10		73.30	0.32	8.73	1.25	0.10	2.24	4.99	0.14	3.33	0.09	5.33	99.82	0.011	0.006	0.0007	0.009	0.0003
11		73.20	0.31	8.42	1.63	0.11	2.95	4.89	0.19	3.06	0.08	5.02	99.86	0.013	0.005	0.0015	0.009	0.0006
12		36.60	0.08	2.39	1.65	0.47	5.54	29.10	0.02	0.92	0.02	23.10	99.89	–	–	–	–	–
13		18.10	0.04	1.05	1.47	0.64	11.00	36.80	0.02	0.14	0.02	30.60	99.88	–	–	–	–	–
14		64.40	0.13	6.36	2.47	0.20	3.52	10.40	0.02	2.79	0.10	9.34	99.73	–	–	–	–	–
15	75.00	0.13	9.86	1.49	0.08	1.91	3.39	0.02	3.70	0.02	4.25	99.85	–	–	–	–	–	
16	clayzone	67.70	0.37	16.30	3.04	0.05	1.32	1.74	3.54	4.00	0.12	1.40	99.58	–	–	–	–	–
17		65.80	0.47	16.50	4.57	0.05	2.64	0.55	1.59	5.52	0.11	1.89	99.69	–	–	–	–	–
18		67.00	0.46	15.10	2.22	0.06	1.79	2.86	0.23	5.57	0.12	4.13	99.54	0.008	0.011	0.0017	0.009	–
19		68.90	0.58	16.00	2.89	0.03	2.01	0.32	0.66	5.85	0.16	2.29	99.68	0.018	0.008	–	0.008	–
20		69.10	0.35	14.80	2.34	0.05	1.49	1.60	0.32	6.44	0.09	3.05	99.62	0.016	0.004	–	0.008	–
21		74.90	0.38	12.80	2.10	0.04	1.17	0.68	0.20	5.26	0.09	2.17	99.78	0.024	0.002	–	0.008	–
22		68.30	0.61	17.10	2.58	0.03	1.25	0.68	0.27	5.90	0.15	2.81	99.68	0.022	0.001	0.0009	0.009	–
23	64.10	0.65	18.00	3.56	0.05	2.31	0.83	0.25	6.65	0.17	2.81	99.38	0.019	0.005	–	0.009	–	

Remark. The content of the rock-forming components was determined by the XFA method in VSEGEI, the contents of small elements were determined by the XFA in the IGDD RAS. Symbols: kv - weathering crust, FeO* - common iron. Dash - the element is not detected.

Table 3.2. The content of rare earth elements in the Early Precambrian weathering profiles of Karelia, $\mu\text{g/g}$.

Element/ Sample	LakeVatulma			LakeM.Janisjärvi		
	granite	weatheringprofile		granite	weatheringprofile	
	2	7	6	1	22	9
La	12.00	14.50	14.40	37.00	21.90	17.90
Ce	25.70	29.80	30.50	66.30	38.60	38.90
Pr	3.03	3.58	3.62	7.58	4.79	4.60
Nd	11.40	12.90	13.00	27.00	15.50	17.50
Sm	2.93	3.00	3.18	4.92	2.46	3.23
Eu	0.90	0.90	1.03	0.85	0.59	0.54
Gd	1.77	1.84	1.95	3.66	1.79	2.63
Tb	0.23	0.23	0.27	0.45	0.26	0.36
Dy	0.94	1.05	1.28	2.34	1.27	1.70
Ho	0.17	0.21	0.25	0.38	0.23	0.31
Er	0.40	0.65	0.78	0.94	0.59	0.85
Tm	0.06	0.11	0.13	0.14	0.10	0.13
Yb	0.52	0.80	0.80	0.83	0.67	0.95
Lu	0.07	0.12	0.10	0.12	0.09	0.16
La\Yb	23.08	18.13	18.00	30.86	22.63	13.04

The analysis was performed by the ICP-MS method in VSEGEI im. Karpinsky.

Table 3.3. Chemical composition of rocks of the pre-Anatolian weathering profile of granitoids, oz.Vatulma, Lekhta structure, weight %.

Sample	zone	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Calcinations losses	Sum	Rb	Sr	Zr
1	substrate	68.30	0.46	15.60	2.10	0.03	0.74	1.92	4.14	3.60	0.14	2.90	99.93	122	95	97
2		69.10	0.47	15.00	1.98	0.03	0.84	2.10	4.50	3.25	0.15	2.58	100.00	109	189	114
3		71.70	0.31	14.70	1.35	0.02	0.36	1.06	4.27	4.38	0.07	1.72	99.94	124	1640	79
4		72.50	0.34	14.20	1.25	0.02	0.28	0.99	4.02	4.57	0.06	1.76	99.99	121	107	71
5	Carbonate zone	66.70	0.38	14.60	1.60	0.04	0.63	4.04	3.62	4.14	0.10	4.14	99.99	–	–	–
6		63.50	0.43	13.80	2.37	0.06	1.09	5.52	2.67	4.47	0.15	5.85	99.91	159	131	115
7		64.30	0.44	13.30	2.56	0.06	1.29	5.32	1.88	4.60	0.15	6.05	99.95	187	108	182
8		79.90	0.17	3.00	0.94	0.07	0.12	7.51	0.30	1.39	0.05	6.46	99.92	48	118	27
9	Clay zone	65.26	1.75	14.49	5.54	0.11	1.53	1.17	0.31	5.05	0.12	3.52	98.85	–	–	–

The contents of the rock-forming components were determined by the XFA method in VSEGEI, the contents of small elements (mcg/g) were determined by the XFA in the IGDD RAS. Kv is the weathering crust. FeO* - common hardware. Dash - the element is not detected.

Table 4.1. The content of rock-forming elements in the samples used for experiments, mass%.

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП	сумма
1	72.00	0.31	14.20	2.50	0.04	0.82	1.00	3.89	3.78	0.08	1.16	99.78
2	61.48	1.08	20.73	8.79	0.17	1.61	3.02	0.18	2.95	-	-	100

Remark. 1 is a sample of granite-gneiss of the Yanisyarva structure, 2 is a sample of clay fraction from the Cascade cave. The chemical composition is determined by the RFA in the CC VSEGEI.

Table 4.2. Lanthanide content in samples used for experiments, µg/g.

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	37.00	66.30	7.58	27.00	4.92	0.85	3.66	0.45	2.34	0.38	0.94	0.14	0.83	0.12
2	58.90	114.0	13.60	52.10	9.84	1.83	8.43	1.26	6.80	1.26	4.61	0.81	4.61	0.43

Remark: 1 is a sample of granite-gneiss of the Yanisyarva structure, 2 is a sample of clay fraction from the Cascadnaya cave. The contents of the REE are determined by ICP MS in the CL VSEGEI.

Table 4.3. The content of rock-forming and small elements in blank solutions, mg/l.

Sample	1	2	3
Si	0.112	0.240	0.402
Al	0.011	0.001	0.023
Fe	0.027	0.014	0.017
Mn	0.001	0.001	0.0001
Mg	0.033	0.065	0.021
Ca	0.204	0.358	0.120
Na	0.338	0.493	0.338
K	0.366	0.513	0.915
Pb	0.009	0.031	0.0003
Ni	0.0003	0.003	0.0003
Sr	0.0007	0.002	0.0004
P	0.006	0.007	0.016
Rb	0.0002	-	0.0001
Ba	0.0007	0.001	0.0004
Au	0.0001	-	0.0014

Remark: 1 - solution with pH = 3; 2 - solution with pH =6; 3 - solution with pH =10. The contents of the main and small elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE Vodokanal.

Table 4.4. Lanthanide content in blank solutions, mg/l.

Sample	1	2	3
La	$1.43 \cdot 10^{-04}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	2.79E-06
Ce	$2.60 \cdot 10^{-04}$	$2.20 \cdot 10^{-06}$	$5.33 \cdot 10^{-06}$
Pr	$3.07 \cdot 10^{-05}$	$3.00 \cdot 10^{-07}$	$9.71 \cdot 10^{-07}$
Nd	$1.04 \cdot 10^{-04}$	$1.50 \cdot 10^{-06}$	$3.76 \cdot 10^{-06}$
Sm	$1.56 \cdot 10^{-05}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$1.03 \cdot 10^{-06}$
Eu	$1.58 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-07}$	$2.55 \cdot 10^{-07}$
Gd	$7.97 \cdot 10^{-06}$	$5.00 \cdot 10^{-07}$	$1.08 \cdot 10^{-06}$
Tb	$1.20 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-07}$	$2.29 \cdot 10^{-07}$
Dy	$4.43 \cdot 10^{-06}$	$7.55 \cdot 10^{-07}$	$1.34 \cdot 10^{-06}$
Ho	$7.70 \cdot 10^{-07}$	$1.53 \cdot 10^{-07}$	$2.94 \cdot 10^{-07}$
Er	$1.45 \cdot 10^{-06}$	$3.78 \cdot 10^{-07}$	$8.40 \cdot 10^{-07}$
Tm	$2.08 \cdot 10^{-07}$	$6.24 \cdot 10^{-08}$	$1.47 \cdot 10^{-07}$
Yb	$1.42 \cdot 10^{-06}$	$4.43 \cdot 10^{-07}$	$1.01 \cdot 10^{-06}$
Lu	$2.45 \cdot 10^{-07}$	$9.20 \cdot 10^{-08}$	$2.01 \cdot 10^{-07}$

Remark: 1 - solution with pH = 3; 2 - solution with pH =6; 3 - solution with pH =10. The contents of REE are determined by ICP MS in the cycle of SUE Vodokanal.

Table 5.1. Chemical composition of Precambrian weathering crusts, mass %.

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	calcination losses	Sum
1	73.36	0.23	15.12	1.75	0.01	0.88	0.60	1.72	3.87	0.08	2.00	99.81
2	71.74	0.23	15.99	2.22	0.01	0.91	0.87	0.92	4.68	0.08	1.60	99.50
3	70.41	0.25	17.10	2.00	0.03	1.08	0.40	0.89	5.14	0.07	2.20	99.79
4	69.43	0.27	15.06	2.61	0.04	1.18	2.45	1.47	4.22	0.07	2.40	99.49
5	59.30	0.96	15.70	9.99	0.09	2.09	1.57	1.70	5.06	0.20	1.99	98.65
6	78.90	0.57	9.55	3.88	0.04	0.67	0.88	0.97	2.90	0.10	1.13	99.59
7	44.50	1.47	26.40	9.90	0.09	1.97	2.42	0.85	7.88	0.06	2.88	98.42
8	72.20	0.22	8.96	0.88	0.05	0.28	5.92	2.57	3.91	0.08	4.77	99.84
9	58.20	0.86	15.10	10.71	0.20	4.32	2.39	5.09	1.43	0.14	0.25	98.69
10	65.26	1.75	14.49	5.54	0.11	1.53	1.17	0.31	5.05	0.12	3.52	98.85
11	67.70	0.37	16.30	3.04	0.05	1.32	1.74	3.54	4.00	0.12	1.40	99.58
12	65.80	0.47	16.50	4.57	0.05	2.64	0.55	1.59	5.52	0.11	1.89	99.69
13	67.00	0.46	15.10	2.22	0.06	1.79	2.86	0.23	5.57	0.12	4.13	99.54
14	68.90	0.58	16.00	2.89	0.03	2.01	0.32	0.66	5.85	0.16	2.29	99.68
15	69.10	0.35	14.80	2.34	0.05	1.49	1.60	0.32	6.44	0.09	3.05	99.62
16	74.90	0.38	12.80	2.10	0.04	1.17	0.68	0.20	5.26	0.09	2.17	99.78
17	68.30	0.61	17.10	2.58	0.03	1.25	0.68	0.27	5.90	0.15	2.81	99.68
18	64.10	0.65	18.00	3.56	0.05	2.31	0.83	0.25	6.65	0.17	2.81	99.38

1-4 - archean weathering profile of granitoids of the lake.Voronye, Lekhta structure; 5-7 - pre-Anatolian weathering profile of rhyodacites, Lake Paanayarvi, Paanayarva structure; 8 - pre-Anatolian weathering profile of granitoids of the lake.Kiskinlampi, Kuolayarva structure; 9 - pre-Anatolian weathering profile of andesite basalts, Lake Bolshozero, Bolshezerskaya structure; 10 - pre-Anatolian weathering profile of granitoids, LakeVatulma, Lekhta structure; 11-18 - pre-Vatuli profile of the weathering of granitoids of the lake.M.Janisjarvi, S.Priladozhye.

Table 5.2. Chemical composition of cave deposits and the clay fraction isolated from them, mass%.

Samp.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	sum	calcination losses
1	59.89	1.02	18.96	7.90	0.16	4.26	3.45	0.30	3.78	0.28	100	10.21
2	48.29	0.72	11.84	5.39	0.11	4.03	26.37	0.39	2.64	0.22	100	21.50
3	22.70	0.40	7.33	3.31	0.08	21.12	42.88	0.37	1.64	0.18	100	36.59
4	45.76	0.85	15.60	6.69	0.15	7.11	20.71	0.01	2.86	0.28	100	21.79
5	66.63	0.96	16.52	6.99	0.07	2.43	2.26	1.37	2.62	0.15	100	7.34
6	65.91	0.95	16.15	6.98	0.11	2.19	3.85	1.09	2.54	0.22	100	8.31
7	63.10	0.98	16.99	5.95	0.09	1.95	7.62	0.39	2.52	0.40	100	11.70
8	65.36	1.26	17.40	8.80	0.26	1.84	2.11	0.11	2.53	0.32	100	7.91
9	63.04	0.91	14.56	6.27	0.13	2.36	9.61	0.52	2.24	0.37	100	10.61
10	60.21	0.96	17.78	7.80	0.10	3.08	6.68	0.44	2.80	0.16	100	9.85
11	75.34	0.99	11.79	4.93	0.14	1.47	2.27	0.89	2.06	0.12	100	5.75
12	71.58	0.93	11.55	5.96	0.35	1.37	4.91	0.38	2.64	0.33	100	7.13
13	72.18	0.94	12.12	5.67	0.32	1.19	4.29	0.20	2.73	0.34	100	6.70
14	75.06	1.19	11.30	5.60	0.26	1.17	2.45	0.18	2.49	0.30	100	5.19
15	73.23	1.00	12.10	5.74	0.28	1.27	3.20	0.17	2.58	0.44	100	5.75
16	56.11	1.03	24.74	7.88	0.11	4.64	1.62	0.27	3.60	-	100	-
17	54.02	1.08	20.62	7.31	0.18	3.76	8.79	0.52	3.72	-	100	-
18	52.38	1.10	24.75	8.47	0.15	4.70	4.89	0.16	3.39	-	100	-
19	54.61	1.10	25.26	8.41	0.13	4.65	2.61	0.03	3.21	-	100	-
20	58.49	1.06	24.38	8.65	0.10	3.06	1.30	0.01	2.94	-	100	-
21	50.54	0.85	21.77	8.78	0.11	3.28	9.94	1.28	3.44	-	100	-
22	56.18	0.93	23.28	6.41	0.05	2.56	6.47	0.66	3.47	-	100	-
23	58.69	1.07	26.41	6.66	0.13	2.88	0.80	0.25	3.11	-	100	-
24	66.31	0.74	20.06	5.49	0.18	2.45	1.08	0.30	3.40	-	100	-
25	69.38	0.96	16.30	5.69	0.01	2.30	1.62	0.99	2.75	-	100	-
26	61.48	1.08	20.73	8.79	0.17	1.61	3.02	0.18	2.95	-	100	-

1-15 - cave deposits; 16-26 - clay fraction. Samples: 1-4, 16-19 - Kruber Cave (Raven); 5, 6, 20, 21 - Shulgan-Tash Cave (Kapova); 7, 8, 22, 23 - Canyon Cave; 9-11 - Sumgan-Kutuk cave; 12-15, 24, 25 - Creek cave; 26 - Cascade cave. The composition of cave sediments was determined by the RFR in the VSEGEI CL and reduced to 100% without taking into account the loss during calcination. The composition of the clay fraction was determined by areal microprobe measurements of JEM-100 C in the crystal chemical laboratory of IGEM RAS.

Table 5.3. The content of lanthanides in the clay deposits of caves and the clay fraction isolated from them, $\mu\text{g/g}$.

Element	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12
La	40.9	31.8	21.4	50.1	49.8	49.9	46.5	37.2	39.7	67.8	58.9
Ce	83.6	59.2	38.7	97.1	104.0	90.0	84.3	73.8	76.8	133.0	114.0
Pr	9.42	7.52	4.94	11.40	11.61	9.84	10.10	8.76	8.55	14.30	13.60
Nd	35.1	28.3	18.7	42.9	39.8	36.5	39.2	34.5	33.0	55.9	52.1
Sm	7.07	5.41	3.59	8.97	8.66	8.17	8.71	7.48	7.38	11.10	9.84
Eu	1.53	1.25	0.84	1.94	1.93	1.35	1.50	1.33	1.18	2.16	1.83
Gd	6.82	5.64	3.89	8.52	8.05	7.06	7.13	5.98	5.85	9.64	8.43
Tb	1.04	0.83	0.59	1.25	1.17	1.00	1.07	0.88	0.90	1.41	1.26
Dy	6.25	4.79	3.26	7.31	6.96	5.74	6.34	5.18	4.93	7.77	6.80
Ho	1.29	0.97	0.67	1.54	1.46	1.02	1.16	0.93	0.87	1.31	1.26
Er	3.74	2.85	2.04	4.60	4.21	3.91	4.15	3.18	3.28	5.04	4.61
Tm	0.535	0.395	0.280	0.652	0.610	0.680	0.735	0.570	0.589	0.890	0.809
Yb	3.46	2.53	1.75	4.09	3.69	4.16	3.92	3.06	3.27	4.95	4.61
Lu	0.546	0.395	0.286	0.652	0.622	0.410	0.370	0.330	0.360	0.430	0.430
Eu/Eu*	0.82	0.83	0.83	0.82	0.84	0.74	0.76	0.78	0.74	0.80	0.78
Ce/Ce*	1.02	0.96	0.95	0.99	1.02	0.99	0.97	0.99	1.00	1.02	0.99
La/Lu	7.77	8.37	7.76	7.98	8.31	12.63	13.04	11.70	11.45	16.37	14.22
TE ₁	1.02	0.97	0.96	0.99	1.08	0.96	0.94	0.98	0.98	0.98	0.98
TE ₃	0.95	0.94	0.95	0.92	0.92	0.99	1.00	1.00	1.03	1.03	0.99
TE ₄	0.95	0.94	0.91	0.94	0.92	1.30	1.33	1.27	1.25	1.38	1.34

1-6 - cave deposits, 7-12 - clay fraction. Samples: 1-3, 7, 8 - Kruber Cave; 5, 11 - Canyon cave; 6, 12 - Cascade Cave; 9, 10 - Shulgan-Tash cave. TE_p is the value of the tetrad effect for the n-tetrad. The contents of the REE are determined by ICP MS in the CL VSEGEI.

Table 6.1. Total concentration of cations, total concentration of lanthanides, ratios of elements of experimental solutions coexisting with granitoids under acidic oxidizing conditions.

t, interaction time	ΣCat^+ , mg/l	ΣREE , mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
6 sec	21.10	0.077	84.76	0.45	0.25	1.33	0.93
6 min	22.42	0.074	97.67	0.41	0.25	1.27	0.94
10 min	23.64	0.090	87.20	0.44	0.26	1.57	1.22
1 hour	28.78	0.094	83.03	0.43	0.26	1.67	1.19
1 day	42.02	0.29	198.71	0.39	0.24	1.75	2.31
4 day	52.12	0.97	265.82	0.36	0.25	2.05	2.87
30 day	115.07	0.99	673.20	0.33	0.14	2.80	1.20

ΣCat^+ - is the total concentration of major, small and rare earth elements; ΣREE is the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.2. The content of major and minor elements in experimental solutions coexisting with granitoids under acidic oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock						
	6 sek	6 min	10 min	1 hour	1 day	4 day	30 day
Si	0.79	0.95	0.87	1.19	1.10	1.64	5.40
Al	0.92	0.93	0.95	1.17	1.10	1.84	0.63
Fe	1.33	1.45	1.62	2.00	3.70	4.16	2.40
Mn	0.31	0.34	0.42	0.46	0.90	0.99	3.00
Mg	0.51	0.59	0.53	0.59	0.81	1.45	2.60
Ca	13.30	14.02	15.20	18.16	29.00	35.78	92.00
Na	1.43	1.54	1.33	1.68	1.60	1.45	2.00
K	1.90	1.96	2.09	2.79	2.80	2.98	5.60
P	0.42	0.42	0.40	0.50	0.54	0.66	0.03
Pb	$2.4 \cdot 10^{-02}$	$3.1 \cdot 10^{-02}$	$2.9 \cdot 10^{-02}$	$2.9 \cdot 10^{-02}$	$3.5 \cdot 10^{-02}$	$4.2 \cdot 10^{-02}$	$1.0 \cdot 10^{-02}$
Ni	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$1.7 \cdot 10^{-02}$	$1.9 \cdot 10^{-02}$	$2.0 \cdot 10^{-02}$	$3.0 \cdot 10^{-02}$	$3.6 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-01}$
Sr	$2.7 \cdot 10^{-02}$	$3.2 \cdot 10^{-02}$	$3.1 \cdot 10^{-02}$	$3.6 \cdot 10^{-02}$	$5.0 \cdot 10^{-02}$	$5.9 \cdot 10^{-02}$	$1.6 \cdot 10^{-01}$
Rb	$6.7 \cdot 10^{-03}$	$8.0 \cdot 10^{-03}$	$8.0 \cdot 10^{-03}$	$9.6 \cdot 10^{-03}$	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-02}$	$2.2 \cdot 10^{-02}$
Ba	$4.8 \cdot 10^{-02}$	$5.5 \cdot 10^{-02}$	$4.8 \cdot 10^{-02}$	$5.4 \cdot 10^{-02}$	$5.3 \cdot 10^{-02}$	$5.1 \cdot 10^{-02}$	$7.8 \cdot 10^{-02}$
Au	$6.4 \cdot 10^{-05}$	$6.3 \cdot 10^{-05}$	$3.4 \cdot 10^{-05}$	$6.6 \cdot 10^{-05}$	$1.9 \cdot 10^{-05}$	$2.5 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-05}$
U	$5.2 \cdot 10^{-04}$	$5.7 \cdot 10^{-04}$	$6.3 \cdot 10^{-04}$	$7.7 \cdot 10^{-04}$	$1.0 \cdot 10^{-03}$	$1.9 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-04}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.3. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with granitoids under acidic oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock						
	6 sek	6 min	10 min	1 hour	1 day	4 day	30 day
La	$2.66 \cdot 10^{-02}$	$2.80 \cdot 10^{-02}$	$2.95 \cdot 10^{-02}$	$3.07 \cdot 10^{-02}$	$8.60 \cdot 10^{-02}$	$2.61 \cdot 10^{-01}$	$3.30 \cdot 10^{-01}$
Ce	$2.09 \cdot 10^{-02}$	$1.96 \cdot 10^{-02}$	$2.85 \cdot 10^{-02}$	$2.93 \cdot 10^{-02}$	$1.20 \cdot 10^{-01}$	$4.35 \cdot 10^{-01}$	$4.40 \cdot 10^{-01}$
Pr	$4.85 \cdot 10^{-03}$	$4.49 \cdot 10^{-03}$	$5.32 \cdot 10^{-03}$	$5.59 \cdot 10^{-03}$	$1.50 \cdot 10^{-02}$	$5.22 \cdot 10^{-02}$	$4.50 \cdot 10^{-02}$
Nd	$1.81 \cdot 10^{-02}$	$1.68 \cdot 10^{-02}$	$2.00 \cdot 10^{-02}$	$2.10 \cdot 10^{-02}$	$5.30 \cdot 10^{-02}$	$1.84 \cdot 10^{-01}$	$1.40 \cdot 10^{-01}$
Sm	$2.66 \cdot 10^{-03}$	$2.24 \cdot 10^{-03}$	$2.85 \cdot 10^{-03}$	$2.93 \cdot 10^{-03}$	$6.80 \cdot 10^{-03}$	$2.13 \cdot 10^{-02}$	$1.50 \cdot 10^{-02}$
Eu	$3.04 \cdot 10^{-04}$	$2.38 \cdot 10^{-04}$	$3.14 \cdot 10^{-04}$	$3.49 \cdot 10^{-04}$	$6.80 \cdot 10^{-04}$	$2.03 \cdot 10^{-03}$	$1.40 \cdot 10^{-03}$
Gd	$1.90 \cdot 10^{-03}$	$1.68 \cdot 10^{-03}$	$2.09 \cdot 10^{-03}$	$2.10 \cdot 10^{-03}$	$4.80 \cdot 10^{-03}$	$1.35 \cdot 10^{-02}$	$1.20 \cdot 10^{-02}$
Tb	$1.90 \cdot 10^{-04}$	$1.54 \cdot 10^{-04}$	$1.90 \cdot 10^{-04}$	$1.96 \cdot 10^{-04}$	$3.70 \cdot 10^{-04}$	$9.38 \cdot 10^{-04}$	$7.57 \cdot 10^{-04}$
Dy	$6.75 \cdot 10^{-04}$	$5.89 \cdot 10^{-04}$	$7.03 \cdot 10^{-04}$	$7.68 \cdot 10^{-04}$	$1.20 \cdot 10^{-03}$	$2.80 \cdot 10^{-03}$	$2.20 \cdot 10^{-03}$
Ho	$1.14 \cdot 10^{-04}$	$9.81 \cdot 10^{-05}$	$1.14 \cdot 10^{-04}$	$1.26 \cdot 10^{-04}$	$1.70 \cdot 10^{-04}$	$3.77 \cdot 10^{-04}$	$2.87 \cdot 10^{-04}$
Er	$2.76 \cdot 10^{-04}$	$2.38 \cdot 10^{-04}$	$2.85 \cdot 10^{-04}$	$3.21 \cdot 10^{-04}$	$4.18 \cdot 10^{-04}$	$8.88 \cdot 10^{-04}$	$6.39 \cdot 10^{-04}$
Tm	$3.59 \cdot 10^{-05}$	$3.22 \cdot 10^{-05}$	$3.90 \cdot 10^{-05}$	$4.33 \cdot 10^{-05}$	$5.10 \cdot 10^{-05}$	$1.06 \cdot 10^{-04}$	$6.60 \cdot 10^{-05}$
Yb	$2.13 \cdot 10^{-04}$	$1.95 \cdot 10^{-04}$	$2.29 \cdot 10^{-04}$	$2.51 \cdot 10^{-04}$	$2.94 \cdot 10^{-04}$	$6.67 \cdot 10^{-04}$	$3.33 \cdot 10^{-04}$
Lu	$3.59 \cdot 10^{-05}$	$3.28 \cdot 10^{-05}$	$3.79 \cdot 10^{-05}$	$4.15 \cdot 10^{-05}$	$4.90 \cdot 10^{-05}$	$1.06 \cdot 10^{-04}$	$5.00 \cdot 10^{-05}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.4. Total concentration of cations, total concentration of lanthanides, ratios of elements of experimental solutions coexisting with granitoids under acidic reducing conditions.

Sample	t, interaction time	ΣCat^+ , mg/l	ΣREE , mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 min	7.97	$9.5 \cdot 10^{-03}$	73.82	0.39	0.29	0.87	0.20
2	1 hour	6.76	$6.2 \cdot 10^{-03}$	96.04	0.37	0.35	1.16	0.17
3	1 day	8.77	$7.8 \cdot 10^{-04}$	6.82	0.60	0.74	1.17	0.02
4	4 day	7.86	$2.2 \cdot 10^{-04}$	11.81	0.58	0.92	1.70	0.01

ΣCat^+ is the total concentration of major, small and rare earth elements; ΣREE is the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.5. The contents of major and minor elements in experimental solutions coexisting with granitoids under acidic reducing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
Si	0.21	0.20	0.79	0.92
Al	0.26	0.14	0.12	0.15
Fe	0.26	0.17	0.03	0.02
Mn	0.080	0.065	0.010	0.002
Mg	0.37	0.28	0.21	0.18
Ca	4.37	3.76	3.60	3.02
Na	1.26	0.96	1.80	1.28
K	1.09	1.12	2.11	2.18
P	0.01	0.02	0.08	0.08
Pb	$8.0 \cdot 10^{-03}$	$4.8 \cdot 10^{-03}$	$3.8 \cdot 10^{-04}$	$1.0 \cdot 10^{-04}$
Ni	$6.3 \cdot 10^{-03}$	$5.0 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$	$3.5 \cdot 10^{-03}$
Sr	$1.3 \cdot 10^{-02}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$9.2 \cdot 10^{-03}$	$7.7 \cdot 10^{-03}$
Rb	$3.8 \cdot 10^{-03}$	$3.9 \cdot 10^{-03}$	$6.8 \cdot 10^{-03}$	$7.1 \cdot 10^{-03}$
Ba	$2.0 \cdot 10^{-02}$	$1.6 \cdot 10^{-02}$	$6.0 \cdot 10^{-03}$	$4.8 \cdot 10^{-03}$
Au	$4.2 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$2.4 \cdot 10^{-04}$	$4.6 \cdot 10^{-05}$
U	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$4.8 \cdot 10^{-05}$	$1.8 \cdot 10^{-04}$	$2.0 \cdot 10^{-04}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.6. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with granitoids under acidic reducing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
La	$3.56 \cdot 10^{-03}$	$2.32 \cdot 10^{-03}$	$2.10 \cdot 10^{-04}$	$6.26 \cdot 10^{-05}$
Ce	$2.85 \cdot 10^{-03}$	$1.95 \cdot 10^{-03}$	$2.13 \cdot 10^{-04}$	$5.87 \cdot 10^{-05}$
Pr	$5.24 \cdot 10^{-04}$	$3.31 \cdot 10^{-04}$	$4.88 \cdot 10^{-05}$	$1.53 \cdot 10^{-05}$
Nd	$1.92 \cdot 10^{-03}$	$1.18 \cdot 10^{-03}$	$1.53 \cdot 10^{-04}$	$4.55 \cdot 10^{-05}$
Sm	$2.47 \cdot 10^{-04}$	$1.41 \cdot 10^{-04}$	$2.98 \cdot 10^{-05}$	$8.50 \cdot 10^{-06}$
Eu	$3.82 \cdot 10^{-05}$	$2.33 \cdot 10^{-05}$	$8.41 \cdot 10^{-06}$	$2.70 \cdot 10^{-06}$
Gd	$2.20 \cdot 10^{-04}$	$1.39 \cdot 10^{-04}$	$2.86 \cdot 10^{-05}$	$7.03 \cdot 10^{-06}$
Tb	$2.11 \cdot 10^{-05}$	$1.12 \cdot 10^{-05}$	$5.73 \cdot 10^{-06}$	$1.25 \cdot 10^{-06}$
Dy	$6.96 \cdot 10^{-05}$	$4.26 \cdot 10^{-05}$	$3.31 \cdot 10^{-05}$	$6.27 \cdot 10^{-06}$
Ho	$1.27 \cdot 10^{-05}$	$7.40 \cdot 10^{-06}$	$7.54 \cdot 10^{-06}$	$1.43 \cdot 10^{-06}$
Er	$3.49 \cdot 10^{-05}$	$1.75 \cdot 10^{-05}$	$1.89 \cdot 10^{-05}$	$3.38 \cdot 10^{-06}$
Tm	$5.61 \cdot 10^{-06}$	$2.78 \cdot 10^{-06}$	$3.25 \cdot 10^{-06}$	$5.61 \cdot 10^{-07}$
Yb	$3.27 \cdot 10^{-05}$	$1.64 \cdot 10^{-05}$	$2.09 \cdot 10^{-05}$	$3.60 \cdot 10^{-06}$
Lu	$5.48 \cdot 10^{-06}$	$2.96 \cdot 10^{-06}$	$3.94 \cdot 10^{-06}$	$8.00 \cdot 10^{-07}$
La/Yb	73.82	96.04	6.82	11.81

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.7. Total concentration of cations, total concentration of lanthanides, ratios of elements of experimental solutions coexisting with granitoids under alkaline oxidizing conditions.

Sample	t, interaction time	$\sum \text{Cat}^+$, mg/l	$\sum \text{REE}$, mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	4.07	$6.6 \cdot 10^{-04}$	53.28	0.78	1.64	1.06	0.03
2	1 час	4.43	$5.2 \cdot 10^{-04}$	40.26	0.74	1.87	1.14	0.03
3	1 сут	4.66	$6.3 \cdot 10^{-04}$	64.23	0.66	2.17	1.40	0.03
4	4 сут	11.69	$9.4 \cdot 10^{-04}$	55.08	0.53	1.77	1.81	0.03

$\sum \text{Cat}^+$ - the total concentration of major, small and rare earth elements; $\sum \text{REE}$ - the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.8. Contents of major and minor elements in experimental solutions coexisting with granitoids under alkaline oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
Si	0.46	0.41	0.44	0.70
Al	0.30	0.35	0.46	0.90
Fe	0.04	0.04	0.04	0.07
Mn	0.0016	0.0016	0.0011	0.0013
Mg	0.04	0.05	0.04	0.16
Ca	0.37	0.31	0.39	1.48
Na	1.35	1.50	1.35	2.66
K	1.43	1.70	1.89	6.63
P	0.078	0.069	0.049	0.121
Pb	$5.2 \cdot 10^{-04}$	$5.1 \cdot 10^{-04}$	$5.1 \cdot 10^{-04}$	$8.0 \cdot 10^{-04}$
Ni	$1.8 \cdot 10^{-03}$	$1.6 \cdot 10^{-03}$	$1.8 \cdot 10^{-03}$	$1.5 \cdot 10^{-03}$
Sr	$9.2 \cdot 10^{-04}$	$8.3 \cdot 10^{-04}$	$1.1 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$
Rb	$1.5 \cdot 10^{-03}$	$1.6 \cdot 10^{-03}$	$2.3 \cdot 10^{-03}$	$7.3 \cdot 10^{-03}$
Ba	$2.7 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$	$2.1 \cdot 10^{-03}$	$5.0 \cdot 10^{-03}$
Au	$4.8 \cdot 10^{-05}$	$3.5 \cdot 10^{-05}$	$3.0 \cdot 10^{-05}$	$3.9 \cdot 10^{-05}$
U	$9.0 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-04}$	$7.9 \cdot 10^{-05}$	$8.6 \cdot 10^{-04}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.9. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with granitoids under alkaline oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
La	$2.00 \cdot 10^{-04}$	$1.60 \cdot 10^{-04}$	$2.08 \cdot 10^{-04}$	$2.70 \cdot 10^{-04}$
Ce	$2.40 \cdot 10^{-04}$	$1.80 \cdot 10^{-04}$	$2.31 \cdot 10^{-04}$	$3.52 \cdot 10^{-04}$
Pr	$4.00 \cdot 10^{-05}$	$3.06 \cdot 10^{-05}$	$3.42 \cdot 10^{-05}$	$6.12 \cdot 10^{-05}$
Nd	$1.10 \cdot 10^{-04}$	$8.70 \cdot 10^{-05}$	$1.04 \cdot 10^{-04}$	$1.76 \cdot 10^{-04}$
Sm	$2.79 \cdot 10^{-05}$	$2.09 \cdot 10^{-05}$	$2.20 \cdot 10^{-05}$	$3.00 \cdot 10^{-05}$
Eu	$2.60 \cdot 10^{-06}$	$3.00 \cdot 10^{-06}$	$3.44 \cdot 10^{-06}$	$4.50 \cdot 10^{-06}$
Gd	$1.89 \cdot 10^{-05}$	$1.60 \cdot 10^{-05}$	$1.34 \cdot 10^{-05}$	$2.45 \cdot 10^{-05}$
Tb	$2.40 \cdot 10^{-06}$	$2.00 \cdot 10^{-06}$	$1.50 \cdot 10^{-06}$	$2.50 \cdot 10^{-06}$
Dy	$8.20 \cdot 10^{-06}$	$8.00 \cdot 10^{-06}$	$6.12 \cdot 10^{-06}$	$1.12 \cdot 10^{-05}$
Ho	$1.20 \cdot 10^{-06}$	$1.27 \cdot 10^{-06}$	$1.08 \cdot 10^{-06}$	$1.50 \cdot 10^{-06}$
Er	$2.80 \cdot 10^{-06}$	$2.97 \cdot 10^{-06}$	$2.52 \cdot 10^{-06}$	$3.68 \cdot 10^{-06}$
Tm	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$3.90 \cdot 10^{-07}$	$5.46 \cdot 10^{-07}$
Yb	$2.55 \cdot 10^{-06}$	$2.70 \cdot 10^{-06}$	$2.20 \cdot 10^{-06}$	$3.33 \cdot 10^{-06}$
Lu	$3.57 \cdot 10^{-07}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$4.00 \cdot 10^{-07}$	$5.04 \cdot 10^{-07}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.10. Total concentration of cations, total concentration of lanthanides, ratios of elements of experimental solutions coexisting with granitoids under alkaline reducing conditions.

Sample	t, interaction time	ΣCat^+ , mg/l	ΣREE , mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 мин	3.57	$7.2 \cdot 10^{-04}$	14.16	0.47	4.97	0.90	0.04
2	1 час	3.65	$4.6 \cdot 10^{-04}$	19.26	0.52	3.98	0.82	0.03
3	1 сут	5.75	$1.2 \cdot 10^{-03}$	20.00	0.42	6.57	1.33	0.04
4	4 сут	4.75	$3.9 \cdot 10^{-04}$	12.15	0.53	4.47	1.16	0.03

ΣCat^+ - the total concentration of major, small and rare earth elements; PREE – the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.11. The contents of major and minor elements in experimental solutions coexisting with granitoids under alkaline reducing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
Si	1.03	1.07	1.74	1.64
Al	0.27	0.25	0.60	0.55
Fe	0.04	0.03	0.05	0.03
Mn	0.0015	0.0013	0.0019	0.0010
Mg	0.03	0.04	0.03	0.03
Ca	0.15	0.15	0.18	0.12
Na	1.05	1.12	1.32	1.08
K	0.94	0.92	1.75	1.25
P	0.041	0.047	0.050	0.043
Pb	$3.8 \cdot 10^{-04}$	$3.9 \cdot 10^{-04}$	$6.4 \cdot 10^{-04}$	$5.9 \cdot 10^{-04}$
Ni	$1.8 \cdot 10^{-03}$	$2.4 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$
Sr	$5.0 \cdot 10^{-04}$	$6.3 \cdot 10^{-04}$	$9.0 \cdot 10^{-04}$	$6.0 \cdot 10^{-04}$
Rb	$2.5 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-03}$	$5.9 \cdot 10^{-03}$	$2.7 \cdot 10^{-03}$
Ba	$3.1 \cdot 10^{-03}$	$2.6 \cdot 10^{-03}$	$5.0 \cdot 10^{-03}$	$3.0 \cdot 10^{-03}$
Au	$4.0 \cdot 10^{-04}$	$2.2 \cdot 10^{-04}$	$5.9 \cdot 10^{-04}$	$6.9 \cdot 10^{-05}$
U	$1.1 \cdot 10^{-04}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$2.0 \cdot 10^{-04}$	$1.9 \cdot 10^{-04}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.12. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with granitoids under alkaline reducing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
La	$2.17 \cdot 10^{-04}$	$1.35 \cdot 10^{-04}$	$3.79 \cdot 10^{-04}$	$1.17 \cdot 10^{-04}$
Ce	$2.02 \cdot 10^{-04}$	$1.48 \cdot 10^{-04}$	$3.45 \cdot 10^{-04}$	$1.10 \cdot 10^{-04}$
Pr	$3.46 \cdot 10^{-05}$	$2.20 \cdot 10^{-05}$	$6.72 \cdot 10^{-05}$	$1.96 \cdot 10^{-05}$
Nd	$1.60 \cdot 10^{-04}$	$9.64 \cdot 10^{-05}$	$2.57 \cdot 10^{-04}$	$8.13 \cdot 10^{-05}$
Sm	$2.43 \cdot 10^{-05}$	$1.63 \cdot 10^{-05}$	$3.49 \cdot 10^{-05}$	$1.40 \cdot 10^{-05}$
Eu	$5.48 \cdot 10^{-06}$	$3.60 \cdot 10^{-06}$	$7.00 \cdot 10^{-06}$	$3.36 \cdot 10^{-06}$
Gd	$2.24 \cdot 10^{-05}$	$1.72 \cdot 10^{-05}$	$3.37 \cdot 10^{-05}$	$1.52 \cdot 10^{-05}$
Tb	$3.50 \cdot 10^{-06}$	$2.50 \cdot 10^{-06}$	$4.52 \cdot 10^{-06}$	$2.01 \cdot 10^{-06}$
Dy	$1.88 \cdot 10^{-05}$	$9.56 \cdot 10^{-06}$	$2.38 \cdot 10^{-05}$	$1.12 \cdot 10^{-05}$
Ho	$3.48 \cdot 10^{-06}$	$1.69 \cdot 10^{-06}$	$4.97 \cdot 10^{-06}$	$2.33 \cdot 10^{-06}$
Er	$9.74 \cdot 10^{-06}$	$5.02 \cdot 10^{-06}$	$1.32 \cdot 10^{-05}$	$6.32 \cdot 10^{-06}$
Tm	$1.59 \cdot 10^{-06}$	$8.00 \cdot 10^{-07}$	$2.17 \cdot 10^{-06}$	$1.12 \cdot 10^{-06}$
Yb	$1.04 \cdot 10^{-05}$	$4.75 \cdot 10^{-06}$	$1.29 \cdot 10^{-05}$	$6.54 \cdot 10^{-06}$
Lu	$1.78 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$2.69 \cdot 10^{-06}$	$1.41 \cdot 10^{-06}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.13. Total concentration of cations, total concentration of lanthanides, ratios of elements of experimental solutions coexisting with granitoids under neutral reducing conditions.

Sample	t, interaction time	$\sum \text{Cat}^+$, mg/l	$\sum \text{REE}$, mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 min	3.37	$2.3 \cdot 10^{-03}$	44.43	0.44	1.54	1.23	0.05
2	1 hour	2.93	$9.6 \cdot 10^{-04}$	24.23	0.45	1.58	1.27	0.03
3	1 day	4.58	$9.3 \cdot 10^{-04}$	10.93	0.53	5.81	1.31	0.07
4	4 day	4.72	$5.1 \cdot 10^{-04}$	19.53	0.53	3.07	1.62	0.05

$\sum \text{Cat}^+$ - the total concentration of major, small and rare earth elements; $\sum \text{REE}$ - the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.14. The contents of major and minor elements in experimental solutions coexisting with granitoids under neutral reducing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
Si	0.24	0.37	1.22	1.38
Al	0.07	0.10	0.32	0.35
Fe	0.05	0.02	0.06	0.04
Mn	0.009	0.007	0.003	0.002
Mg	0.05	0.04	0.03	0.02
Ca	0.50	0.40	0.17	0.23
Na	0.88	0.65	0.89	0.79
K	1.08	0.83	1.17	1.28
P	0.01	0.01	0.05	0.05
Pb	$3.2 \cdot 10^{-04}$	$6.5 \cdot 10^{-05}$	$6.1 \cdot 10^{-04}$	$5.0 \cdot 10^{-04}$
Ni	$2.3 \cdot 10^{-03}$	$6.8 \cdot 10^{-04}$	$2.6 \cdot 10^{-03}$	$2.8 \cdot 10^{-03}$
Sr	$1.5 \cdot 10^{-03}$	$1.2 \cdot 10^{-03}$	$7.0 \cdot 10^{-04}$	$1.0 \cdot 10^{-03}$
Rb	$2.3 \cdot 10^{-03}$	$1.9 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$	$3.1 \cdot 10^{-03}$
Ba	$8.3 \cdot 10^{-03}$	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$2.9 \cdot 10^{-03}$	$1.6 \cdot 10^{-03}$
Au	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-04}$	$3.5 \cdot 10^{-05}$
U	$4.1 \cdot 10^{-05}$	$2.0 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$8.6 \cdot 10^{-05}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.15. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with granitoids under neutral reducing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
La	$6.38 \cdot 10^{-04}$	$2.47 \cdot 10^{-04}$	$2.33 \cdot 10^{-04}$	$1.46 \cdot 10^{-04}$
Ce	$7.57 \cdot 10^{-04}$	$3.04 \cdot 10^{-04}$	$3.03 \cdot 10^{-04}$	$1.51 \cdot 10^{-04}$
Pr	$1.42 \cdot 10^{-04}$	$6.18 \cdot 10^{-05}$	$5.42 \cdot 10^{-05}$	$2.78 \cdot 10^{-05}$
Nd	$5.51 \cdot 10^{-04}$	$2.46 \cdot 10^{-04}$	$2.00 \cdot 10^{-04}$	$1.16 \cdot 10^{-04}$
Sm	$7.79 \cdot 10^{-05}$	$3.56 \cdot 10^{-05}$	$3.45 \cdot 10^{-05}$	$2.00 \cdot 10^{-05}$
Eu	$1.44 \cdot 10^{-05}$	$8.41 \cdot 10^{-06}$	$9.05 \cdot 10^{-06}$	$4.00 \cdot 10^{-06}$
Gd	$5.94 \cdot 10^{-05}$	$2.91 \cdot 10^{-05}$	$3.43 \cdot 10^{-05}$	$2.08 \cdot 10^{-05}$
Tb	$6.95 \cdot 10^{-06}$	$2.50 \cdot 10^{-06}$	$3.63 \cdot 10^{-06}$	$2.31 \cdot 10^{-06}$
Dy	$2.14 \cdot 10^{-05}$	$9.71 \cdot 10^{-06}$	$2.18 \cdot 10^{-05}$	$8.55 \cdot 10^{-06}$
Ho	$3.53 \cdot 10^{-06}$	$2.12 \cdot 10^{-06}$	$5.24 \cdot 10^{-06}$	$1.75 \cdot 10^{-06}$
Er	$1.06 \cdot 10^{-05}$	$6.76 \cdot 10^{-06}$	$1.54 \cdot 10^{-05}$	$5.30 \cdot 10^{-06}$
Tm	$1.77 \cdot 10^{-06}$	$1.04 \cdot 10^{-06}$	$2.47 \cdot 10^{-06}$	$7.96 \cdot 10^{-07}$
Yb	$9.75 \cdot 10^{-06}$	$6.91 \cdot 10^{-06}$	$1.45 \cdot 10^{-05}$	$5.09 \cdot 10^{-06}$
Lu	$2.13 \cdot 10^{-06}$	$9.47 \cdot 10^{-07}$	$2.47 \cdot 10^{-06}$	$8.53 \cdot 10^{-07}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.16. Total concentration of cations, sum of lanthanides, ratios of elements in experimental solutions coexisting with the autigenic component under acidic oxidizing conditions.

Sample	t, interaction time	ΣCat^+ , mg/l	ΣREE , mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 min	40.41	$1.9 \cdot 10^{-04}$	2.09	0.58	0.03	0.38	0.02
2	1 hour	43.93	$2.8 \cdot 10^{-04}$	2.19	0.62	0.03	0.46	0.03
3	1 day	49.77	$8.5 \cdot 10^{-05}$	1.72	1.35	0.03	0.41	0.02
4	4 day	65.57	$9.2 \cdot 10^{-05}$	1.24	1.49	0.02	0.31	0.02

ΣCat^+ is the total concentration of major, small and rare earth elements; ΣREE is the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.17. The content of major and minor elements in experimental solutions coexisting with the autigenic component under acidic oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
Si	1.51	1.69	4.45	4.73
Al	0.022	0.019	0.022	0.013
Fe	0.138	0.161	0.185	0.196
Mn	0.032	0.037	0.024	0.031
Mg	1.62	1.60	1.62	2.08
Ca	28.77	31.44	32.24	46.75
Na	5.93	6.04	7.88	8.83
K	2.24	2.8	3.20	2.77
P	0.049	0.021	0.033	0.018
Pb	-	-	-	-
Ni	$4.5 \cdot 10^{-03}$	$1.0 \cdot 10^{-02}$	$7.8 \cdot 10^{-03}$	$4.1 \cdot 10^{-03}$
Sr	$8.6 \cdot 10^{-02}$	$9.1 \cdot 10^{-02}$	$9.4 \cdot 10^{-02}$	$1.3 \cdot 10^{-01}$
Rb	$2.4 \cdot 10^{-03}$	$3.2 \cdot 10^{-03}$	$2.6 \cdot 10^{-03}$	$2.4 \cdot 10^{-03}$
Ba	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$1.4 \cdot 10^{-02}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-02}$
Au	$6.6 \cdot 10^{-06}$	$1.3 \cdot 10^{-06}$	$5.6 \cdot 10^{-06}$	$1.7 \cdot 10^{-05}$
U	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-05}$	$2.7 \cdot 10^{-05}$	$3.0 \cdot 10^{-04}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.18. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with an autogenic component under acidic oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
La	$2.3 \cdot 10^{-05}$	$3.9 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$
Ce	$7.1 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-04}$	$2.7 \cdot 10^{-05}$	$2.4 \cdot 10^{-05}$
Pr	$7.7 \cdot 10^{-06}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$3.1 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$
Nd	$3.6 \cdot 10^{-05}$	$4.4 \cdot 10^{-05}$	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$
Sm	$6.8 \cdot 10^{-06}$	$8.8 \cdot 10^{-06}$	$4.4 \cdot 10^{-06}$	$5.3 \cdot 10^{-06}$
Eu	$3.5 \cdot 10^{-06}$	$4.7 \cdot 10^{-06}$	$1.8 \cdot 10^{-06}$	$2.3 \cdot 10^{-06}$
Gd	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$1.5 \cdot 10^{-05}$	$6.1 \cdot 10^{-06}$	$7.5 \cdot 10^{-06}$
Tb	$2.0 \cdot 10^{-06}$	$2.8 \cdot 10^{-06}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$	$1.4 \cdot 10^{-06}$
Dy	$1.3 \cdot 10^{-05}$	$1.8 \cdot 10^{-05}$	$7.3 \cdot 10^{-06}$	$9.4 \cdot 10^{-06}$
Ho	$2.5 \cdot 10^{-06}$	$3.3 \cdot 10^{-06}$	$1.7 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-06}$
Er	$8.6 \cdot 10^{-06}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$4.6 \cdot 10^{-06}$	$6.1 \cdot 10^{-06}$
Tm	$1.3 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-06}$	$6.8 \cdot 10^{-07}$	$9.6 \cdot 10^{-07}$
Yb	$7.5 \cdot 10^{-06}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$4.8 \cdot 10^{-06}$	$6.5 \cdot 10^{-06}$
Lu	$1.3 \cdot 10^{-06}$	$1.6 \cdot 10^{-06}$	$7.4 \cdot 10^{-07}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Таблица 6.19. Суммарная концентрация катионов, сумма лантаноидов, отношения элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в нейтральных окислительных условиях.

Sample	t, interaction time	ΣCat^+ , mg/l	ΣREE , mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 min	22.92	$8.2 \cdot 10^{-05}$	2.57	0.73	0.06	0.33	0.02
2	1 hour	27.40	$8.9 \cdot 10^{-05}$	1.76	1.22	0.04	0.34	0.02
3	1 day	34.02	$5.5 \cdot 10^{-05}$	1.69	0.76	0.03	0.36	0.02
4	4 day	44.09	$7.1 \cdot 10^{-05}$	2.47	0.76	0.03	0.38	0.02

ΣCat^+ - the total concentration of major, small and rare earth elements; ΣREE - the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.20. The content of major and minor elements in experimental solutions coexisting with the autogenic component under neutral oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
Si	1.16	1.02	2.08	3.61
Al	0.0189	0.0094	0.013	0.014
Fe	0.082	0.085	0.117	0.137
Mn	0.0248	0.0155	0.0129	0.0131
Mg	0.726	0.848	1.06	1.30
Ca	15.51	18.48	23.48	29.49
Na	3.97	5.12	5.25	6.81
K	1.32	1.74	1.91	2.60
P	0.063	0.021	0.018	0.018
Pb	-	-	-	-
Ni	$5.5 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-03}$	$3.3 \cdot 10^{-03}$	$4.3 \cdot 10^{-03}$
Sr	$3.5 \cdot 10^{-02}$	$5.3 \cdot 10^{-02}$	$6.5 \cdot 10^{-02}$	$8.3 \cdot 10^{-02}$
Rb	$2.0 \cdot 10^{-03}$	$1.9 \cdot 10^{-03}$	$1.7 \cdot 10^{-03}$	$2.5 \cdot 10^{-03}$
Ba	$4.9 \cdot 10^{-03}$	$7.0 \cdot 10^{-03}$	$7.5 \cdot 10^{-03}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$
Au	$4.4 \cdot 10^{-07}$	$3.5 \cdot 10^{-06}$	$6.2 \cdot 10^{-06}$	$1.8 \cdot 10^{-05}$
U	$2.2 \cdot 10^{-05}$	$3.9 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-04}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.21. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with the autogenic component under neutral oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min	1 hour	1 day	4 day
La	$1.0 \cdot 10^{-05}$	$9.4 \cdot 10^{-06}$	$6.6 \cdot 10^{-06}$	$9.6 \cdot 10^{-06}$
Ce	$3.1 \cdot 10^{-05}$	$3.0 \cdot 10^{-05}$	$1.7 \cdot 10^{-05}$	$2.4 \cdot 10^{-05}$
Pr	$3.6 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-06}$	$2.4 \cdot 10^{-06}$
Nd	$1.6 \cdot 10^{-05}$	$1.6 \cdot 10^{-05}$	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-05}$
Sm	$3.8 \cdot 10^{-06}$	$6.5 \cdot 10^{-06}$	$2.8 \cdot 10^{-06}$	$3.3 \cdot 10^{-06}$
Eu	$9.1 \cdot 10^{-07}$	$1.6 \cdot 10^{-06}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$	$1.3 \cdot 10^{-06}$
Gd	$5.3 \cdot 10^{-06}$	$6.9 \cdot 10^{-06}$	$4.2 \cdot 10^{-06}$	$4.9 \cdot 10^{-06}$
Tb	$7.4 \cdot 10^{-07}$	$1.1 \cdot 10^{-06}$	$6.1 \cdot 10^{-07}$	$7.0 \cdot 10^{-07}$
Dy	$4.4 \cdot 10^{-06}$	$6.0 \cdot 10^{-06}$	$3.8 \cdot 10^{-06}$	$4.3 \cdot 10^{-06}$
Ho	$9.1 \cdot 10^{-07}$	$1.2 \cdot 10^{-06}$	$7.8 \cdot 10^{-07}$	$9.8 \cdot 10^{-07}$
Er	$2.4 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$	$2.1 \cdot 10^{-06}$	$2.6 \cdot 10^{-06}$
Tm	$3.0 \cdot 10^{-07}$	$4.2 \cdot 10^{-07}$	$3.5 \cdot 10^{-07}$	$3.8 \cdot 10^{-07}$
Yb	$2.6 \cdot 10^{-06}$	$3.6 \cdot 10^{-06}$	$2.6 \cdot 10^{-06}$	$2.6 \cdot 10^{-06}$
Lu	$3.0 \cdot 10^{-07}$	$6.2 \cdot 10^{-07}$	$3.9 \cdot 10^{-07}$	$5.0 \cdot 10^{-07}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Таблица 6.22. Суммарная концентрация катионов, сумма лантаноидов, отношения элементов в экспериментальных растворах, сосуществующих с аутигенной компонентой в щелочных окислительных условиях.

Sample	t, interaction time	ΣCat^+ , mg/l	ΣREE , mg/l	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	K/Na	Fe/Na
1	10 min	12.17	$4.5 \cdot 10^{-04}$	4.94	0.59	0.40	0.74	0.05
2	1 hour	14.33	$5.9 \cdot 10^{-04}$	6.43	0.57	0.32	0.72	0.05
3	1 day	17.69	$1.0 \cdot 10^{-03}$	10.36	0.53	0.45	0.58	0.07
4	4 day	19.71	$8.9 \cdot 10^{-04}$	10.29	0.52	0.66	0.49	0.05

ΣCat^+ - the total concentration of major, small and rare earth elements; ΣREE - the total concentration of rare earth elements. The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.23. The content of major and minor elements in experimental solutions coexisting with the autogenic component under alkaline oxidizing conditions, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min		10 min	
Si	2.09	2.64	5.18	6.08
Al	0.70	0.81	1.41	1.32
Fe	0.147	0.182	0.342	0.345
Mn	0.00208	0.00209	0.00288	0.00279
Mg	0.101	0.107	0.147	0.164
Ca	3.51	4.66	2.55	0.94
Na	3.13	3.35	4.89	6.95
K	2.32	2.40	2.83	3.42
P	0.141	0.153	0.318	0.493
Pb	-	-	-	-
Ni	$3.7 \cdot 10^{-03}$	$3.4 \cdot 10^{-03}$	$4.3 \cdot 10^{-03}$	$2.9 \cdot 10^{-03}$
Sr	$1.2 \cdot 10^{-02}$	$1.5 \cdot 10^{-02}$	$1.1 \cdot 10^{-02}$	$8.4 \cdot 10^{-03}$
Rb	$4.7 \cdot 10^{-03}$	$4.8 \cdot 10^{-03}$	$5.1 \cdot 10^{-03}$	$5.5 \cdot 10^{-03}$
Ba	$2.1 \cdot 10^{-03}$	$2.7 \cdot 10^{-03}$	$2.9 \cdot 10^{-03}$	$2.1 \cdot 10^{-03}$
Au	$2.1 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$1.6 \cdot 10^{-05}$	$1.4 \cdot 10^{-05}$
U	$1.0 \cdot 10^{-04}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$1.5 \cdot 10^{-04}$	$1.3 \cdot 10^{-04}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".

Table 6.24. The content of rare earth elements in experimental solutions coexisting with an autogenic component under conditions of alkaline oxidation, mg/l.

Element	time of interaction of the solution with the rock			
	10 min		10 min	
La	$8.0 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$2.4 \cdot 10^{-04}$	$2.1 \cdot 10^{-04}$
Ce	$1.7 \cdot 10^{-04}$	$1.8 \cdot 10^{-04}$	$3.6 \cdot 10^{-04}$	$3.1 \cdot 10^{-04}$
Pr	$2.2 \cdot 10^{-05}$	$2.7 \cdot 10^{-05}$	$5.3 \cdot 10^{-05}$	$4.7 \cdot 10^{-05}$
Nd	$7.7 \cdot 10^{-05}$	$1.2 \cdot 10^{-04}$	$2.2 \cdot 10^{-04}$	$1.8 \cdot 10^{-04}$
Sm	$1.5 \cdot 10^{-05}$	$2.2 \cdot 10^{-05}$	$3.8 \cdot 10^{-05}$	$3.1 \cdot 10^{-05}$
Eu	$6.2 \cdot 10^{-06}$	$8.9 \cdot 10^{-06}$	$1.2 \cdot 10^{-05}$	$9.9 \cdot 10^{-06}$
Gd	$2.2 \cdot 10^{-05}$	$3.5 \cdot 10^{-05}$	$3.7 \cdot 10^{-05}$	$3.4 \cdot 10^{-05}$
Tb	$3.2 \cdot 10^{-06}$	$5.4 \cdot 10^{-06}$	$5.2 \cdot 10^{-06}$	$5.0 \cdot 10^{-06}$
Dy	$2.3 \cdot 10^{-05}$	$3.0 \cdot 10^{-05}$	$3.2 \cdot 10^{-05}$	$2.6 \cdot 10^{-05}$
Ho	$4.5 \cdot 10^{-06}$	$6.5 \cdot 10^{-06}$	$7.7 \cdot 10^{-06}$	$5.7 \cdot 10^{-06}$
Er	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$1.7 \cdot 10^{-05}$	$2.1 \cdot 10^{-05}$	$1.5 \cdot 10^{-05}$
Tm	$1.6 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$	$3.0 \cdot 10^{-06}$	$2.4 \cdot 10^{-06}$
Yb	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$1.3 \cdot 10^{-05}$	$1.6 \cdot 10^{-05}$	$1.4 \cdot 10^{-05}$
Lu	$1.5 \cdot 10^{-06}$	$2.0 \cdot 10^{-06}$	$2.3 \cdot 10^{-06}$	$1.9 \cdot 10^{-06}$

The contents of the elements are determined by ICP MS in the cycle of SUE "Vodokanal".