

Статья принята в печать и будет опубликована в журнале:
«Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле»



Палеогеографические условия формирования сульфатных железистых вод на юго-восточном склоне Фенноскандинавского щита на примере «Марциальных вод» (Карелия)

Бородулина Галина Сергеевна, Токарев Игорь Владимирович, Шелехова Татьяна Станиславовна

DOI: <https://doi.org/10.21638/spbu07.2025.103>

Дата получения рукописи: 11.05.2024

Дата принятия рукописи в печать: 27.12.2024

Для цитирования: Бородулина Г. С., Токарев И. В., Шелехова Т. С. (2025)

Палеогеографические условия формирования сульфатных железистых вод на юго-восточном склоне Фенноскандинавского щита на примере «Марциальных вод» (Карелия). *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 70 (1).
<https://doi.org/10.21638/spbu07.2025.103>

Это неотредактированный файл принятой к публикации рукописи. До публикации в окончательном виде она будет подвергнута редактированию и верстке. Обратите внимание, что во время производственного процесса могут быть выявлены ошибки, влияющие на содержание. К данной рукописи применяются все правовые оговорки, относящиеся к журналу.

1 УДК 551.8:553.73(470.22)

2

3 **Палеогеографические условия формирования сульфатных железистых вод на**
4 **юго-восточном склоне Фенноскандинавского щита на примере «Марциальных**
5 **вод» (Карелия)¹**

6

7 Бородулина Галина Сергеевна¹, Токарев Игорь Владимирович², Шелехова Татьяна
8 Станиславовна³

9

10 ¹Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, Россия, Петрозаводск, Невского, д. 50.
11 185030.

12 ² Научный парк СПбГУ, Россия, Санкт-Петербург, В.О., пер. Декабристов, д. 16.
13 199155.

14 ³Институт геологии КарНЦ РАН, Россия, Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11. 185910
15

16 Бородулина Г.С.: bor6805@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5449-2037>

17 Токарев И.В.: i.tokarev@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1095-0731>

18 Шелехова Т.С.: shelekh@krc.karelia.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0170-554X>

19

20 Контактное лицо:

21 Бородулина Галина Сергеевна

22 Телефон +7 911 409 41 71

23 Email: bor6805@yandex.ru

24 Адрес: 185030 Петрозаводск Александра Невского 50

25

26 **Аннотация:**

¹ Статья подготовлена при финансовом обеспечении федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (ИВПС, ИГ). Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Карельский научный центр Российской академии наук” и в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

27 В западной части Онежской палеопротерозойской структуры формируются редкие для
28 Карелии пресные сульфатные высокожелезистые (Fe^{2+} до 100 мг/дм^3) подземные воды.
29 Целью исследований является обоснование модели формирования химического состава
30 воды месторождения за счет решающего влияния древних продуктов окисления
31 сульфидов в составе неглубоко залегающих шунгитсодержащих пород.
32 Палеогеографические реконструкции предполагают, что сульфатная зона окисления
33 сформировалась в период последнего оледенения, ее сохранности способствовали
34 дефицит жидких осадков в морозных условиях и быстрое поднятие уровня подземных
35 вод при потеплении климата. Запас окисленных форм сульфидов в водовмещающих
36 породах оказался настолько велик, что сульфатные железистые воды и в настоящее
37 время имеют значимую по объему локальную разгрузку. В статье отражены результаты
38 многолетних гидрогеологических и изотопно-геохимических исследований на
39 месторождении минеральных вод "Марциальные воды". Состав воды формируется за
40 счет смешения вод разного возраста – основной вклад дают современные воды
41 инфильтрационного происхождения и небольшую долю все еще вносят талые воды,
42 сформировавшихся при таянии мерзлоты. Присутствие реликтовой воды доказано
43 наблюдениями за содержаниями дейтерия и кислорода-18 и других изотопных
44 трассеров – $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $\delta^{13}\text{C}$. Архивные данные и современные
45 наблюдения обнаруживают истощение реликтовой ледниковой компоненты
46 растворителя и ее замену современными атмосферными водами. При этом химический
47 тип подземной воды не изменился, что указывает на значительный запас доступных к
48 растворению сульфатов железа во вмещающих породах.

49
50 **Ключевые слова:** Марциальные воды, подземные воды, палеоклимат, сульфаты
51 железа

52 53 **1. Введение и постановка проблемы**

54 Месторождение сульфатных железистых подземных вод является базой первого
55 русского курорта «Марциальные воды» и используется уже 300 лет. Высокое
56 содержание железа (от 15 до 100 мг/дм^3) при относительно невысокой минерализации
57 (от 0,25 до $0,9 \text{ г/дм}^3$) делает воду питьевой лечебной. Первые описания минерального
58 источника и анализы воды выполнены еще при жизни Петра I, ранние публикации
59 указывают: "... что железо состоит в соединении с серною кислотой" (Олонецкие

60 ведомости, 1841). Первое научное описание марциальных вод сделал академик
61 Н.Я. Озерецковский, посетивший источник в 1785 г. (Озерецковский, 1792).

62 В 1930^х г. для развития курорта началась разведка месторождения, проведенная
63 ЦНИИ курортологии и физиотерапии (Лечебные местности..., 1935; Физико-химия...,
64 1937). В последней публикации Ренгартен Е.В. пришел к выводу, что значительная
65 концентрация железа в воде объясняется не столько современным окислением пирита,
66 сколько «... процессом выщелачивания древних продуктов окисления пирита из
67 сланцев водой, циркулирующей в коренных породах в настоящее время» (с. 96).

68 Марциальные воды как яркий представитель группы железистых вод вошли в
69 классификации минеральных вод (Иванов, 1982; Куликов и др., 1991) и ГОСТ "Воды
70 минеральные природные питьевые" (2020). Иванов В.В. считал, что
71 маломинерализованные сульфатные воды представляют очень локальную и мало
72 распространенную, но, вместе с тем, «... чрезвычайно характерную по своему генезису
73 и химическому составу группу вод, которые формируются на небольших глубинах в
74 зонах окисления пиритизированных пород под воздействием кислородсодержащих
75 атмосферных вод». Связь состава воды с пиритизированными шунгитовыми сланцами
76 отмечалась в работах (Иешина, 1979; Ручьева и др., 2006).

77 Институтом ВСЕГИНГЕО впервые был исследован радиохимический и
78 изотопный состав марциальных вод (Иешина и др., 1987). Был обнаружен
79 специфически фракционированный относительно атмосферных осадков изотопный
80 состав воды (кислород-18 – $\delta^{18}\text{O}$ и дейтерий – $\delta^2\text{H}$), а также избытки урана-234 и гелия-
81 4, характерные для реликтовых вод, сформированных при таянии мерзлоты в голоцене
82 (Tokarev et al., 2006). Позднее было зафиксировано заметное изменение изотопного
83 состава воды, резкое уменьшение избытков гелия и урана-234, а также смещение
84 состава других изотопных трассеров (Токарев и др., 2015; Бородулина и др., 2019,
85 Бородулина и др., 2020). В настоящее время изотопный состав марциальных вод близок
86 к современным атмосферным осадкам и грунтовым водам региона.

87 Поскольку химический состав воды изменился незначительно, можно
88 предположить наличие в составе водовмещающих пород запаса доступных для
89 растворения сульфатов железа, достаточных для стабилизации гидрохимического
90 состава минеральной воды. Это вполне соответствует заключению Ренгартена Е.В.
91 (1937), а не предположению об исключительно современном окислении сульфидов.
92 Последнее не исключается, поскольку процесс активного современного окисления
93 сульфидов в шунгитсодержащих породах зафиксирован опытным путем и натурными

94 наблюдениями (Бородулина и др., 2020). Поэтому целью настоящей статьи является
95 обоснование модели формирования химического и изотопного состава воды
96 месторождения за счет решающего влияния древних продуктов окисления сульфидов.

97

98 **2. Методика исследования и фактический материал**

99 Курорт «Марциальные воды» находится в 50 км ССЗ г. Петрозаводска (рис.1).
100 Месторождение минеральных вод формируется в области верхнего звена системы
101 Кончезерских озер бассейна Онежского озера (водосбор р. Шуя). Область питания
102 подземных вод расположена практически на водоразделе рек Шуя и Суна, в районе
103 озер Верхняя Лампи, разгрузка приурочена к денудационно-тектонической котловине
104 оз. Габозера. Территория расположена в западной части Онежской
105 палеопротерозойской структуры в пределах Северо-Онежского синклинория,
106 сложенного вулканогенными и осадочными образованиями ятулия, людиковия и
107 калевия (Онежская..., 2011).

108 Образования протерозоя в западном крыле синклинория наиболее сложно
109 построены и дислоцированы в серии мелких складчатых структур, к одной из которых
110 — Мунозерской синклинали — приурочено месторождение минеральных вод (рис. 1).

111 При отступании ледника с рассматриваемой территории и образовании
112 Онежского приледникового озера поэтапно-возвратное падение его уровня отражается
113 в разрезе чередованием ленточных глин, алевролитов, песчаных и песчано-гравийных
114 отложений (Демидов, 2006). Подземные воды месторождения приурочены к рыхлым
115 озерно-ледниковыми осадкам и древней коре выветривания пиритизированных
116 шунгитовых сланцев и эндоконтактной трещиноватой зоне интрузивного тела
117 долеритов. В долине Габозера слои шунгитовых пород по тектоническим нарушениям
118 смещены вверх и залегают непосредственно под четвертичными отложениями.
119 Питание подземных вод происходит за счет инфильтрации атмосферных осадков,
120 разгрузка — путем восходящей фильтрации через рыхлые отложения в долине
121 руч. Раударгия и котловине оз. Габозеро.

122 На месте исторических Марциальных источников в 1959 г. был сооружен
123 линейный водозабор, состоящий из четырех скважин, вскрывших напорные подземные
124 воды на глубинах 4,8–8,8 м. Скважины № 2, 3, 4 располагаются группой на расстоянии
125 20–50 м друг от друга, а скважина № 1 находится в 0,4 км южнее по направлению к
126 Габозеру (рис. 1). Скважины эксплуатируются в режиме самоизлива с дебитом 0,1–
127 0,7 л/сек. Наиболее водообильны трещиноватые породы в районе скважин № 2 и № 3.

128 Эксплуатационные запасы минеральных вод утверждены в объеме 15,6 м³/сут (Ручьева
129 и Голованов, 2006).

130 Наблюдения за гидрохимическим режимом эксплуатационных скважин
131 выполнялись с 1958 г. различными организациями. Поскольку железистые воды в
132 поверхностных условиях являются неустойчивой системой, при оценке результатов
133 мониторинга и сопоставлении анализов необходимо учитывать погрешности при
134 отборе проб воды, различия в способах их консервации, неопределенность во
135 временном промежутке между отбором пробы и выполнением анализов. В данной
136 работе использованы результаты исследований, выполненных в Центре коллективного
137 пользования ИВПС КарНЦ РАН в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии с 2018 г.,
138 когда начаты детальные наблюдения (Бородулина и др, 2019). Химико-аналитические
139 исследования воды выполнялись в соответствии с (Аналитические и кинетические...,
140 2016). Микроэлементный анализ воды анализировался ICP-MS методом в Институте
141 геологии КарНЦ РАН. Содержания дейтерия и кислорода-18 в воде определялись на
142 лазерном инфракрасном спектрометре Picarro L-2120-i и Picarro L-2130-i в Ресурсных
143 центрах «Геомодель» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного
144 парка СПбГУ (г. Санкт-Петербург). Калибровка выполнялась по стандартам МАГАТЭ
145 и Американской геологической службы с точностью $\pm 0,1 \text{ ‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и $\pm 1 \text{ ‰}$ для $\delta^2\text{H}$
146 при использовании Picarro L-2120-i, а также с воспроизводимостью $\pm 0,03 \text{ ‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$ и
147 $\pm 0,2 \text{ ‰}$ для $\delta^2\text{H}$ при использовании Picarro L-2130-i.

148 Исследован изотопный состав гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}$) и неон/гелиевого отношения
149 ($^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$) масс-спектрометрическим методом в Геологическом институте КНЦ РАН
150 (г. Апатиты). Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и изотопной состав урана ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) в
151 пробах воды определены в лаборатории Федерального исследовательского центра
152 комплексного изучения Арктики Уральского отделения РАН (г. Архангельск), уран –
153 альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. Анализ трития
154 до 2005 г. включительно выполнялся во ВСЕГИНГЕО, затем в НПО «Тайфун»
155 (г. Обнинск) жидкостинтилляционным методом на Quantulus.

156 В долине руч. Раударгия, в области природной разгрузки железистых подземных
157 вод (40 м восточнее скважины № 4) выполнено бурение торфяной залежи и получен
158 керн торфа мощностью 2,2 м, залегающего на глинистой морене. Выполнено ^{14}C
159 датирование торфа из нижней части колонки керна на контакте с минеральным
160 основанием. Керновый материал использован для анализа элементного состава и
161 определения изотопов урана. Радиоуглеродное датирование торфяной залежи

162 выполнено в Институте наук о Земле СПбГУ. Определение элементного состава
163 колонки торфа проведено методом РФА (РЦ РДМИ, Научный парк СПбГУ).

164 Метеоданные (среднесуточная температура воздуха, количество осадков) по
165 ближайшей к месторождению метеостанции г. Кондопога получены с сайта <http://rp5.ru>.
166 Уровни Онежского палеоводоема на различные временные периоды определены с
167 помощью цифровой модели рельефа с использованием геофизической модели
168 изостазии Земли Ice6G (Zobkov et al, 2019).

169

170 3. Результаты исследований

171 3.1. Гидродинамический и гидрохимический режим марциальных вод.

172 Регулярные наблюдения за режимом подземных вод выявили, что уровень воды
173 в четырех эксплуатационных скважинах изменяется синхронно с ходом
174 среднесуточной температуры воздуха, достигая минимума в осенне-зимний период и
175 возрастающая вслед за весенним половодьем до максимальных значений в мае-июне.
176 Сезонные колебания уровня невелики – от 0,3 м в скважине № 4 до 1 м в скважине № 1
177 (рис. 2). Дебиты скважин на самоизливе изменяются от 0,1 л/с (скважина № 4) до 1 л/с
178 (скважина № 1). Температура подземной воды колеблется в пределах 5–6 °С,
179 незначительно повышаясь к середине лета.

180 В таблице 1 приведены статистические характеристики состава воды скважин
181 по наблюдениям 2018–2024 г. Наибольшие отличия по всем показателям отмечены для
182 скважин № 1 и № 4, расположенных по флангам линейного ряда, для которых
183 наблюдается понижение средней величины рН с 6,40 до 6,11 и увеличение
184 минерализации воды с 0,25 до 0,92 г/дм³. Кальций является преобладающим катионом
185 в составе наименее минерализованной воды скважины № 1, в остальных скважинах на
186 первое место выходят магний и железо. Воды скважин № 2 и № 3 имеют близкий
187 химический состав и минерализацию.

188 Содержание железа в воде возрастает с увеличением минерализации, в среднем
189 от 15 мг/дм³ (скважина № 1) до 131 мг/дм³ (скважина № 4). Железо находится в форме
190 Fe²⁺ благодаря невысоким положительным значениям окислительно-
191 восстановительного потенциала (от +160 до +210 мВ) и повышенным концентрациям
192 СО₂ (100–380 мг/дм³). При общем газосодержании 60–80 мг/л углекислый газ
193 составляет 72–76 об.%. Такие содержания СО₂ являются необычно высокими для
194 подземных вод региона, где концентрации СО₂ в инфильтрационном питании

195 формируются под влиянием растворения атмосферных и почвенных газов. Карбонатная
196 система Марциальных вод обеднена углеродом-13 $\delta^{13}\text{C} = -23 \dots -24,5 \text{ ‰}$ (PDB), по
197 сравнению с водами других источников региона, в которых $\delta^{13}\text{C} = -8,2 \dots -15,5 \text{ ‰}$
198 (Иешина и др., 1987). Обычно сдвиг $\delta^{13}\text{C}$ в сторону более отрицательных величин
199 объясняется биогенным происхождением CO_2 . Поскольку в области питания
200 Марциальных вод болота занимают около 40 % площади, то может иметь место
201 гипотеза о биогенном вкладе в баланс карбонатной системы. Однако концентрация
202 органического углерода в водах скважин весьма низка 0,49–0,53 мг/дм³, также как азота
203 общего 0,15–0,43 мг/дм³, поэтому причиной появления повышенных содержаний CO_2 с
204 легким изотопным составом является пока не вполне понятный процесс.

205 Главным анионом во всех случаях является сульфат, лишь в скважине № 1 его
206 относительная концентрация сравнима с гидрокарбонатом (табл. 1). Содержание
207 большинства микроэлементов увеличивается в соответствии с ростом минерализации
208 воды от скважины № 1 к скважине № 4. Следует отметить аномально высокие для
209 подземных вод региона концентрации элементов, характерных для сульфидных
210 соединений: Ni (247 мкг/дм³), Co (52 мкг/дм³), As (81 мкг/дм³). Повышенную
211 контрастность по отношению к региональному фону имеют также Li, Zn, Sb, Mo, Tl.

212 Таким образом, на месторождении формируются пресные слабокислые
213 сульфатные высокожелезистые воды. При выходе воды на поверхность растворенное
214 Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} и гидролизует с осаждением гидроксидов и оксигидроксидов
215 железа (см. Приложение, фото 1).

216 По нашим наблюдениям обнаруживается довольно сложная зависимость между
217 расходами и минерализацией воды. В большинстве случаев увеличение
218 электропроводности воды совпадает с ростом расходов в весеннее половодье (рис. 3).
219 Полученные данные существенно расходятся с выводами предыдущих лет наблюдений
220 о том, что максимальная минерализация и содержания железа отмечались в меженные
221 периоды (Иешина, 1979; Ручьева, 2006).

222 С 2018 по 2020 г. произошло понижение общей минерализации воды, наиболее
223 заметное в скважине № 4, в которой электропроводность воды уменьшилась на
224 100 мкСм/см (рис. 3).

225

226 3.2. Эволюция режима подземных вод

227 История разгрузки подземных вод может быть изучена по характеру
228 отложений, залегающих ниже по рельефу относительно естественного выхода
229 подземных вод на поверхность, поскольку растворенное железо гидролизуеться в
230 кислородных условиях. Разрез органогенных отложений, полученный при бурении на
231 Равболоте, характеризуется хорошо выраженным чередованием слоев сапропелей
232 разной степени плотности и цвета — от бурых до черных, с включением терригенных
233 частиц и рудных гидроокисных корочек, что указывает на вариации уровня
234 режима подземных вод и смену условий осадконакопления, в первую очередь,
235 кислородных (см. Приложение, фото 2).

236 Определен возраст органогенных отложений в базальной части торфяной
237 залежи (глубина 2,2–2,3 м) и получена калиброванная радиоуглеродная дата
238 9640 ± 150 лет назад, следовательно, керновый материал характеризует практически весь
239 период голоцена. Образцы материала использованы для лабораторного анализа
240 (элементный состав торфяного керна, изотопы урана).

241 Среди проанализированных РФА элементов (Na, K, Mg, S, Cl, P, Si, Fe, Co, Zn,
242 Ni, Zn, As, Bi) в керновом материале преобладает Fe (в среднем 14,25 вес.%), далее
243 следуют: Mg – 3,9, S – 0,9, Al – 0,3, Si – 0,3, Ca – 0,2, K – 0,2, остальные элементы –
244 менее 0,1 %. Минимальное содержание железа (4–6 %) отмечено в основании разреза
245 на глубине 1,7–2 м (рис. 4). В вышележащих слоях концентрация железа колеблется в
246 диапазоне 9–24 вес.%. Вариации концентрации железа в разрезе коррелируют с
247 изменением цвета и плотности слоев торфа. Рыхлые слои рыжего и бурого цвета имеют
248 низкие концентрации железа, черные плотные слои отличаются более высоким его
249 содержанием.

250 Концентрация урана (по активности) в ацетатном выщелате из органогенного
251 материала варьирует в разрезе в пределах $0,15 \times 10^{-7}$ – $2,2 \times 10^{-7}$ г/мл и резко
252 увеличивается ($8,07 \times 10^{-7}$ г/мл) в верхнем слое. Величина изотопного отношения
253 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ по всему разрезу постоянно оказывается заметно выше равновесного
254 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ по активностям) и варьирует от 1,4 до 2,2. Учитывая неравномерность
255 отбора проб, следует отметить близкую к обратной зависимость содержания железа и
256 величины изотопного отношения урана по разрезу (рис. 4). Такое поведение

257 показателей объясняется гидролизом железа (и фиксацией его в отложениях) и
258 повышением миграционной способности урана в окислительных условиях.

259 Величина изотопных отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ для минеральных вод варьирует не
260 только в вековом масштабе, но и на меньших промежутках времени (табл. 2), отражая
261 межгодовые вариации в структуре составляющих компонентов подземного стока,
262 аналогично тому, как это имеет место для дейтерия и кислорода-18 (Токарев и др.,
263 2008; Токарев и др., 2015; Бородулина и др., 2019, Бородулина и др., 2020). Изотопные
264 отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в подземной воде из скважин № 1–3 близки к таковым в разрезе
265 органогенных отложений, однако в скважине № 4 достигает величины 9,15.

266 По данным наблюдений 1979-2019 г.г. активности трития (^3H) в минеральной
267 воде снижаются вслед за уменьшением его концентраций в атмосферных осадках, при
268 сохранении, в целом, соотношения его содержаний между точками наблюдений
269 (наиболее высокие – в скважине № 1 и минимальные – в скважине № 4) (табл. 2).
270 Наблюдения за тритием позволяют оценить возраст подземных вод (темп водообмена в
271 верхней гидродинамической зоне) при наличии данных о тритигенном гелии-3
272 (Kamensky et al., 1991). В 1989 г. состав благородных газов в минеральных водах всех
273 скважин был относительно однороден, однако затем (опробование 2013 и 2019 г.) начал
274 заметно варьировать (табл. 2). Для молодой компоненты минеральных вод, содержащей
275 тритий, возраст оценен величиной около 35 лет (Бородулина и др., 2020). То есть,
276 наблюдаемый темп изменения изотопно-гидрохимических показателей соответствует
277 расчетному тритий/гелий-3 возрасту минеральных вод.

278 Существенно изменился за последние 40 лет и изотопный состав воды ($\delta^2\text{H}$,
279 $\delta^{18}\text{O}$), потеряв после 80-х г. признаки неравновесного изотопного фракционирования и
280 приблизившись к составу современных атмосферных осадков (рис. 5).

281

282 4. Обсуждение результатов

283 Для Карелии сульфатные воды являются редким явлением и локально
284 распространены в пределах Онежской структуры в районах развития
285 шунгитсодержащих пород (Бородулина и др., 2020). Содержание сульфидов,
286 преимущественно пирита, в этих породах достигает 10 %, а иногда и выше (Филиппов,
287 2002). Важным фактором является присутствие пирита в наиболее реакционно
288 активной – фрамбоидной форме, которая является основной формой пиритизации
289 черных сланцев (Онежская..., 2011). Окисление сульфидов начинается в присутствии
290 кислорода при $\text{pH} \approx 6$ с последующим преобразованием иона Fe^{2+} в Fe^{3+} . В

291 окислительной среде Fe^{3+} гидролизует и его концентрация лимитируется осаждением
292 гидроксидов железа и оксигидроксидов. При $pH < 3$ в растворе Fe^{3+} инициирует
293 автоокисление сульфида, при этом Fe^{3+} оказывается более мощным окислителем, чем
294 кислород. Взаимодействие воды с породами, содержащими продукты окисления пирита
295 на месторождении Марциальных вод, в отличие от активной стадии окисления
296 сульфидов в карьерах (см. Приложение, фото 3, 4), имеет следствием формирование
297 околонеитральных вод ($pH = 6,0-6,4$).

298 Географо-климатические изменения в период валдайского оледенения вызвали
299 резкое падение базиса дренажа континентального подземного стока, что обусловило
300 формирование зоны окисления сульфидов в породах перигляциальной области.
301 Основная часть известных рудных месторождений в зоне современного развития
302 многолетнемерзлых пород обладает сульфатными (мелантеритными) или сульфатно-
303 оксидными зонами окисления, которые по условиям формирования являются типично
304 криогенными (Смирнов, 1955; Юргенсон, 1997; Ptitsyn et al, 2007). Район
305 формирования Марциальных вод с неглубоко залегающими пиритизированными
306 породами включает подобную зону окисления, что отметил еще Н.Я. Озерецковский, в
307 1785 г. увидевший ямы «...с весьма едкой густой водой, которая напиталась
308 квасцовыми и железными частицами от купоросной земли и железной руды, которая
309 под оною землею в разном углублении попадает гнездами...» (Озерецковский, 1792).

310 Длительное пребывание пород в мерзлом состоянии способствует развитию
311 атмосферной сульфатизации (Питулько, 1977). Основным признаком
312 криоминералогенеза является преобладание растворимых форм железа, устойчивых в
313 условиях дефицита жидкой фазы. Эпизодическое действие оказывают
314 просачивающиеся поверхностные воды, но основная минералообразующая роль
315 принадлежит пленочным водам и электрохимическим процессам. Дефицит жидких
316 осадков в холодном климате способствовал сохранению и накоплению продуктов
317 окисления сульфидов. Сохранность сульфатной зоны окисления можно объяснить
318 быстрым поднятием уровня подземных вод в связи с резким изменением
319 климатических условий. Это подтверждается и реконструкцией палеогеографических
320 обстановок в данном районе (Демидов и др., 2006, Филимонова и Климанов, 2005).

321 В позднеледниковье в пределах Онежской структуры господствовали сухие
322 морозные условия с глубоким залеганием уровня подземных вод, обусловленным
323 падением регионального базиса эрозии и отсутствием сплошного ледникового покрова.
324 Во время отступления ледника 11,6–11,5 тыс. лет назад уровень Онежского

325 приледникового озера поднимался до отметок 120–125 м (Демидов и др., 2006).
326 Отметки ближайших водоразделов достигают 170 м, то есть в голоцене область
327 питания Марциальных вод оставалась на суше. Сульфатная зона окисления могла
328 сформироваться в морозных условиях при дефиците жидких осадков, а ее сохранности
329 способствовало быстрое поднятие уровней озера и подземных вод при потеплении
330 климата. Долина Габозера пребывала под водой до конца пребореала (около 9600–
331 9300 лет назад), когда произошла регрессия Онежского озера и уровень упал до 70–
332 65 м (Демидов и др., 2006). Дальнейшее увлажнение и потепление климата
333 способствовали появлению болотной растительности, что привело к увеличению CO_2 ,
334 возникновению бескислородной обстановки, способствовавшей сохранению железа в
335 форме Fe^{2+} .

336 Запас сульфатов, образовавшихся в ледниковый период в зоне окисления
337 шунгитсодержащих пород, оказался настолько велик, что сульфатные железистые воды
338 месторождение Марциальных воды по настоящее время имеют значимую по объему
339 локальную разгрузку. Процесс окисления пирита продолжается и в современных
340 климатических условиях. Свидетельством этому служит заметное повышение
341 минерализации воды и содержания железа в паводковый период (рис. 3), что
342 объяснимо образованием сульфатов в зоне аэрации на водосборе в зимний период при
343 низком уровне подземных вод и растворением их при подъеме уровня.

344 Следует отметить, что концентрация урана в марциальной воде не превышает
345 0,8 мкг/л, поэтому на концентрацию и изотопный состав урана в исследованном разрезе
346 органического материала заметное влияние оказывает поступающая с водосбора
347 минеральная составляющая, для которой характерно отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \approx 1$.
348 Следовательно, в самой минеральной воде в прошлом это отношение практически
349 всегда превышало зафиксированный для органических отложений уровень 1,4–2,2, что,
350 на взгляд авторов, однозначно свидетельствует об участии в переносе растворенных
351 веществ тальми водами при деградации вечной мерзлоты (Поляков, 1995; Токарев и
352 др., 2008; Tokarev et al., 2006). Обогащение ^{234}U обусловлено его большей
353 мобильностью, связанной с разрушением кристаллической решетки минералов при
354 радиоактивном распаде ^{238}U и переходом дочернего ^{234}U в водорастворимую форму
355 (VI). В период существования мерзлоты геохимическая подвижность ^{234}U резко
356 ограничена из-за отсутствия жидкой воды. Вслед за возобновлением водообмена
357 накопленный за время существования мерзлоты ^{234}U мобилизуется талой водой, что
358 приводит к резкому кратковременному повышению отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в подземных

359 водах. Учитывая датировку базального слоя органических отложений возрастом
360 9640 ± 150 лет назад, можно сопоставить появление избытков урана-234 с потеплением в
361 голоцене и таянием мерзлоты на исследуемой территории.

362 Следы реликтовой воды, сформировавшейся после таяния вечной мерзлоты,
363 наблюдались в изотопном составе воды в конце прошлого столетия (рис. 5). На наличие
364 смешения разнородных компонентов указывают заметные отличия в химическом
365 составе воды скважин и значимый разброс возрастов этих вод, оцененный
366 тритий/гелий-3 методом. Результаты измерения изотопного состава гелия ($^3\text{He}/^4\text{He}$) и
367 неон/гелиевого отношения ($^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$) (табл. 2) указывают, что Марциальные воды
368 представляют собой смесь подземных вод различного возраста, причем доля «древних»
369 вод уменьшилась за последние десятилетия (Бородулина и др., 2020; Tokarev et al.,
370 2019). Поведение благородных газов, не зависящее от физико-химических условий
371 среды, свидетельствует о том, что воды месторождения постепенно теряют реликтовую
372 ледниковую компоненту растворителя и приобретают практически инфильтрационный
373 облик.

374 Указанные изменения в изотопном составе воды наряду с изменениями
375 гидродинамического режима можно объяснить увеличением техногенной нагрузки в
376 области питания и транзита подземных вод, территорию которой занимает жилой
377 поселок и санаторий. Еще в начале 30-х годов немецкий бальнеолог А. Бикель
378 советовал разместить санаторий на восточном борту долины Габозера для сохранения в
379 естественном состоянии месторождения (Физико-химия..., 1935), а при разработке
380 планов сооружения курорта рекомендовался снос деревни Дворцы (с 1965 г - поселок
381 Марциальные воды), "сильно загрязняющей источники" (Ярошевич, 1932). Негативное
382 влияние хозяйственной деятельности выражается не только в возможном загрязнении
383 водоносного горизонта, но и в нарушении природного режима фильтрации при
384 планировке территории, сооружении котлованов, строительстве дорог, водопровода и
385 т.д. (см. Приложение, фото 5).

386

387 5. Заключение

388 Месторождение Марциальные воды, расположенное в западной части Онежской
389 палеопротерозойской структуры, представляет собой редкий для Карелии тип пресных
390 сульфатных высокожелезистых (Fe^{2+} до 100 мг/дм^3) подземных вод.

391 Анализ данных о химическом составе воды (архивные 1979–1981 г. и
392 мониторинг с 2005 г.), наблюдения за вариациями содержаний дейтерия и кислорода-
393 18 (с 2005 г.) и повторные измерения других изотопных трассеров ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$,
394 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $\delta^{13}\text{C}$) позволили установить решающее влияние на формирование

395 химического состава минеральных вод растворения древних продуктов окисления
396 сульфидов в составе неглубоко залегающих шунгитсодержащих пород людиковия.

397 Этот вывод поддерживается региональными палеогеографическими
398 реконструкциями, которые предполагают, что сульфатная зона окисления могла
399 сформироваться в период последнего оледенения, а ее сохранности способствовали
400 дефицит жидких осадков в морозных условиях и быстрое поднятие уровня подземных
401 вод при потеплении климата. Запас окисленных форм сульфидов в водовмещающих
402 породах оказался настолько велик, что сульфатные железистые воды и в настоящее
403 время имеют значимую по объему локальную разгрузку.

404 Состав изотопных трассеров указывает на формирование минеральных вод за
405 счет смешения вод разного возраста – основной вклад дают современные воды
406 инфильтрационного происхождения и небольшую долю все еще вносят талые воды,
407 сформировавшихся при таянии мерзлоты. Однако доказано постепенное истощение
408 реликтовой ледниковой компоненты растворителя и ее замену современными
409 атмосферными водами. При этом химический тип подземной воды практически не
410 изменился, что указывает на значительный запас доступных к растворению окисленных
411 соединений железа во вмещающих породах. Отмеченные изменения в структуре
412 природных изотопных трассеров можно объяснить увеличением техногенной нагрузки
413 в области питания и транзита подземных вод, территорию которой занимает жилой
414 поселок и санаторий.

415

416 **Литература**

417 *Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической*
418 *практике* (2017). Санкт-Петербург: Нестор-История.

419 Бородулина, Г.С., Каменский, И.Л., Скиба, В.И., Токарев, И.В. (2020)
420 Закономерности формирования железистых минеральных вод курорта
421 «Марциальные воды» (Карелия) по благородным газам ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$). *Труды*
422 *Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 17. 61-65.
423 <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.011>

424 Бородулина, Г.С., Светов, С.А., Токарев, И.В., Левичев, М.А. (2020). Роль
425 высокоуглеродистых (шунгитсодержащих) пород в формировании состава
426 подземных вод Онежской структуры. *Труды Карельского научного центра. Серия*
427 *«Лимнология и океанология»*, 9, 72–87. <https://doi.org/10.17076/lim1259>

428 Бородулина, Г.С., Токарев, И.В., Левичев, М.А. (2019). Первому русскому
429 курорту - 300 лет. История изучения марциальных вод. *Вопросы курортологии,*

430 *физиотерапии и лечебной физической культуры*, 96 (4), 76-82.
431 <https://doi.org/10.17116/kurort20199604176>

432 ГОСТ Р 54316-2020 (2020). *Воды минеральные природные питьевые.*
433 *Общие технические условия.* Москва: Стандартминформ.

434 Демидов, И. Н. (2005). Деградация поздневалдайского оледенения в
435 бассейне Онежского озера. *Геология и полезные ископаемые Карелии*, 8, 134–142.

436 Иванов, В. В., Невраев, Г. А. (1964). *Классификация подземных*
437 *минеральных вод.* Москва: Недра.

438 *Лечебные местности Карелии* (1935). Петрозаводск: Изд. Наркомздрава
439 АКССР.

440 Иванов, О.П. (1966). Основные факторы развития зон окисления
441 сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты. *Геохимия*, 9, 1095–
442 1106.

443 Иешина, А.В., Поленов, И.К., Богачев, М.А., Теруков, В.С., Логинова, Л.Ф.,
444 Перская, Е.А., Бородулина, Г.С. (1987). *Ресурсы и геохимия подземных вод Карелии.*
445 – Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР.

446 Иешина, А.В. (1979). Характеристика гидрогеологических условий и режим
447 минеральных вод санатория Марциальные воды. В: *Водные ресурсы Карелии и их*
448 *использование* Петрозаводск, Карельский филиал АН СССР. 88–100.

449 Крайнов, С.Р., Рыженко, Б.Н., Швец, В.М. (2012). *Геохимия подземных вод.*
450 *Теоретические, прикладные и экологические аспекты.* Москва: ЦентрЛитНефтеГаз.

451 Озерецковский, Н.Я. (1792). *Путешествие по озерам Ладожскому и*
452 *Онежскому.* Санкт-Петербург: Типография Императорской Академии наук.

453 *Олонецкие губернские ведомости.* № 29. (1841). Доступно на:
454 <http://ogy.karelia.ru/magview.shtml?id=2981> [Дата доступа 19.03.19].

455 *Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника,*
456 *глубинное строение и минерагения)* (2011).. Петрозаводск. КарНЦ РАН.

457 Питулько, В.М. (1977). *Вторичные ореолы рассеяния в криолитозоне.*
458 Ленинград, Недра.

459 Поляков, В.А. (1995). Криогенная метаморфизация изотопного состава
460 подземных вод в областях развития многолетнемерзлых пород. В: *Тезисы «XIV*
461 *симпозиума по геохимии изотопов 19-21 октября 1995»*, Москва, ГЕОХИ, 168-169.

462 Ручьева, Н.П., Пахомов, В.В. (1980). *Отчет по оценке эксплуатационных*
463 *запасов питьевых минеральных вод курорта "Марциальные воды" в Кондопожском*
464 *районе КАССР за 1979-80 гг.* Фонды КГЭ. Петрозаводск.

465 Ручьева, Н.П., Голованов Ю.Б. (2006). *Подземные воды и лечебные грязи В:*
466 *Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Кн.2,* Петрозаводск: Карелия, 243–
467 264.

468 Смирнов, С.С. (1955). *Зона окисления сульфидных месторождений..*
469 Москва-Ленинград: Изд-во Академии наук СССР.

470 Токарев, И.В., Бородулина, Г.С., Блаженникова, И.В., Авраменко, И.А.
471 (2015). Условия формирования железистых минеральных вод по изотопным и
472 гидрохимическим данным (курорт «Марциальные воды», Карелия). *Геохимия*. 1.
473 88–91. <https://doi.org/10.7868/S0016752514110090>.

474 Токарев, И.В., Бородулина, Г.С., Каюкова, Е.П., Поляков, В.А., Варнакова,
475 Ю.В., Жданов, С.В., Маркова, Т.В. (2008). Исследование подземных вод в
476 отдельных районах Карелии изотопно-геохимическими методами. *Вестник Санкт-*
477 *Петербургского университета. Сер. 7 «Геология и география»*. 2. 25–36.

478 *Физико-химия минеральных вод и грязей* (1937). Москва: Биомедгиз.

479 Филимонова, Л.В., Климанов, В.А. (2005). Изменение количественных
480 показателей палеоклимата в среднетаежной подзоне Карелии за последние 11000
481 лет. *Труды Карельского научного центра РАН*. 8. 112–120.

482 Филиппов, М. М. (2002). *Шунгитоносные породы Онежской структуры.*
483 Петрозаводск: Карельский научный центр РАН

484 Юргенсон Г. А. (1997). Зона окисления в многолетнемерзлых породах.
485 *Записки ВМО*. 126 (5). 15-27.

486 Ярошевич, В. Т. (1932). Строительство Карельского курорта «Железистые
487 воды». *Советская Карелия*. 5/6. 78-81.

488 Kamensky, I.L., Tokarev, I.V., Tolstikhin, I.N. (1991). ^3H - ^3He dating: A case for
489 mixing of young and old groundwaters. *Geochemica et Cosmochemica Acta*. 55, 2895–
490 2899.

491 Ptitsyn, A.B., Markovich, T.I., Pavlyukova, V.A., Epova, E.S. (2007). Modeling
492 of cryogeochemical processes of oxidation of sulfide deposits with the participation of
493 oxygen compounds of nitrogen. *Geochemistry*, 7, 795-800.

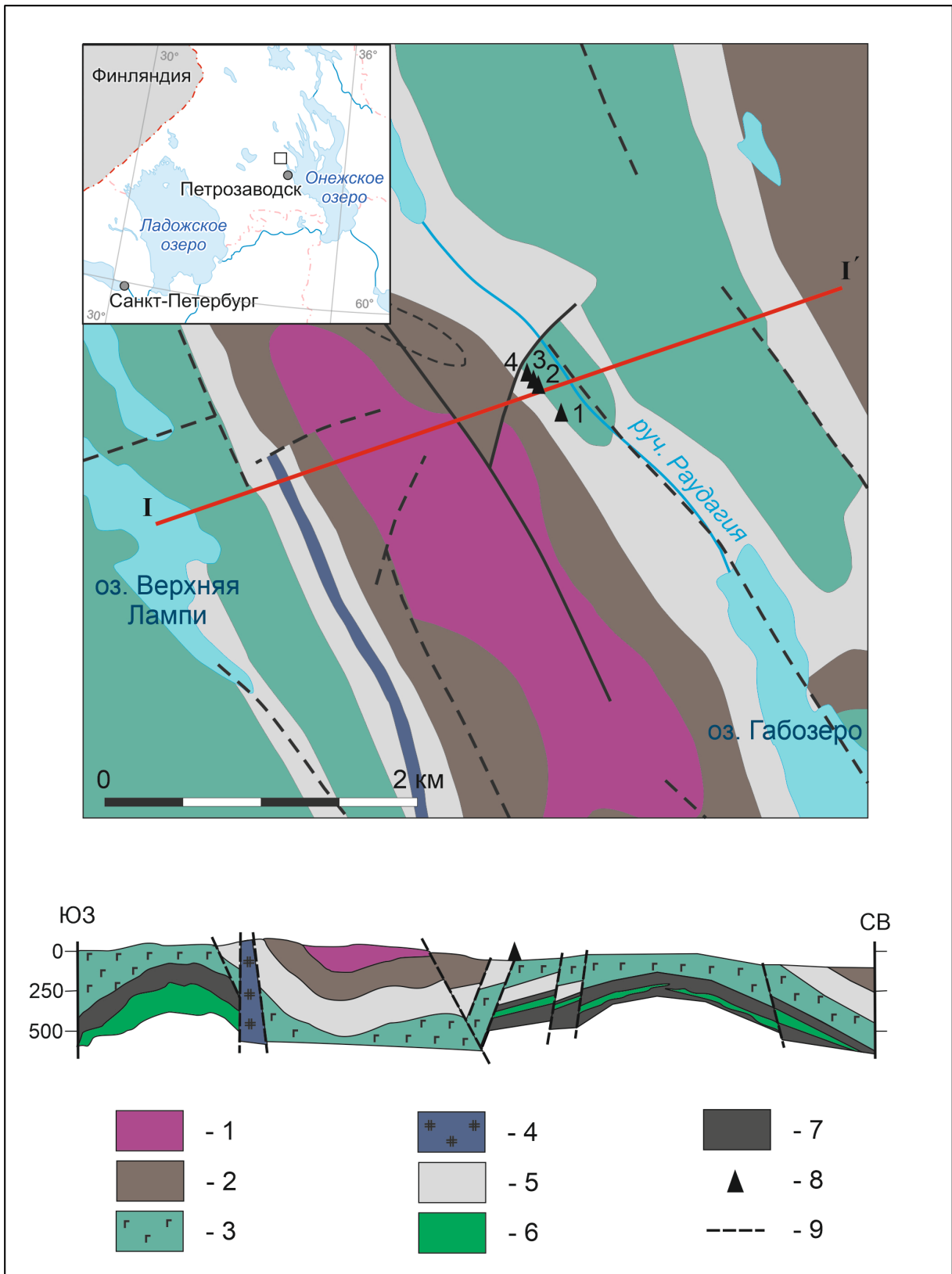
494 Tokarev, I.V., Borodulina, G.S., Subetto D.A., Voronyuk, G.Y., Zobkov, M.B.
495 (2019). Fingerprint of the geographic and climate evolution of the Baltic–White Searegion

496 in the Late Pleistocene-Holocene in groundwater stable isotopes (^2H , ^{18}O). *Quaternary*
497 *International*. 524. 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.022>

498 Tokarev, I.V., Zubkov, A.A., Rumynin V.G., Polyakov V.A., Kuznetsov V.Yu,
499 Maksimov F.E. (2006). Origin of high $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in post-permafrost aquifers In:
500 Merkel, B.J., Hasche-Berger, A. eds., *Uranium in the Environment (Mining Impact and*
501 *Consequences)*. Technische Universitat Bergakademie Freiberg. Springer, Freiberg
502 (Sachsen, Germany), 854–863.

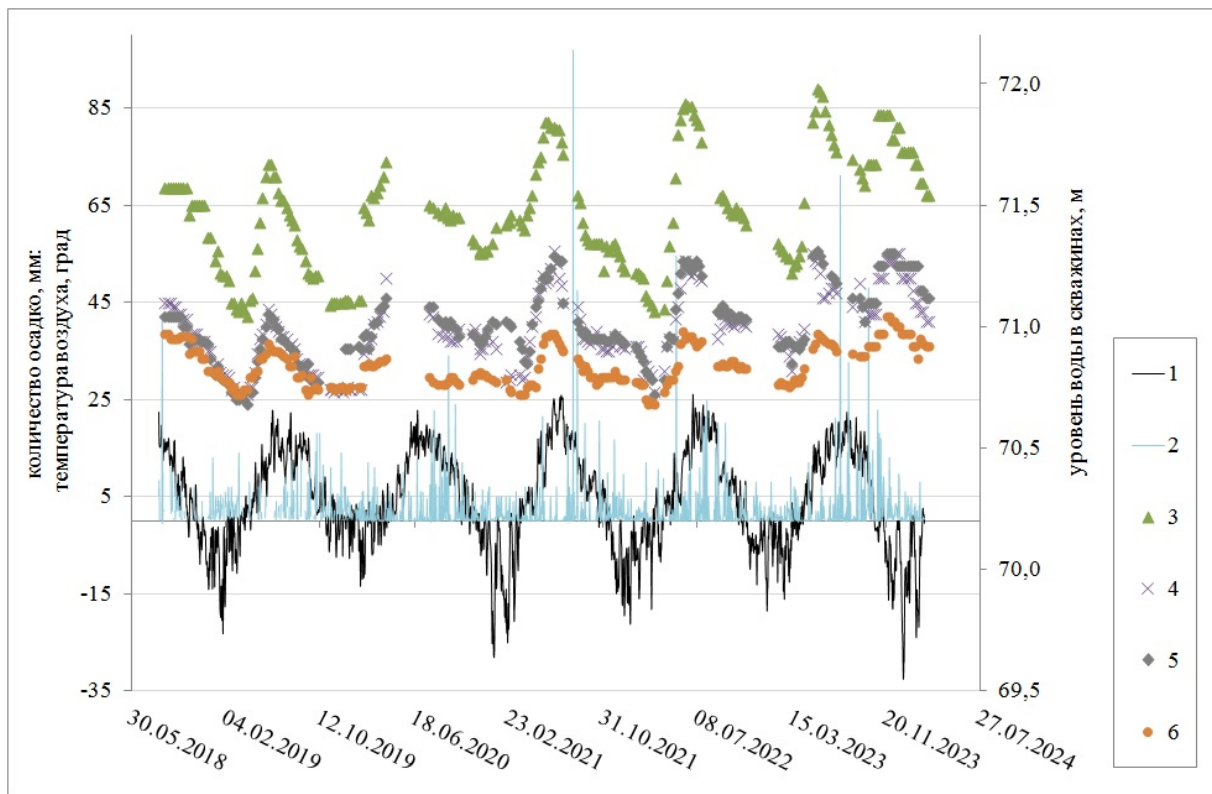
503 Zobkov, M. B., Potakhin, M., Subetto, D., Tarasov, A. (2019). Reconstructing
504 Lake Onego evolution during and after the Late Weichselian glaciation with special
505 reference to water volume and area estimations . *Journal of Paleolimnology*. 62(1). 53–
506 71. <https://doi.org/10.1007/s10933-019-00075-3>.

ПРИНЯТО К ПЕЧАТАНИЮ



507
 508 Рис.1. Схема геологического строения и разрез по линии I-I'. Суйсарский комплекс.
 509 Верхний людиковий: 1 – туфы, пикробазальты, туффиты; 2 – пикриты, пикробазальты
 510 (подушечные и массивные лавы); 3 – пластовые силлы габбродолеритов; 4 –
 511 интрузивные перидотиты; Заонежский комплекс. Нижний людиковий: 5 – алевролиты,

512 пеллиты, туффиты, углеродистые алевролиты; 6 – базальты (массивные и подушечные
513 лавы); 7 – шунгиты, доломиты, песчаники, алевролиты. 8 – эксплуатационные
514 скважины, 9 – разломы (Ручьева, Пахомов, 1980, с дополнениями).

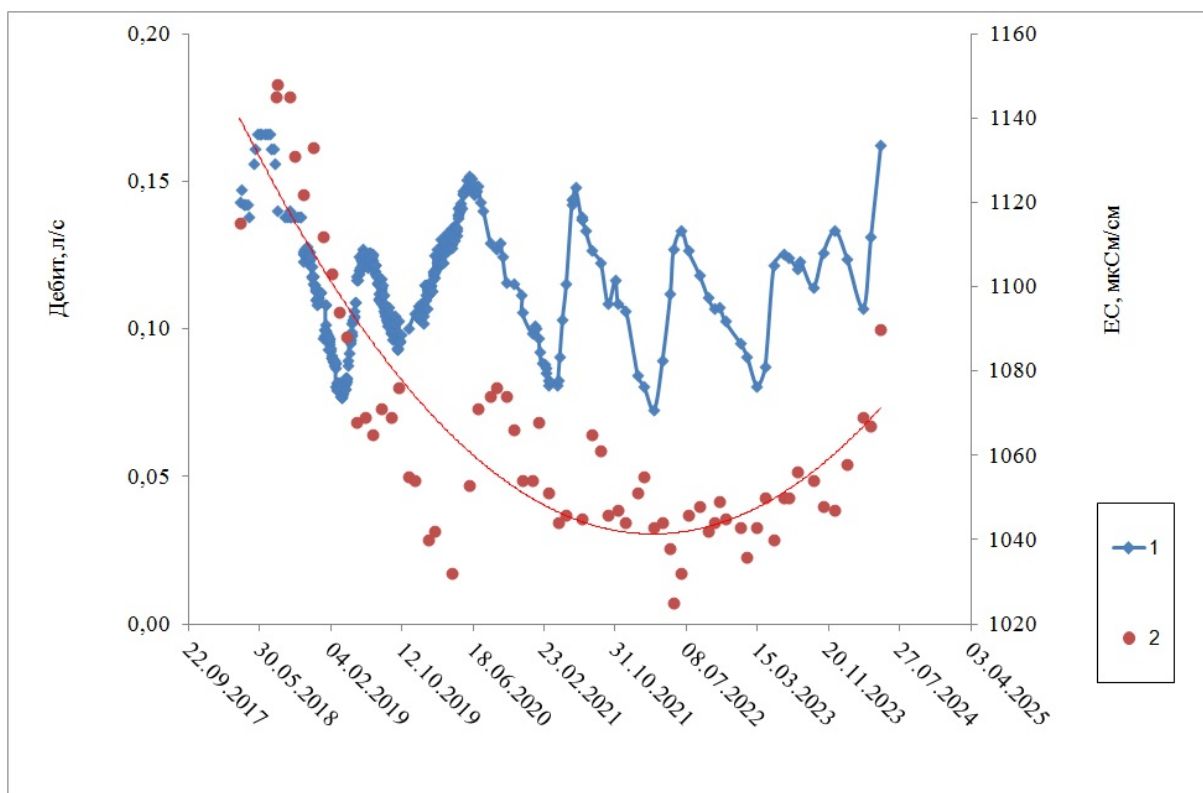


515
516 Рис. 2. Среднесуточная температура воздуха (1), количество осадков (2), статический
517 уровень воды в скважинах №№1–4 на месторождении Марциальные воды (3–6).

518

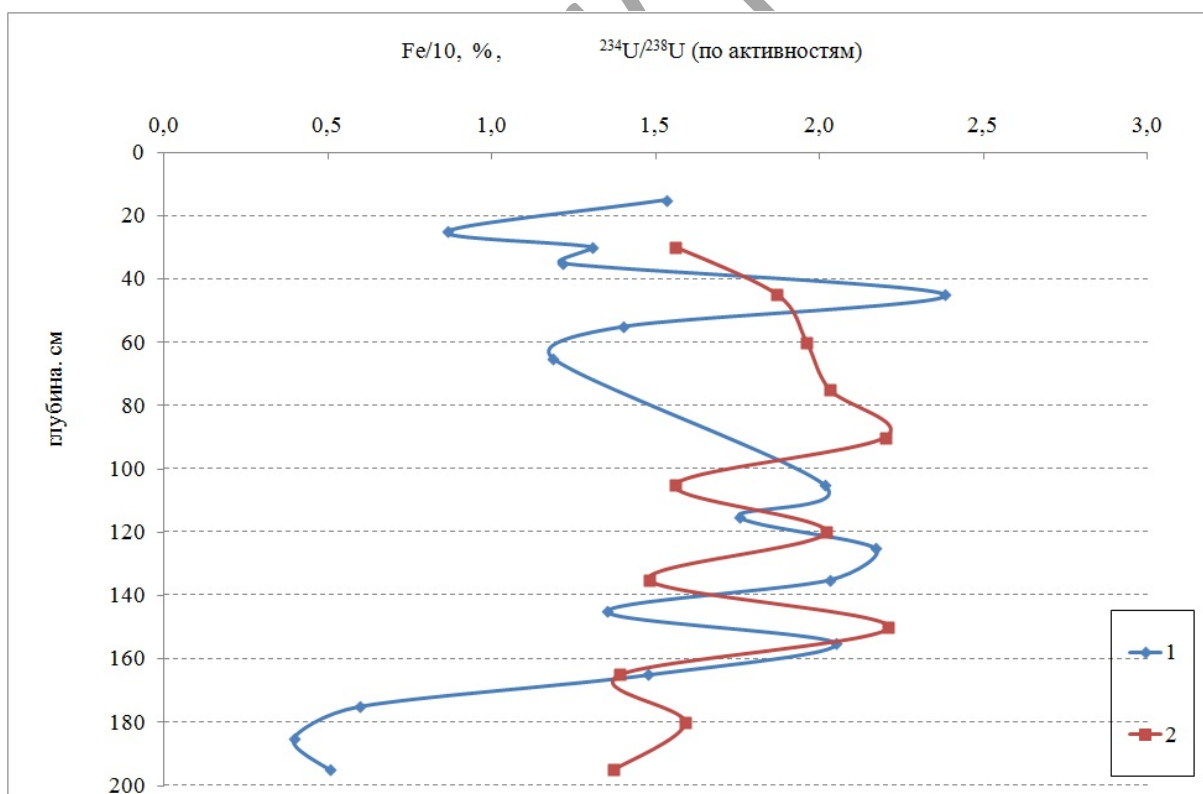
519

ПРИНЯТО



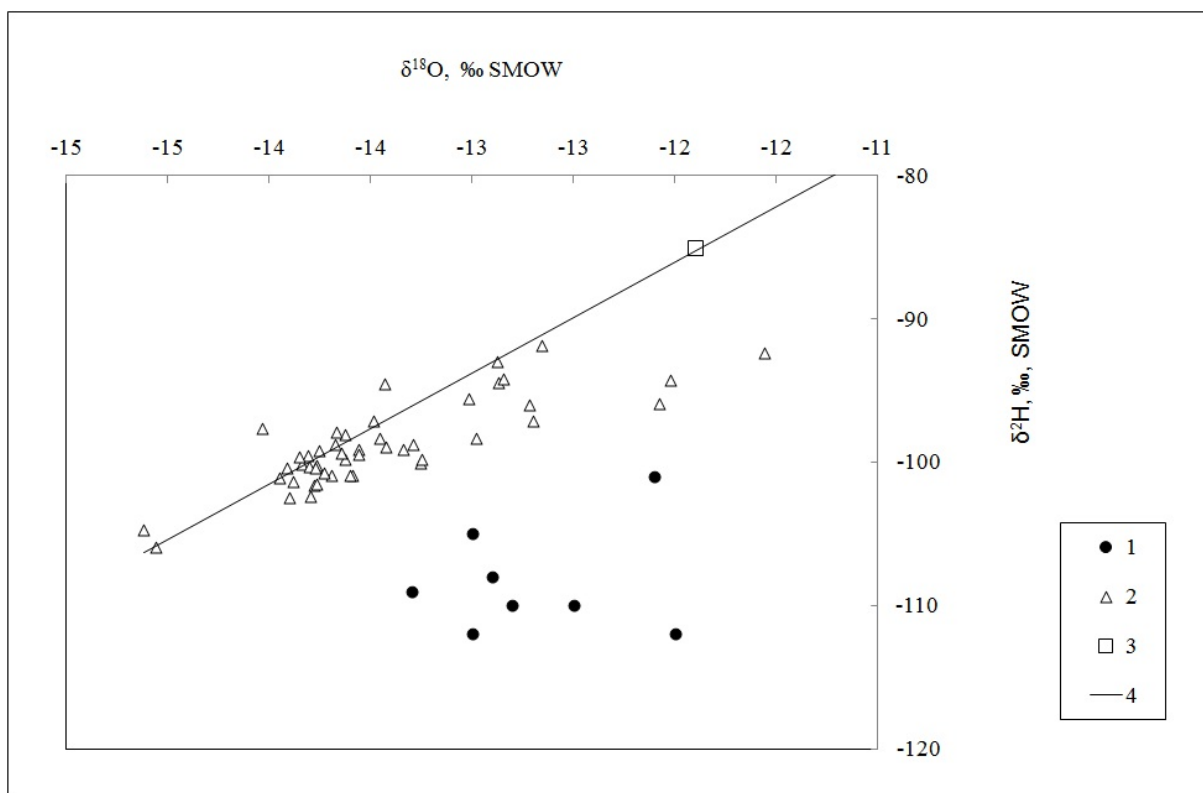
520
521

Рис. 3. Дебит (1) и электропроводность (2) воды в скважине № 4 в 2018–2024 г.



522
523
524
525

Рис. 4. Содержание железа (вес.% – 1) и отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (по активностям – 2) в разрезе органогенных отложений на Равболоте в долине Габозера.



526

527 Рис. 5. Изотопный состав воды на месторождении Марциальные воды.

528 1 – результаты опробования 1979–1980 г.г., 2 – наблюдения 2005–2020 г.г., 3 – расчет
 529 среднемноголетнего взвешенного изотопного состава атмосферных осадков в 2012–
 530 2019 г. в г. Петрозаводск, 4 – локальная линия метеорных вод (ЛЛМВ).

531 Таблица 1. Средние многолетние показатели химического состава Марциальных вод

Компонент, показатель	Ед. изм.	Номер скважины			
		1	2	3	4
pH	ед.рН	6,4	6,2	6,1	6,1
Eh	мВ	+189	+194	+197	+188
Na ⁺	мг/дм ³	3,5	4,7	4,7	5,3
K ⁺	мг/дм ³	2,3	4,2	4,6	5,8
Ca ²⁺	мг/дм ³	25,8	42,7	38,0	53,2
Mg ²⁺	мг/дм ³	14,9	31,2	33,4	50,5
HCO ₃ ⁻	мг/дм ³	99,7	122,1	103,7	123,6
Cl ⁻	мг/дм ³	1,5	2,1	2,5	2,8
SO ₄ ²⁻	мг/дм ³	75,4	213,3	258,1	431,6
Fe ²⁺	мг/дм ³	14,3	41,9	55,2	95,8
SiO ₂	мг/дм ³	12,9	15,9	16,3	15,9
CO ₂	мг/дм ³	93,0	189,9	225,8	346,7
Минерализация	г/дм ³	0,25	0,47	0,54	0,92
Формула Курлова		$\frac{HCO_3 50 SO_4 49}{Ca 41 Mg 36 Fe 16}$	$\frac{SO_4 69 HCO_3 30}{Mg 36 Ca 35 Fe 24}$	$\frac{SO_4 76 HCO_3 22}{Mg 36 Fe 31 Ca 28}$	$\frac{SO_4 82 HCO_3 16}{Mg 37 Fe 35 Ca 25}$

532

533 Таблица 2. Концентрация трития, изотопный состав благородных газов и урана в
 534 Марциальных водах

№ скважины	Год отбора	^3H , Т.Е	$^3\text{He}/^4\text{He}\times 10^{-6}$	$^{20}\text{Ne}/^4\text{He}\times 10^{-6}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
1	1979	27.0			1,61
	1987	12.0			
	1989		1,41	2,16	
	2005	7.0			1,01
	2013		2,27	3,33	
	2019	5,6	1,22	2,44	
	2022				1,56
2	1979	17.3			2,18
	1987	8,8			
	1989		1,36	2,07	
	2005	4.0			1,51
	2013		1,80	2,38	
	2019	3,6	1,90	3,03	
	2022				1,85
3	1979	21.4			0,78
	1987	12,5	1,44	2,56	
	1989		1,45	2,69	
	2005	4.0			
	2013		1,44	3,03	
	2019	2,7	1,44	1,89	
	2022				2,12
4	1979	11.3			3,30
	1987	8,1			
	1989		1,56	2,05	
	2005	2,2			0,79
	2013		1,67	2,86	
	2019	1,7	1,35	3,57	
	2022				9,15

535
 536
 537
 538
 539
 540

541 **Paleogeographical conditions for the formation of sulfate ferruginous groundwater on**
542 **the southeastern slope of the Fennoscandian shield using the example of “Martial**
543 **waters” (Karelia)²**

544

545 Borodulina Galina S¹., Tokarev Igor V²., Shelekhova Tatyana S³.

546

547 ¹Northern Water Problems Institute Karelian Research Centre RAS, Russia, Petrozavodsk,
548 st.Nevskogo, 50. 185030.

549 ²Scientific Park St. Petersburg State University, Russia, St. Petersburg, V.O., per.
550 Dekabristov, 16. 199155.

551 ³Institute of Geology, Karelian Research Center RAS, Russia, Petrozavodsk, st.
552 Pushkinskaya, 11. 185910.

553

554 Borodulina Galina S: bor6805@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5449-2037>

555 Tokarev Igor V: i.tokarev@spbu.ru., <https://orcid.org/0000-0003-1095-0731>

556 Shelekhova Tatyana S: shelekh@krc.karelia.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0170-554X>

557

558 Corresponding author:

559 Borodulina Galina Sergeevna

560 Phone +7 911 409 41 71

561 Email: bor6805@yandex.ru

562 Address: Russia, Petrozavodsk, st.Nevskogo, 50. 185030.

563

564 **Annotation**

565 In the western part of the Onega Paleoproterozoic structure, fresh sulfate high-iron (Fe²⁺ up to
566 100 mg/dm³) groundwater, which is rare for Karelia, is formed. The purpose of the research is
567 to substantiate the model for the formation of the chemical composition of the deposit's water

² The study was carried out under a state order to the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences (Northern Water Problems Institute, Institute of Geology) using the equipment of the Core Facility of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences and SPbU resource Centre for X-ray Diffraction Studies of Research Park of St. Petersburg State University

568 due to the decisive influence of ancient sulfide oxidation products in the composition of
569 shallow high-carbon (shungite-containing) rocks. Palaeogeographic reconstructions suggest
570 that the sulfate oxidation zone formed during the last glaciation; its preservation was
571 facilitated by a shortage of liquid precipitation in frosty conditions and a rapid rise in
572 groundwater levels during climate warming. The reserve of oxidized forms of sulfides in the
573 water-bearing rocks turned out to be so large that sulfate ferruginous waters still have
574 significant local discharge in terms of volume. The article reflects the results of many years of
575 hydrogeological and isotope-geochemical studies at the Marcial Waters mineral water
576 deposit. The composition of water is formed by mixing waters of different ages - the main
577 contribution is made by modern waters of infiltration origin, and a small addition is still made
578 by meltwater formed during the thawing of permafrost. The presence of relic water is proven
579 by observations of the contents of deuterium and oxygen-18 and other isotopic tracers -
580 $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $\delta^{13}\text{C}$. Archival data and modern observations reveal the
581 gradual depletion of the relict glacial solvent component and its replacement by modern
582 atmospheric waters. At the same time, the chemical type of groundwater did not change,
583 which indicates a significant reserve of iron sulfates available for dissolution in the host
584 rocks.

585

586 **Keywords:** Marcial waters, groundwater, paleoclimate, iron sulfates

587

588 **References**

589 *Analytical, kinetic and calculation methods in hydrochemical practice* (2017).

590 Sankt-Peterburg: Nestor-Istoriia. (In Russian)

591 Borodulina, G.S., Kamenskii, I.L., Skiba, V.I., Tokarev, I.V. (2020). Formation
592 of ferruginous mineral waters of the "Marcial Waters" resort (Karelia) according to noble
593 gases ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$). *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNTs RAN*, 17, 61-
594 65. (In Russian) <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.011>

595 Borodulina, G.S., Svetov, S.A., Tokarev, I.V., Levichev, M.A. (2020). The role
596 of high-carbon (shungite-bearing) rocks in forming the composition of subsurface water in
597 the Onega structure. *Transactions of the Karelian Research Centre of the RAN. Limnology and oceanology series*, 9, 72–87. (In Russian) <https://doi.org/10.17076/lim1259>

600 Borodulina, G.S., Tokarev, I.V., Levichev, M.A. (2019). 300 years of the first
601 Russian resort. History of studies of Marcial Waters. *Problems of balneology*,

602 *physiotherapy and exercise therapy*, 96 (4), 76-82. (In Russian)
603 <https://doi.org/10.17116/kurort20199604176>
604 GOST R 54316-2020. (2020). *Natural drinking mineral waters. General*
605 *specifications*. Moscow: Standartinform. (In Russian)
606 Demidov, I.N. (2005). Degradation of the Late Valdai Glaciation in the Lake
607 Onega Basin. *Geology and mineral resources of Karelia*, 8, 134–142. (In Russian)
608 Ivanov, V.V., Nevraev, G.A. (1964). *Classification of mineral groundwater*.
609 Moscow: Nedra. (In Russian)
610 *Therapeutic areas of Karelia*. (1935). Petrozavodsk: Publishing house of
611 Narkomzdrava AKSSR. (In Russian)
612 Ivanov, O.P. (1966). The main factors of development of oxidation zones of
613 sulfide deposits in permafrost conditions. *Geokhimiia*, 9, 1095–1106. (In Russian)
614 Ieshina, A.V., Polenov, I.K., Bogachev, M.A., Terukov, V.S., Loginova, L.F.,
615 Perskaia, E.A., Borodulina, G.S. (1987). *Resources and geochemistry of groundwater in*
616 *Karelia*. Petrozavodsk: Karelian branch of USSR. (In Russian)
617 Ieshina, A.V. (1979). Characteristics of hydrogeological conditions and the
618 regime of mineral waters of the resort Marcial Waters. In: *Water resources of Karelia and*
619 *their use*, Petrozavodsk: Karelian branch of USSR, 88–100. (In Russian)
620 Kamensky, I.L., Tokarev, I.V., Tolstikhin, I.N. (1991). ^3H - ^3He dating: A case for
621 mixing of young and old groundwaters. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 55, 2895–
622 2899.
623 Krainov, S.R., Ryzhenko, B.N., Shvets, V.M. (2012). *Geochemistry of*
624 *groundwater. Theoretical, applied and ecological aspects*. Moscow: TsentrLitNefteGaz.
625 (In Russian)
626 Ozeretskovskii, N.Ia. (1792). *Traveling around Lakes Ladoga and Onega*. St-
627 Peterburg: Printing House of the Imperial Academy of Sciences. (In Russian)
628 *Olonetskie gubernskie vedomosti*. № 29. (1841). Available at:
629 <http://ogv.karelia.ru/magview.shtml?id=2981>. [Accessed 19.03.2019]. (In Russian)
630 *Paleoproterozoic Onega structure (geology, tectonics, deep structure and*
631 *mineralogeny)*. (2011). Petrozavodsk: Karelian Research Centre of the RAN. (In Russian)
632 Pitul'ko, V.M. (1977). *Secondary dispersion halos in the cryolithozone*.
633 Leningrad: Nedra. (In Russian)

634 Ptitsyn, A.B., Markovich, T.I., Pavlyukova, V.A., Epova, E.S. (2007). Modeling
635 of cryogeochemical processes of oxidation of sulfide deposits with the participation of
636 oxygen compounds of nitrogen. *Geochemistry*, 7, 795-800.

637 Poliakov, V.A. (1995). Cryogenic metamorphism of the isotopic composition of
638 groundwater in permafrost areas. In: *Tezisy «XIV simpoziuma po geokhimii izotopov 19-
639 21 oktiabria 1995»*, Moscow: GEOKHI, 168-169. (In Russian)

640 Ruch'eva N.P., Pakhomov, V.V. (1980). *Report on the assessment of exploitative
641 resources of drinking mineral waters of the resort "Martial Waters" in the Kondopoga
642 district of the KASSR for 1979-80*. KGE funds. Petrozavodsk. (In Russian)

643 Ruch'eva, N.P., Golovanov Iu.B. (2006). Groundwater and healing mud. In: *Raw
644 mineral base of the Republic of Karelia. Volume 2*, Petrozavodsk: Karelia, 243–264. (In
645 Russian)

646 Smirnov, S.S. (1955). *Oxidation zone of sulfide deposits*. Moscow-Leningrad:
647 Publishing House of the USSR Academy of Sciences. (In Russian)

648 Tokarev, I.V., Borodulina, G.S., Blazhennikova, I.V., Avramenko, I.A. (2015).
649 Conditions of formation of ferruginous mineral waters according to isotope and
650 hydrochemical data (resort "Martial Waters", Karelia). *Geokhimiia*, 1, 88–91. (In Russian)
651 [https://doi.org/ 10.7868/S0016752514110090](https://doi.org/10.7868/S0016752514110090)

652 Tokarev, I.V., Borodulina, G.S., Kaiukova, E.P., Poliakov, V.A., Varnakova,
653 Iu.V., Zhdanov, S.V., Markova, T.V. (2008). Study of groundwater in certain areas of
654 Karelia using isotope-geochemical methods. *Vestnik of Saint-Petersburg University. Earth
655 Sciences*, 2, 25–36. (In Russian)

656 Tokarev, I.V., Borodulina, G.S., Subetto, D.A., Voronyuk, G.Y., Zobkov, M.B.
657 (2019). Fingerprint of the geographic and climate evolution of the Baltic–White Sea
658 region in the Late Pleistocene-Holocene in groundwater stable isotopes (^2H , ^{18}O).
659 *Quaternary International*, 524, 76–85. [https://doi.org/ 10.1016/j.quaint.2019.03.022](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.022)

660 Tokarev, I.V., Zubkov, A.A., Rumynin, V.G., Polyakov, V.A., Kuznetsov,
661 V.Yu., Maksimov, F.E. (2006). Origin of high $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in post-permafrost aquifers
662 In: Merkel, B.J., Hasche-Berger, A., eds., *Uranium in the Environment (Mining Impact
663 and Consequences)*. Technische Universitat Bergakademie Freiberg. Springer, Freiberg
664 (Sachsen, Germany), 854–863.

665 *Physicochemistry of mineral waters and muds*. (1937). Moscow: Biomedgiz. (In
666 Russian)

- 667 Filimonova, L.V., Klimanov, V.A. (2005). Changes in quantitative indicators of
668 paleoclimate in the middle taiga subzone of Karelia over the past 11,000 years.
669 *Transactions of the Karelian Research Centre of the RAN*, 8, 112–120. (In Russian)
- 670 Filippov, M.M. (2002). *Shungite-bearing rocks of the Onega structure..*
671 Petrozavodsk: Karelian Research Centre of the RAN. (In Russian)
- 672 Iurgenson, G.A. (1997). Oxidation zone in permafrost rocks. *WMO Notes*, 126
673 (5), 15-27. (In Russian)
- 674 Iaroshevich, V.T. (1932). Construction of the Karelian resort "Zhelezistye
675 Vody". *Sovetskaia Kareliia*, 5/6, 78-81. (In Russian)
- 676 Zobkov, M.B., Potakhin, M., Subetto, D., Tarasov, A. (2019). Reconstructing
677 Lake Onego evolution during and after the Late Weichselian glaciation with special
678 reference to water volume and area estimations. *Journal of Paleolimnology*, 62(1), 53–71.
679 <https://doi.org/10.1007/s10933-019-00075-3>

ПРИНЯТО К ПЕЧАТЮ