

УДК 550.42 (470.22)

НОВЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА В АРХЕЙСКИХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТАХ КОСТОМУКШСКОГО ЗЕЛЕНОКАМЕННОГО ПОЯСА КАРЕЛИИ, РОССИЯ

© 2024 г. С. В. Высоцкий¹, академик РАН А. И. Ханчук¹, Т. А. Веливецкая¹,
А. В. Игнатъев¹, А. В. Асеева¹, Н. С. Нестерова¹, А. А. Карпенко², А. В. Руслан¹

Поступило 05.09.2023 г.

После доработки 06.10.2023 г.

Принято к публикации 12.10.2023 г.

Приводятся результаты исследования углеродистого вещества и изотопного состава серы ассоциирующих сульфидов в метапелитах неархейской полосчатой железистой формации Костомукшского зеленокаменного пояса Карелии (Карельский кратон Фенноскандинавского щита). Петрографические наблюдения показывают, что углеродистое вещество присутствует внутри и между зернами силикатных минералов, в сульфидах или на границах зерен, отделяя кристаллы сульфидов от биотита или амфибола. Результаты сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии показали присутствие нескольких типов углеродистого вещества, различающихся по структуре и содержанию углерода. Анализ спектров комбинационного рассеяния углеродистого вещества показал присутствие в образцах как хорошо структурированного графита, так и слабо структурированного (керогена). Изотопный состав общего восстановленного углерода характерен для биогенных процессов. Значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, равное -27.9 – -30.6% , согласуется с фиксацией углерода фото- или хемоавтотрофами. Изотопный состав серы ассоциирующих сульфидов характеризуется положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+0.94\%$) и отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (-2.06% – -4.1%). Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ указывают на генетическую связь серы с фотохимической элементарной серой (S_8) из атмосферы, а отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ отражают фракционирование изотопов в бактериально-опосредованных процессах. Основываясь на этих наблюдениях, мы полагаем, что исходное углеродистое вещество в основном имеет биогенное происхождение.

Ключевые слова: полосчатые железистые формации, углерод, сера, изотопы, Архей, Карельский кратон
DOI: 10.31857/S2686739724020091

ВВЕДЕНИЕ

Полосчатые железорудные образования (VIF) алгомского типа обычно рассматриваются как химические осадки, образовавшиеся в позднеархейских/ палеопротерозойских морских бассейнах в непосредственной близости от вулканогенно-гидротермальных источников (например, [1]). Предполагается, что они также формировались в результате сложного взаимодействия различных микробных метаболизм

и содержат важные свидетельства ранней микробной жизни (например, [2]).

Находки биологических микроостатков в древних породах очень редки, поскольку при метаморфизме в результате дегазации и графитизации биогенного органического вещества микрофоссилии уничтожаются. Однако как минимум часть молекулярных, элементных и изотопных характеристик биомассы во время высокотемпературного преобразования сохраняется. Считается, что свидетельства древнейших следов жизни на Земле являются микрочастицы графита в породах осадочного протолита (например, [3]).

Обычно для самих железосиликатных слоев VIF характерно очень незначительное присутствие органического вещества. Содержание общего органического углерода в них редко

¹Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Владивосток, Россия

²Национальный Научный Центр Морской биологии,
им. А.В. Жирмунского, Институт Биологии Моря
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Владивосток, Россия

превышает сотые доли мас.% [4], что создает определенные трудности для изучения биологического влияния на процессы рудообразования. Этого недостатка лишены метапелиты, ассоциирующие с кварц-магнетитовыми пачками в ВIF. В метапелитах, даже при очень высокой степени метаморфизма, органическое вещество часто сохраняется, поскольку глины ингибируют (тормозят) разложение органического материала [5].

Часто вопрос происхождения углерода в древнем графите дискуссионен, поскольку он может быть небиологическим и/или не местным по происхождению. Дополнительным фактором для решения проблемы может быть одновременное использование других геохимических маркеров. Например, соотношения изотопов серы в сульфидах, ассоциирующих с микроформами графита. Комбинированные значения $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, и $\Delta^{36}\text{S}$ позволяют идентифицировать процессы, протекавшие в атмосфере, гидросфере и биосфере в общем круговороте серы в архее ([6, 7] и др.).

Здесь мы приводим новые данные о морфологических, ультраструктурных и геохимических особенностях углеродсодержащих образований и изотопном составе серы ассоциирующих сульфидов в неоархейских (2760–2740 млн лет, [8]) метаморфизованных метапелитах полосчатой железистой формации Костомукшского зеленокаменного пояса Карелии (Карельский кратон Фенноскандинавского щита).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Геологическое положение и образцы. Костомукшский зеленокаменный пояс находится в западной части Карельского кратона (рис. 1), на границе Центрально- и Западно-Карельского (Кинанта) террейнов [9].

Слагающие восточную часть Костомукшского пояса углеродсодержащие и ритмично-слоистые полевошпат-кварц-биотитовые, биотит-мусковит-полевошпат-кварцевые сланцы и гнейсо-сланцы, включающие метаморфизованные железистые кварциты, объединены в гимольскую серию. Вместе с железистыми кварцитами (ВIF) они интерпретируются разными авторами либо как метаморфизованные песчано-глинистые осадки флишевого типа, либо как туфы и туффиты ([8, 10] и др.). С этими отложениями связана подавляющая часть запасов железных руд Карелии, и здесь находятся месторождения, которые являются объектом исследования данной статьи. Образцы для

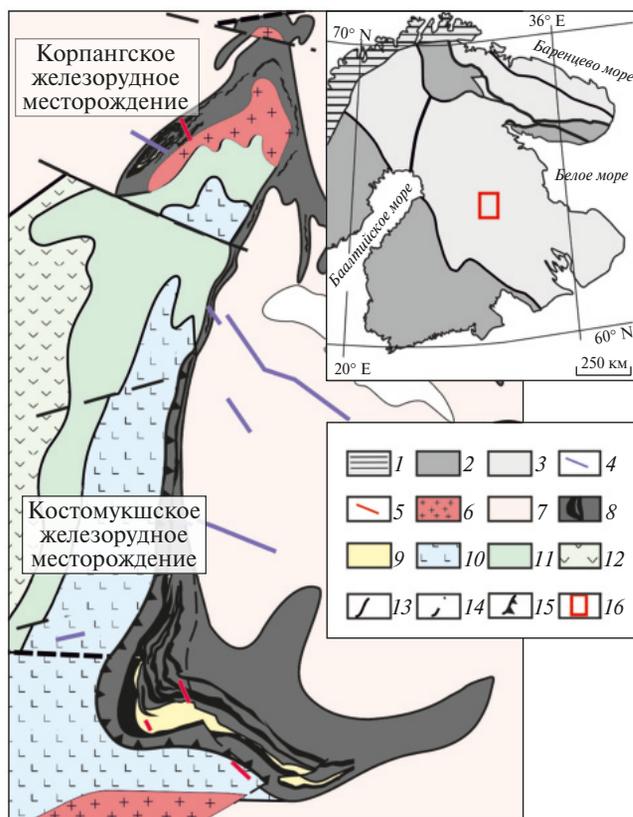


Рис. 1. Схема геологического строения Костомукшского зеленокаменного пояса и его положение в структуре Фенноскандинавского щита (по [8], с изменениями). 1 – каледониды, байкалиды и неопротерозойские образования; 2 – палеопротерозойская кора; 3 – архейская кора; 4 – неопротерозойские (рифейские) лампроиты и кимберлиты; 5 – палеопротерозойские (2.4 млрд лет) долериты; 6 – неоархейские (2.72–2.71 млрд лет) граниты; 7 – неоархейские 2.78 млрд лет гранитоиды ТТГ-ассоциации; 8–2.75 млрд лет метаграувакки с ВIF (костомукшская и сурлампинская свиты гимольской серии); 9–2.75 млрд лет силлы и дайки метариолитов (костомукшская свита); 10 – мезоархейские (2.84–2.78 млрд лет) базальты и базальт-коматииты (рувинваарская свита); 11 – мезоархейские туфы, туффиты, риолит-риодациты с простоями ВIF и углеродистых сланцев (шурловарская свита); 12 – мезоархейские базальты и коматииты (ниемиярвинская свита); 13–15 – разрывные нарушения: 13 – наблюдаемые, 14 – предполагаемые, 15 – надвиги; 16 – расположение Костомукшского зеленокаменного пояса.

исследования отбирались из коренных обнажений и керн разведочных скважин в действующих добычных карьерах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптическая микроскопия. Стандартные прозрачные шлифы и полированные аншлифы

толщиной до 5 мм были приготовлены для исследования с использованием оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете.

Сканирующая электронная и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в режимах визуализации обратно рассеянных электронов (BSE) и вторичных электронов (SE) использовалась для характеристики морфологии и состава выбранных объектов, которые также были охарактеризованы с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Анализы были получены в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе “TESCAN” LYRA 3 XMN (катод Шоттки) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа “Oxford AZtec Energy”. Перед анализом образцы покрывались слоем платины толщиной в несколько нанометров.

Атомно-силовая микроскопия. Изучение топографии поверхности и оценка шероховатости углеродсодержащих образований проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Dimension ICON (“Bruker” Ltd., Германия). Сканирование образцов осуществлялось в полуконтактном режиме (tapping mode in air), с использованием кантилеверов TESPA (“Bruker”) со средней жесткостью пружины 50 Нм^{-1} и номинальным радиусом кривизны наконечника 8 нм. Для получения качественных изображений топографии образцов рабочие частоты колебаний кантилеверов устанавливались на 80% от их максимальных значений при резонансе, а диапазон частот сканирования составлял 0.5–1 Гц.

Рамановская спектроскопия. Спектроскопию комбинационного рассеяния образцов углеродистого вещества осуществляли на отдельной неполированной пластине размером около 1 см и толщиной около 0.5 см с помощью рамановского микроскопа-спектрометра (InVia Reflex, “Renishaw”, UK), объединенного с универсальным микроскопом (Leica DM2500M, “Leica-microsystems”, Germany) в Центре Коллективного пользования ННЦМБ ДВО РАН (Владивосток). Использовался диодный лазер 532 нм при 1.0 мВт мощности на уровне объекта и времени экспозиции 0.1 с и 100 повторах. Лазерное пятно диаметром около 1.6 мкм на образце формировалось объективом (50x, NA = 0.7, “Leica”).

Изотопный анализ углерода выполнен в лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН по методу, описанному

в [11]. Измерение изотопного отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ проведено на изотопном масс-спектрометре “Finnigan” MAT 253 с использованием двойной системы напуска. Воспроизводимость метода составляет $\pm 0.1\%$.

Изотопный анализ серы выполнен в лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН локальным лазерным методом, описанным в [12]. Соотношение изотопов серы измеряли на массах $127 (^{32}\text{SF}_5^+)$, $128 (^{33}\text{SF}_5^+)$, $129 (^{34}\text{SF}_5^+)$ в трехлучевом режиме на масс-спектрометре MAT-253. Результаты измерений $\delta^{33}\text{S}_{\text{изм}}\%$ и $\delta^{34}\text{S}_{\text{изм}}\%$ приведены относительно международного стандарта VCDT. Точность определения $\delta^{34}\text{S} \pm 0.20\%$ (1σ), $\delta^{33}\text{S} \pm 0.15\%$ (1σ) и $\Delta^{33}\text{S}$ определена с ошибкой не более $\pm 0.05\%$ во включениях сульфидов с пространственным разрешением около 100 мкм. Изотопные отношения в образцах были измерены относительно эталонного газа SF_6 , откалиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Воспроизводимость результатов (1σ) при повторном анализе международного стандарта IAEA-S-1 составила 0.15, и 0.02‰ для $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, соответственно, с кратером абляции 100 мкм в поперечнике и 40 мкм в глубину.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петрография и минералогия углеродсодержащих пород. Образцы углеродсодержащих пород были отобраны на Костомукшском и Корпангском железорудных месторождениях – двух пространственно разобнесенных участках костомукшской свиты гимольской серии Костомукшского зеленокаменного пояса (КЗП) (рис. 1). Углеродсодержащее вещество (УВ) присутствует в тонкополосчатых кварц-биотитовых сланцах (рис. 2 а) с хорошо выраженной агрегатной линейностью по биотиту, переслаивающихся с железистыми кварцитами. Как правило, углеродистые сланцы насыщены сульфидами. Вместе с VIF они являются составляющей частью ритмично слоистой толщи (костомукшская свита гимольской серии) и интерпретируются разными авторами либо как метаморфизованные песчано-глинистые осадки флишевого типа, либо как туфы и туффиты [8, 10]. Минеральный состав углеродсодержащих отложений значительно варьирует и представлен преимущественно кварцем (20–50%) и биотитом (20–50%) с примесью амфиболов различного состава и полевых шпатов. Углеродсодержащие сланцы содержат 2.0–4.4% углерода [10] в виде графитовых

зерен и пленок, а рудная минерализация представлена пирротинном (1–2%) в ассоциации с незначительным количеством халькопирита и редкими зернами пирита. Иногда встречаются зерна апатита, монацита, барита и циркона.

Субмикронные обособления углеродсодержащего вещества в породах Костомукшского и Корпангского сегментов имеют сходное строение. Петрографические наблюдения показывают, что углеродистые обособления рассеяны в виде микроскопических частиц полосами, параллельными расланцованным осадочным прослоям, присутствуют внутри и между зернами силикатных минералов (рис. 2 а), в сульфидах или на границе зерен, отделяя кристаллы сульфидов от биотита или амфибола.

Углеродсодержащее вещество (УВ). Исследование при больших увеличениях показало присутствие нескольких типов углеродистого вещества, различающихся по структуре и содержанию углерода. УВ образует кристаллические формы (рис. 2 б), тонкие

пленки (рис. 2 в), массивные и слоистые пакеты (рис. 2 г). На боковом срезе пакеты представляют собой агломерат из ориентированных удлиненных частиц толщиной около 85 нм (рис. 2 д). Содержание углерода в некоторых прослоях оценивается в 98 вес. % (рис. 2 г).

Спектр комбинационного рассеяния (КР) углеродистого вещества в исследуемых образцах показал наличие двух разных спектров (рис. 2 е, ж). Оба они характеризуются двумя основными пиками в диапазоне от 1200 до 1800 cm^{-1} , определяющими графитовый углерод. Первый пик в районе 1579 cm^{-1} (полоса G) характерен для кристаллического графита. Второй пик в районе 1347 cm^{-1} (полоса D) имеет небольшую интенсивность для кристаллического графита и характеризует аморфные формы углерода [13]. Для определения качества графитизации или дефектных нарушений на кристаллическом графите используется соотношение интенсивностей полос D и G (I_D/I_G). По сравнению с кристаллическим графитом (рис. 2 ж), I_D/I_G -участок образца (рис. 2 е) обнаруживает

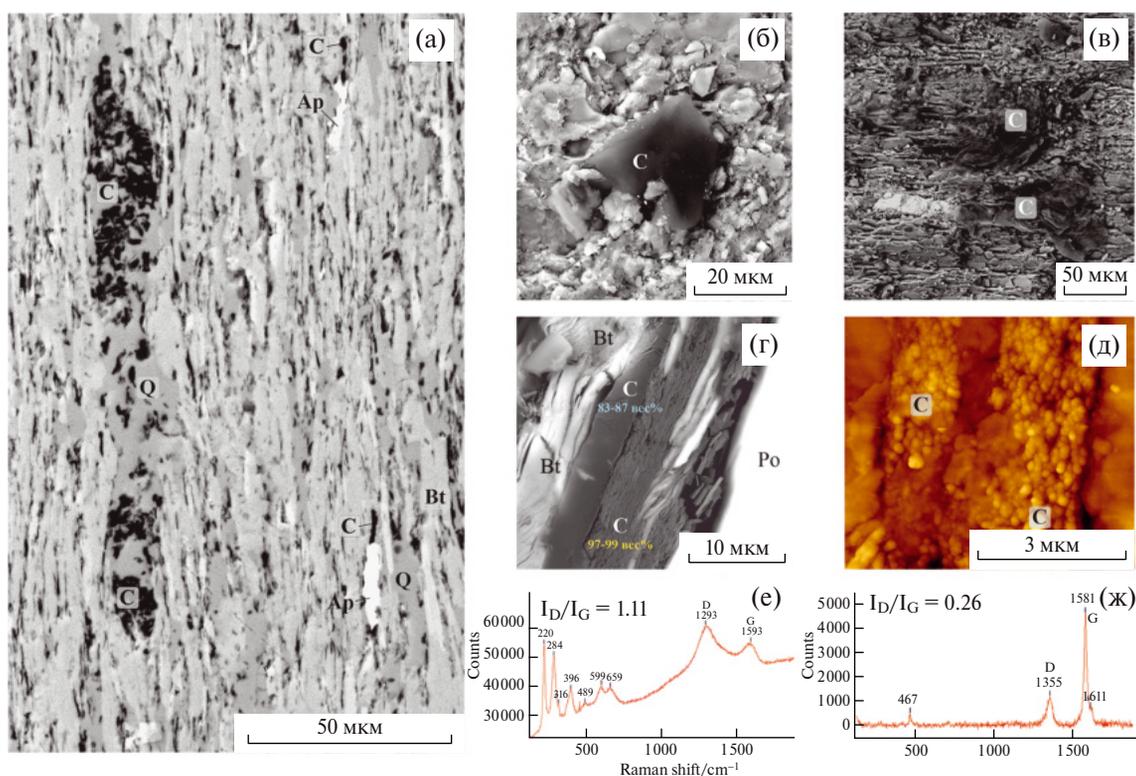


Рис. 2. Углеродсодержащее вещество (УВ) в метапелитах неархейской полосчатой железорудной формации (В1F) Костомукшского зеленокаменного пояса. а – фото аншлифа кварц-биотитового сланца в отраженных электронах (SEM) и положение УВ (черные области) в структуре породы. По данным электронной микроскопии (SEM), углеродистое вещество образует кристаллические формы (б), тонкие пленки (в), массивные и слоистые пакеты (г). По данным атомно-силовой микроскопии массивные пакеты характеризуются более плотной упаковкой наночастиц по сравнению со слоистыми (д). Спектр комбинационного рассеяния (Рамановский спектр) показал присутствие двух типов графита – с плохо упорядоченной структурой (е) и кристаллического (ж). Обозначения минералов: Ap – апатит, C – графит, Bt – биотит, Q – кварц, Po – пирротин.

Таблица 1. Изотопный состав углерода и серы метapelитов Костомукшского железорудного месторождения, южный карьер

	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} (\text{‰})$	$\Delta^{33}\text{S} (\text{‰})$	$\Delta^{36}\text{S} (\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} (\text{‰})$
CB-18	-2.06 -3.23	0.42 0.58	-0.7 -1.1	-27.9
CB-11	-4.09 -3.80	0.63 0.60	-0.7 -0.7	-30.4 -30.6
CB-15-5a	-2.32	0.94	-1.2	-28.0

резкое увеличение этого индекса с 0.26 до 1.11, что связано с увеличением неупорядоченной структуры графита. Таким образом, в образцах присутствует как хорошо структурированный графит, так и слабо структурированный.

Исследование изотопного состава общего восстановленного углерода в изученных образцах показало (табл. 1) низкие значения $\delta^{13}\text{C}$, характерные для биогенных процессов. Значение $\delta^{13}\text{C}$, равное $-27.9 - -30.6\text{‰}$, согласуется с фиксацией углерода фото- или хемотротрофами [14]. Сохранение первично биогенного соотношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в углеродных включениях пород КПЗ, претерпевших региональный метаморфизм, можно объяснить комбинацией герметизирующего эффекта, оказываемого окружающей глинистой матрицей, и отсутствием во вмещающей породе карбонатных компонентов, метаморфическая декарбонизация которых была бы предпосылкой для изотопного переуравновешивания между восстановленным и окисленным углеродом. Таким образом, обнаружение значений $\delta^{13}\text{C}$ между -27.9 и -30.6‰ в графитовом компоненте является явным доказательством того, что восстановленные углеродные составляющие с изотопным составом биогенного вещества (характеризующимся заметным обогащением изотопом ^{12}C , типичным для биологической фиксации углерода) присутствовали в отложениях КЗП до начала метаморфических преобразований.

Изотопный состав серы. Для сульфидных месторождений установлено, что изотопные эффекты серы глубинно-мантийного происхождения варьируют в узком диапазоне ($\delta^{34}\text{S} \approx \pm 3\text{‰}$, $\Delta^{33}\text{S} \approx 0\text{‰}$ и $\Delta^{36}\text{S} \approx 0\text{‰}$). Кроме того, для архейских сульфидов важную роль играют процессы фотохимической диссоциации молекул SO_2 в атмосфере, приводящие к образованию изотопно-различных форм серы: восстановленной серы (элементарная сера

S_8) с положительными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ и окисленной серы (сульфатная сера H_2SO_4) с отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ [15, 16].

В изученных образцах (табл. 1) сульфид железа представлен пирротинном, образование которого связано с метаморфизмом и перекристаллизацией предшествующего осадочного пирита [7]. Пирротин характеризуется положительной аномалией $\Delta^{33}\text{S}$ (до $+0.94\text{‰}$) и отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$ ($-2.06\text{‰} - -4.1\text{‰}$). Положительные значения $\Delta^{33}\text{S}$ указывают на генетическую связь серы в минерале с фотохимической элементарной серой (S_8) из атмосферы. Отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ могут отражать фракционирование изотопов в бактериально-опосредованных процессах диспропорционирования атмосферной элементарной серы (S_8). Бактериальное диспропорционирование S_8 приводило к образованию H_2S , который затем участвовал в образовании аутигенного пирита. Бактериальный сероводород имел повышенную долю легкого изотопа серы в H_2S по сравнению с S_8 , но сохранял положительную аномалию $\Delta^{33}\text{S}$ [17].

Хотя диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в изученных образцах сульфидов не слишком велик для бактериальных процессов, следует принять во внимание, что величина изотопного фракционирования серы ($\delta^{34}\text{S}$) контролируется не только основными метаболическими механизмами, но также зависит от факторов окружающей среды, таких как доступность серы и органического субстрата [18], т.е. в малосульфатном архейском океане (< 200 микромоль) изотопный состав серы осадочного сульфида, являющегося продуктом бактериальных процессов, будет не сильно отличаться от изотопного состава сульфатной серы ($-1\text{‰} \geq \delta^{34}\text{S} \leq +5\text{‰}$) в морской воде. Поэтому относительно узкий диапазон $\delta^{34}\text{S}$ в комплексе с изотопно-легким углеродом, скорее всего, свидетельствует о биологическом влиянии.

ВЫВОДЫ

Углеродсодержащее вещество в исследованных образцах присутствует в нескольких формах, различающихся морфологически, структурно и геохимически. Данные рамановской спектроскопии ($I_D/I_G > 1$) позволяют предполагать присутствие в исследуемых образцах (по крайней мере частично) керогена, т.е. биогенных форм углерода. Биологическая интерпретация происхождения углеродистого вещества КПЗ согласуется с изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} -27.9 - -30.6\text{‰}$) и изотопным составом серы пирротина ($\delta^{34}\text{S} = -4.1\text{‰} -2.06\text{‰}$). Основываясь на этих наблюдениях, мы полагаем, что исходное углеродистое вещество имеет биогенное происхождение.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность руководству и сотрудникам рудоуправления АО “Карельский окатыш” (г. Костомукша) за содействие при проведении научных геологических исследований на их карьерах.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного фонда № 21-17-00076, <https://rscf.ru/project/21-17-00076/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Konhauser K.O., Planavsky N.J., Hardisty D.S., et al.* Iron formations: A global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history // *Earth-Science Reviews*. 2017. V. 172. P. 140–177. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.012>.
2. *Астафьева М.М., Фелицын С.Б., Алфимова Н.А.* Бактериальная палеонтология неогарнейских полосчатых железистых кварцитов Карелии и Кольского полуострова // *Палеонтологический журнал*. 2017. № 4. С. 93–102.
3. *Dodd M.S., Papineau D., et al.* Widespread occurrences of variably crystalline ¹³C-depleted graphitic carbons in banded iron formations // *Earth and Planetary Science Letters*. 2019. V. 512. P. 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.054>
4. *Klein C.* Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins // *Amer. Mineralogist*. 2005. V. 90. P. 1473–1499.
5. *McMahon S., Anderson R.P., Saupe E.E., Briggs D.E.G.* Experimental evidence that clay inhibits bacterial decomposers: Implications for preservation of organic fossils // *Geology*. 2016. V. 44. P. 867–870
6. *Sharman E.R., Taylor B.E., Minarik W.G., et al.* Sulfur isotope and trace element data from ore sulfides in the Noranda district (Abitibi, Canada): Implications for volcanogenic massive sulfide deposit genesis // *Mineralium Deposita*. 2015. V. 50. P. 591–606.
7. *Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Веливецкая Т.А., Игнатев А.В., Асеева А.В., Нестерова Н.С.* Источники изотопов серы в сульфидах неогарнейских железорудных месторождений Костомукшского зеленокаменного пояса Карелии (Россия). // *Доклады Российской Академии наук. Науки о Земле*. 2023. Т. 510. № 2. С. 20–26
8. *Слабунов А.И., Нестерова Н.С., Егоров А.В., Кулешевич Л.В., Кевлич В.И.* Геохимия, геохронология цирконов и возраст архейской железорудной толщи Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского Щита // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 4. С. 291–307. DOI: 10.31857/S0016752521040063
9. *Слабунов А.И., Светов С.А., Степанова А.В., Медведев П.В., Полин А.К.* Новая тектоническая карта Карелии: принципы построения и их реализация // *Труды Карельского научного центра РАН*. 2022. № 5. С. 132–138. DOI: 10.17076/geo1690
10. Костомукшский рудный район (геология, глубинное строение и минерогения). Отв. ред. Горьковец В.Я., Шаров Н.В. Петрозаводск. 2015. 322 с.
11. *Velivetskaya T., Ignatyev A., Reize M., Kiyashko S.* Open tube combustion method of organic samples for stable carbon isotope analysis // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2007. RCM. 21. 2451–5. 10.1002/rcm.3112.
12. *Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I.* Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC–IRMS at high spatial resolution // *Chemical Geology*. V. 493. P. 316–326. DOI:10.1016/j.chemgeo.2018.06.006
13. *Ferrari A.S., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev.* 2000. B61. P. 14095–14107
14. *Schidlowski M.* Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept // *Precambrian Research*. 2001. V. 106. № 1–2. P. 117–134. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(00\)00128-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(00)00128-5).
15. *Farquhar J., Wing B.A., McKeegan K.D., Harris J.W., Cartigny P., Thiemens M.H.* Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth // *Science*. 2002. V. 298. P. 2369–2372
16. *Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble III D., Kasting J.F., Freeman K.H.* New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia // *Earth and Planetary Science Letters*. 2003. V. 213. № 1–2. P. 15–30.
17. *Farquhar J., Cliff J., Zerkle A.L., Harms B.* Pathways for Neoproterozoic pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes // *PNAS*. 2013. V. 110. P. 17638–17643.
18. *Leavitt W.D., Halevy I., Bradley A.S., Johnston D.T.* Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record // *PNAS*. 2013. V. 110. P. 11244–11249.

NEW EVIDENCE FOR ORGANIC NATURE OF CARBONACEOUS SUBSTANCE IN ARCHEAN BANDED IRON FORMATION OF THE KOSTOMUKSHA GREENSTONE BELT, KARELIAN CRATON, RUSSIA

S. V. Vysotskiy^a, Academician of the RAS A. I. Khanchuk^a, T. A. Velivetskaya^a,
A. V. Ignat'ev^a, A. V. Aseeva^a, N. S. Nesterova^a, A. A. Karpenko^b, A. V. Ruslan^a

^aFar East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russian Federation

^bA. V. Zhirmunskiy National Scientific Center of Marine Biology, Far Eastern Branch
of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

The paper considers the results of a study of particles of carbonaceous substance and sulfur isotopes of associated sulfides in metapelites of the Neoproterozoic banded iron formation (BIF) of the Kostomuksha greenstone belt of Karelia (Karelian Craton of the Fennoscandian Shield). According to the petrographic observations, the carbonaceous matter occurs within and between silicate minerals' grains, inside sulfides or at the grain boundaries, separating sulfide crystals from biotite or amphibole. Scanning electron (SEM) and atomic force (AFM) microscopy revealed the several types of the carbonaceous material varying in structure and carbon content. Raman spectra approved both well-structured graphite and weakly structured graphite (kerogen) components of the carbonaceous substance. The isotopic composition of total organic carbon is typical for biogenic processes. The obtained $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ value within the range of $-27,9\text{‰}$ – $-30,6\text{‰}$ is consistent with carbon fixation by photo- or chemoautotrophs. The sulfur isotopy of the associated sulfides is marked by positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomaly (up to $+0.94\text{‰}$) and negative $\delta^{34}\text{S}$ values (-2.06‰ – -4.1‰). Positive $\Delta^{33}\text{S}$ values indicate sulfur genetic association with photochemical elemental sulfur (S_8) from the atmosphere, while negative $\delta^{34}\text{S}$ values reflect isotope fractionation in bacterial-mediated processes. Based on these observations, we believe that the initial carbonaceous substance has mainly organic origin.

Keywords: Banded Iron Formations (BIF), carbon, sulfur, isotopes, Archean, Karelian Craton