

УДК 552.589

## УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ МИНИСТРОМАТОЛИТОВ КАРЕЛИИ

© 2022 г. О. М. Джамансартова\*

Институт геологии Карельского научного центра РАН, ФИЦ КарНЦ РАН,  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

\*e-mail: eflats@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 28.12.2021 г.

В палеопротерозойском комплексе министроматолитов Карелии изучены два основных морфотипа: столбчатые активно ветвящиеся постройки и столбчатые неветвящиеся. Состав и ультрамикроструктуры этих морфотипов были проанализированы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия). Определен доломитовый и кварцевый состав всех исследованных структур. Установлены акцессорные минералы, такие как рутил, фторапатит, гематит и флогопит. В строматолитовых наложениях зафиксировано сингенетичное углеродистое вещество (УВ) в виде аморфного углерода. УВ представлено рассеянными, многократно повторяющимися округлыми формами размерностью в 5 мкм и меньше. Основываясь на степени упорядоченности УВ, были оценены температуры метаморфических преобразований пород.

*Ключевые слова:* министроматолиты, Карелия, Рамановская спектроскопия, углеродистое вещество.

DOI: 10.31857/S0024497X2203003X

На Карельском кратоне Фенноскандинавского щита распространен палеопротерозойский комплекс fossilized microbial structures (рис. 1), среди которых были выделены различные морфотипы строматолитов и онколитов [Макарихин, Кононова, 1983; Медведев, Макарихин, 2005]. Строматолиты – это органогенно-седиментационные первично карбонатные слоистые постройки [Геологический ..., 2017], образованные при участии цианобактериального сообщества, прикрепленного к субстрату. Такие постройки имеют характерные морфологические и структурно-текстурные признаки, позволяющие отличить их от сходных неорганических образований [Макарихин и др., 1995; McLoughlin et al., 2013].

Обнаружение свидетельств ранней жизни на Земле в древнейших породах является ключом к разгадке ее зарождения и развития. Подобные исследования на сегодняшний день актуальны и возможны благодаря изучению объектов прецизионными методами. Таким образом, изучая микроструктуры строматолитов, возможно проанализировать объекты микронного размера с высоким разрешением и определить их состав. Так, в различных докембрийских строматолитах мира были установлены остатки жизнедеятель-

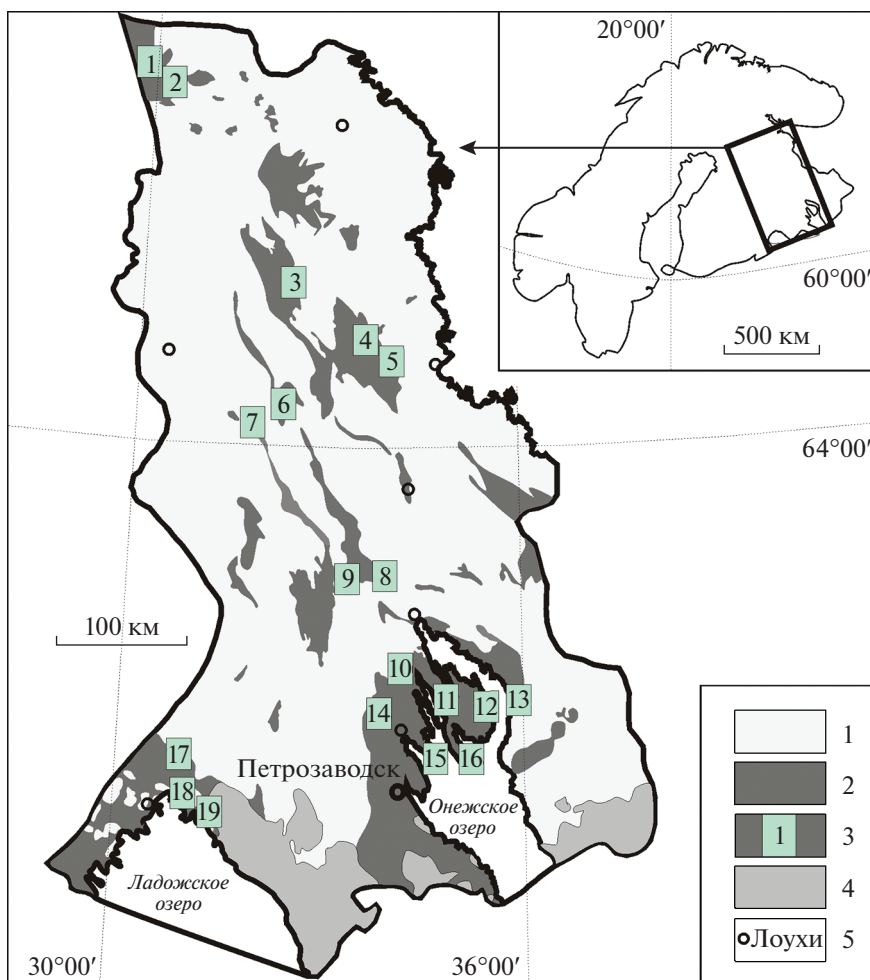
ности цианобактериальных сообществ в виде микрофоссилий и fossilized microbial structures, а также сингенетичное углеродистое вещество (УВ) [Литвинова, Сергеев, 2018; Medvedev et al., 2016; Schopf et al., 2005]. Цель работы – определение минерального состава построек министроматолитов ( $d \leq 10$  мм) Карелии и обнаружение в них следов жизнедеятельности древних сообществ. Исследования осуществлялись с помощью аналитического метода Рамановской спектроскопии, впервые применяемого при изучении строматолитовых построек.

### ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Исследование проводилось на пластинках министроматолитов толщиной до 5 мм, представляющих собой продольный неполированный срез строматолитовых построек. Образцы министроматолитов были отобраны из коллекции лаборатории региональной геологии и геодинамики Института геологии КарНЦ РАН г. Петрозаводска (рис. 2).

В образцах и пластинках можно выделить следующие морфотипы.

1. Субцилиндрические активно ветвящиеся министроматолиты *Minicolumelaceae nov.* [Медве-



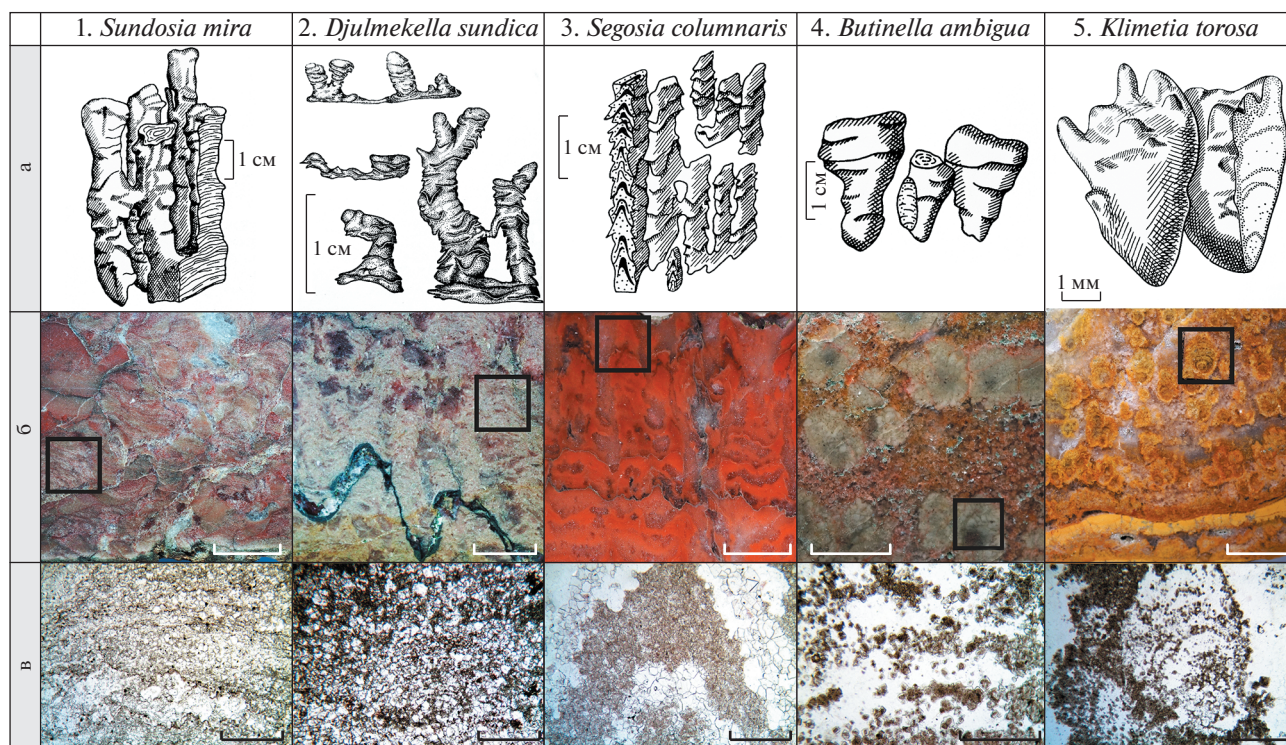
**Рис. 1.** Местонахождения (1–19) палеопротерозойских микробных построек Карелии, по [Макарихин и др., 2007а, 2007б; Актуализированные ..., 2020] с упрощением и дополнениями.

1 – архейские комплексы (3.5–2.5 млрд лет); 2 – палеопротерозойские комплексы (2.5–1.8 млрд лет); 3 – местонахождения: 1 – Соваярви, 2 – Капа-Калио, 3 – Ожиярви, 4 – Юляостров, 5 – Хангасламбина, 6 – Калливо-Пиа, 7 – Большоезеро, 8 – о. Дюльмек, 9 – о. Северинсаари, 10 – Лижмозеро, 11 – Мунозеро, 12 – Лисицино, 13 – Пяльма, 14 – Сундозеро-Пяозерская местность, 15 – Бол. Гангозеро, о. Монастырский, 16 – о. Южный Олений, 17 – Соанлахти, Кинтсиниеми, 18 – Янисйоки, 19 – Вуоратеу; 4 – палеозойские и неопротерозойские комплексы (1.8–0.25 млрд лет); 5 – города.

дев, Макарихин, 2005]: *Sundusia mira Butin* [Бутин, 1966] (пластинка 1288, Сундозеро-Пяозерская местность, см. рис. 1, 14), *Djulmekela sundica Makarihin* [Макарихин, 1983] (пластинка 1590, Сундозеро-Пяозерская местность, см. рис. 1, 14) и *Segosia columnaris Butin* [Бутин, 1966] (пластинка 1174, о. Дюльмек, см. рис. 1, 8).

2. Столбчатые неветвящиеся *Klimetiaceae nov.* [Медведев, Макарихин, 2005]: а) субцилиндрические *Butinella ambigua Makarihin* [Макарихин, 1983] (пластинка 371, о. Южный Олений, см. рис. 1, 16) и б) каплевидные *Klimetia torosa Makarihin* [Макарихин, 1978] (пластинка 330, о. Южный Олений, см. рис. 1, 16).

Изученные морфотипы столбчатых палеопротерозойских министроматолитов сформировались в интервале 2.2–2.06 млрд лет [Гороховский, 2007]. В стратиграфическом разрезе они относятся к туломозерской свите, сопоставляемой с онежским горизонтом верхней части ятулийского надгоризонта региональной стратиграфической шкалы [Медведев, Макарихин, 2009; Медведев и др., 2011]. Онежский горизонт подразделяется на нижне- ( $on_1$ ) и верхнеонежский ( $on_2$ ). По слоям с микробными постройками проводится дробное расчленение этих двух подгоризонтов [Медведев и др., 2011]. Постройки *Sundusia mira* относятся к среднему слою ( $on_1^c$ ) нижнеонежского



**Рис. 2.** Морфологические особенности министроматолитов. а – графическая реконструкция столбчатых министроматолитов [Макарихин, Кононова, 1983]: 1 – активно ветвящаяся *Sundosia mira*, 2 – *Djulmekella sundica*, 3 – *Segosia columnaris*, 4 – неветвящаяся *Butinella ambigua*, 5 – *Klimetia torosa*; б – соответственно их мезоструктуры; в – микроструктуры выделенных в квадрате участков (б). Белая масштабная линейка – 1 см. Черная масштабная линейка – 1 мм.

подгоризонта, *Butinella ambigua* и *Klimetia torosa* – к нижнему слою ( $оп_2^a$ ) верхнеонежского подгоризонта, а *Djulmekella sundica* – к верхнему слою этого подгоризонта ( $оп_2^b$ ). Стратиграфическое положение *Segosia columnaris* в слоях однозначно не определено.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение состава министроматолитов осуществлялось экспрессным методом с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия). Этот метод позволяет качественно определять минеральный состав пород [Lafuente et al., 2015] и применим для выявления углеродистого вещества (УВ) без разрушения проб. Для обоснования биогенности или абиогенности УВ, помимо анализа Рамановского спектра, учитывают генезис пород, морфологию исследуемых объектов, пространственную связь между минералогической и органической фазами, и оценивают степень преобразования углеродистого вещества и содержащих его пород [Medvedev et al., 2016; Schopf, 2006; Sforza et al., 2018].

Важной характеристикой УВ является степень упорядоченности, которая отражает условия его преобразования и сингенетичность породе [Medvedev et al., 2016]. Температура, давление, время воздействия этих параметров и тип породы, в котором содержится УВ, влияют на его изменения [Beysac et al., 2002; Nakamura et al., 2020; Wada et al., 1994]. Температуры метаморфических преобразований исследуемого УВ оценивались и сравнивались с литературными данными по строматолитам [Bower et al., 2013] и метаосадочным породам [Kouketsu et al., 2014].

Изученные строматолитовые постройки сформировались в мелких морях и лагунах с повышенным содержанием солей в зоне аридного климата [McLoughlin et al., 2013]. Эти породы подвергались постседиментационным преобразованиям [Негруца, 2009; Медведев и др., 2011] без значительной тектоно-термальной переработки, на что указывают минеральный состав, неизменные текстурно-структурные характеристики пород и послойное, нормальное к общему напластованию, распределение строматолитов [Макарихин, Кононова, 1983].

Исследования проведены в центре коллективного пользования ИГ КарНЦ РАН г. Петрозаводска высокоразрешающим Рамановским спектрометром Nicolet Omega XR с CCD камерой ( $1024 \times 256$  пикселей). Источником монохроматического излучения являлся твердотельный аргоновый лазер DPSS. Через пластину пропускали лазерный луч с длиной волны возбуждающего спектра 532 нм, мощностью 5 мВт, время экспозиции составляло 30 с. Для фокусировки лазера на поверхности исследуемого вещества применялись конфокальные объективы микроскопа 50-кратного и 100-кратного увеличения с областями получения Рамановского сигнала 0.7 и 0.6 мкм соответственно. Расчет спектральных характеристик диапазона  $290\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  проводился программным обеспечением OMNIC. С использованием функции Gaussian/Lorentzian определены частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), интенсивности (height) в относительных единицах (отн. ед.), полуширины на полувысоте (FWHM) и площади спектральных линий (area).

Рамановский спектр УВ состоит из областей первого ( $1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ ) и второго ( $2200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ) порядка. В области первого порядка выделяются две основные спектральные линии  $D_1$  (disordered/неупорядоченный), G (graphite/графит) и дополнительные линии  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ , отличающие неупорядоченный аморфный углерод от кристаллического графита [Филиппов, 2014; Kouketsu et al., 2014; Sforza et al., 2013]. Спектр с единственной интенсивной линией G ( $\sim 1580\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует об упорядоченности УВ в высшей степени, и соответствует кристаллическому графиту. Присутствие в спектре слабоинтенсивной линии  $D_1$  ( $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ ) с четко определяемым пиком и слабоинтенсивной  $D_2$  ( $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ ) также свидетельствуют о высокой упорядоченности УВ – это графит с небольшими дефектами в графеновых слоях. Широкая линия  $D_3$  ( $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ ), определяемая при разложении спектра проявляется при множественных внеплоскостных дефектах. В спектре слабо упорядоченного и неупорядоченного УВ (аморфный углерод) или при его разложении – появляется линия  $D_4$  ( $\sim 1170\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ), а линия  $D_2$  ( $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ ), определяемая при разложении, становится более интенсивной или сливается с линией G в области пика  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ .

Область второго порядка ( $2200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ) анализировалась с целью подтверждения степени упорядоченности УВ. В этой области выделяют линии  $S_1$  ( $\sim 2450\text{ см}^{-1} = D_1 + D_4$ ),  $S_2$  ( $\sim 2700\text{ см}^{-1} = 2 \times D_1$ ),  $S_3$  ( $\sim 2900\text{ см}^{-1} = D_1 + G$ ),  $S_4$  ( $\sim 3200\text{ см}^{-1} = 2 \times D_2$ ) [Филиппов, 2014; Sforza et al., 2013; Henry

et al., 2019]. Как правило, очень широкие и неразрешенные линии второго порядка характерны для аморфного углерода (неупорядоченного УВ) [Medvedev et al., 2016; Bower et al., 2013], тогда как в спектре кристаллического графита (упорядоченное УВ) проявлена интенсивная с четким максимумом и иногда единственная линия  $S_2 \sim 2700\text{ см}^{-1}$  [Филиппов, 2014; Schopf et al., 2005; Sforza et al., 2013].

Существуют и другие показатели оценки степени упорядоченности УВ, например, в настоящей работе применен параметр R1, равный отношению интенсивностей линии  $D_1$  к G [Bower et al., 2013; Medvedev et al., 2016]. Значение  $R1 < 1$  характерно для высоко и слабо упорядоченного УВ, соответственно этот параметр меняется нелинейно. Поэтому дополнительно учитывают показатель полуширины на полувысоте линии  $D_1$  (FWHM- $D_1$ ), по [Bower et al., 2013], который при возрастании степени упорядоченности УВ стабильно уменьшается.

Таким образом, в каждой пластинке было выделено по 10 сгустков УВ, и для оценки степени его упорядоченности были рассмотрены следующие характеристики:

1) наличие или отсутствие линий спектра в следующих установленных интервалах [Sforza et al., 2013]:  $D_4$  ( $1170\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ),  $D_1$  ( $1340\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ ),  $D_3$  ( $1490\text{--}1515\text{ см}^{-1}$ ), G ( $1560\text{--}1599\text{ см}^{-1}$ ),  $D_2$  ( $1600\text{--}1625\text{ см}^{-1}$ );

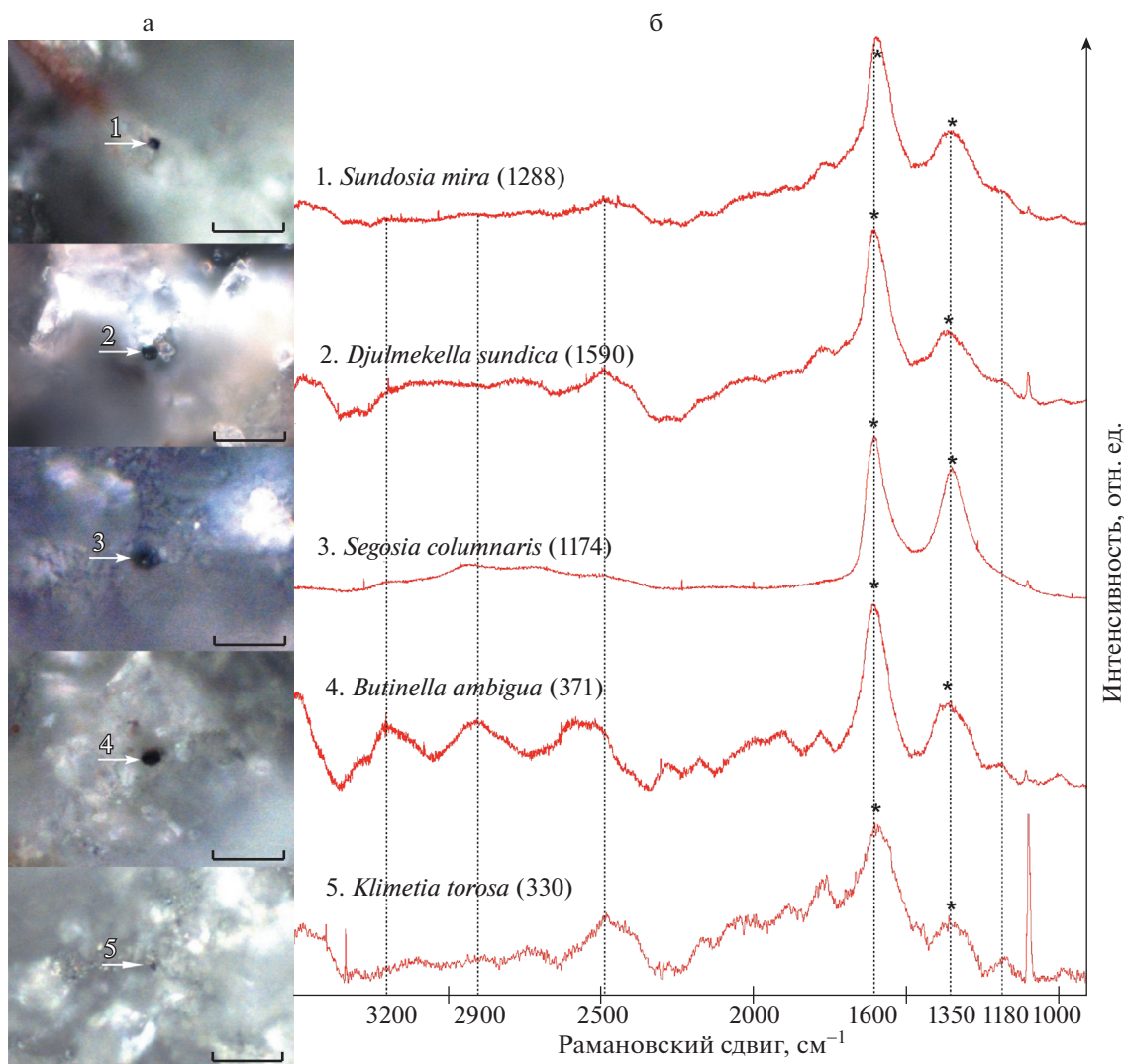
2) учет спектральных линий второго порядка в области  $2200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ;

3) интенсивности (I) линий  $D_1$ , G и их соотношение (параметр  $R1 = I(D_1)/I(G)$ ), ширина на полувысоте (FWHM) линии  $D_1$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В микроструктуре слоистых столбчатых минералов – активно ветвящихся *Sundosia mira* и *Djulmekela sundica* (Сундозеро-Пяозерская местность), *Segosia columnaris* (о. Дюльмек), и неветвящихся *Butinella ambigua* и *Klimetia torosa* (о. Южный Олений), выделяются светлые и темные наложения (см. рис. 2). Светлые представлены крупнозернистыми минеральными агрегатами, а темные – пелитоморфной сгустковой составляющей.

Методом Рамановской спектроскопии определены породообразующие минералы: преимущественно доломит в темных наложениях и кварц – в светлых. Обнаружены акцессорные минералы в виде рутила, фторапатита, гематита, флогопита. Во всех постройках выделено рассеянное УВ округ-



**Рис. 3.** Рамановские спектры УВ столбчатых палеопротерозойских министроматолитов Карелии: активно ветвящихся *Sundosia mira* (1), *Djulmekella sundica* (2), *Segosia columnaris* (3), неветвящихся *Butinella ambigua* (4), *Klimetia torosa* (5). В скобках на спектрах указаны номера образцов.

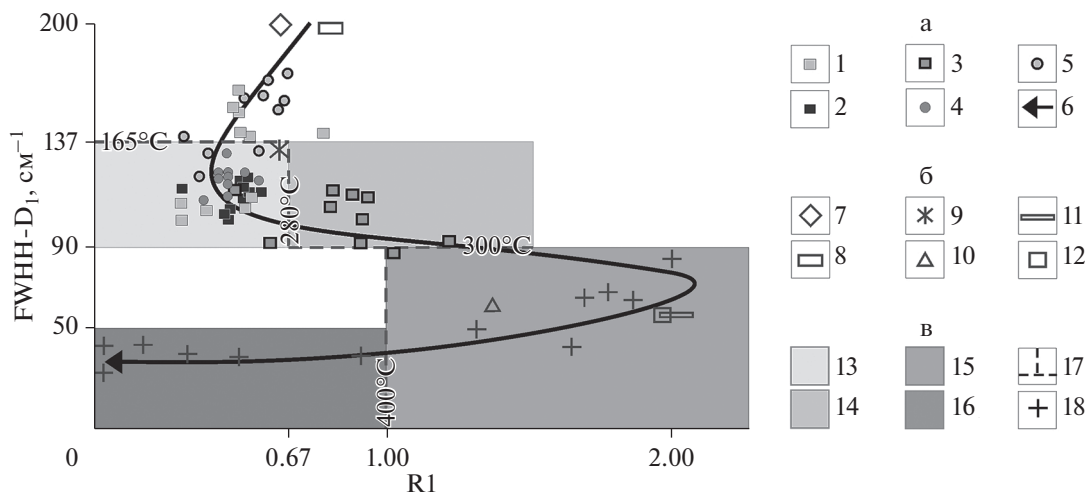
а – ультрамикроструктуры тонких неполированных пластинок (1, 2, 3, 4, 5) в отраженном свете, масштабная линейка – 15 мкм; б – характерные спектры слабо упорядоченного УВ министроматолитов, звездочкой отмечены линии  $D_1$  (~1350  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $G$  (~1595  $\text{cm}^{-1}$ ).

лой формы в виде мелких образований черного цвета размерностью 5 мкм и меньше (рис. 3а). Эти объекты многократно повторяются в слоистой микроструктуре построек и неравномерно распределены. Диаметр округлых образований УВ в самых мелких постройках *Klimetia torosa* обычно менее 1 мкм, поэтому при анализе в спектре всегда наблюдается дополнительная доломитовая линия в области ~1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Проведена оценка степени упорядоченности установленного УВ.

1. Рамановский спектр УВ первого порядка исследуемых министроматолитов при разложении включает все линии  $G$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ . На рис. 3

звездочкой отмечены две наиболее интенсивные линии  $G$  и  $D_1$ . Практически во всех пластинках в спектре УВ видна слабоинтенсивная линия  $D_4$  вблизи ~1180  $\text{cm}^{-1}$ , за исключением пластинки 1174 с постройками *Segosia columnaris*, где линия  $D_4$  определяется при разложении. Линия  $D_2$  для всех проб выявлена только при разложении, а в спектре эта линия сливается с линией  $G$  в области пика ~1600  $\text{cm}^{-1}$  для пластинок: 1590 – *Djulmekella sundica*, 1174 – *Segosia columnaris*, 371 – *Butinella ambigua*, и в области пика ~1590  $\text{cm}^{-1}$  для построек: 330 – *Klimetia torosa* и 1288 – *Sundosia mira*. Вышеперечисленные характеристики соответствуют слабо упорядоченному УВ – аморфному углероду.



**Рис. 4.** Диаграмма отношений FWNN-D<sub>1</sub> и R1 с использованием данных [Bower et al., 2013; Kouketsu et al., 2014] с упрощением и дополнениями.

а – УВ исследованных министроматолитов (1–6) с  $T < 300^\circ\text{C}$ : 1 – *Sundosia mira* (пластинка 1288), 2 – *Djulmekella sundica* (1590), 3 – *Segosia columnaris* (1174), 4 – *Butinella ambigua* (371), 5 – *Klimetia torosa* (330), 6 – направление стрелки показывает увеличение степени упорядоченности и температур преобразования УВ; б – УВ группы образцов (7–12) со строматолитами (показаны средние значения, см. табл. 2, по [Bower et al., 2013]), где  $T < 150^\circ\text{C}$ : 7 – Rhyne chert, 8 – Duoshanto phosphorite, 9 – Gunflint chert,  $300^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$ , 10 – Tumbiana carbonate, 11 – Strelley Pool chert, 12 – Apex chert; в – области температурных преобразования по метаосадочным породам (13–18), по [Kouketsu et al., 2014]: 13 –  $165^\circ\text{C} < T < 280^\circ\text{C}$  при  $R1 < 0.67$ ,  $\text{FWNN-D1} > 90\text{ см}^{-1}$ , 14 –  $280^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$  при  $R1 > 0.67$ ,  $\text{FWNN-D1} > 90\text{ см}^{-1}$ , 15 –  $300^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$  при  $R1 > 1.00$ ,  $\text{FWNN-D1} < 90\text{ см}^{-1}$ , 16 –  $T > 400^\circ\text{C}$  при  $R1 < 1.00$ ,  $\text{FWNN-D1} < 50\text{ см}^{-1}$ , 17 – линии, маркирующие температурные значения ( $T = 165^\circ\text{C}$  при  $R1 < 0.67$ ,  $\text{FWNN-D1} = 137\text{ см}^{-1}$ ;  $T = 280^\circ\text{C}$  при  $R1 = 0.67$ ,  $\text{FWNN-D1} > 90\text{ см}^{-1}$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$  при  $R1 > 0.67$ ,  $\text{FWNN-D1} = 90\text{ см}^{-1}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$  при  $R1 = 1.00$ ,  $\text{FWNN-D1} < 50\text{ см}^{-1}$ ), 18 – средние значения для группы образцов (см. табл. 2, по [Kouketsu et al., 2014]) с температурами преобразования от  $301\text{--}655^\circ\text{C}$ .

2. Спектральные линии УВ второго порядка ( $2200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ) в исследуемых министроматолитах различны. В пластинках: 1288 – *Sundosia mira* (1), 1590 – *Djulmekella sundica* (2) и 330 – *Klimetia torosa* (5) прослеживается линия в области пика  $S_1 \sim 2490\text{ см}^{-1}$ . В пластинке 1174 с *Segosia columnaris* (3) линии второго порядка не разрешены. В пластинке 371 с *Butinella ambigua* (4) линии в районе  $S_1 \sim 2550\text{ см}^{-1}$  и  $S_3 \sim 2900\text{ см}^{-1}$  без отчетливых пиков, и с более четким пиком в районе  $S_4$

$\sim 3200\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3). Установлено, что в изученных спектрах второго порядка отсутствует интенсивно выраженный четкий пик в области линии  $S_2 \sim 2700\text{ см}^{-1}$ , который характерен для УВ высокой степени упорядоченности, соответственно это подтверждает, что исследуемые УВ слабо упорядоченные.

3. Фиксируется меньшая интенсивность линии  $D_1$  в сравнении с линией G (рис. 4, табл. 1), где  $R1 < 1$  (среднее его значение), а полуширина

**Таблица 1.** Усредненные значения линий  $D_1$  и G в спектрах УВ исследованных министроматолитов

№ пластины	$D_1$				G				R1
	centerX	height	FWNN	area	centerX	height	FWNN	area	
1 (1288)	1343	24.0	132	5587	1588	51.8	111	6260	0.46
2 (1590)	1345	9.7	112	1233	1598	22.4	77	1979	0.43
3 (1174)	1346	8.4	104	938	1597	11.4	85	912	0.74
4 (371)	1342	15.3	122	2496	1595	34.6	117	5915	0.44
5 (330)	1351	11.8	149	2681	1589	21.9	163	4625	0.54

Примечание. 1 – *Sundosia mira* (пластинка 1288), 2 – *Djulmekella sundica* (1590), 3 – *Segosia columnaris* (1174), 4 – *Butinella ambigua* (371), 5 – *Klimetia torosa* (330).

на полувысоте линии  $D_1$  ( $FWNN-D_1$ ) для всех исследуемых УВ больше  $90 \text{ см}^{-1}$ . Полученные значения свидетельствуют о слабой степени упорядоченности УВ, что характерно для аморфного углерода.

По степени упорядоченности УВ можно оценить температуры метаморфических преобразований [Bower et al., 2013]. Для этого построена диаграмма отношений  $FWNN-D_1$  и  $R1$  (см. рис. 4), где представлены средние значения УВ метаосадочных пород (пелиты, аргиллиты, глинистые сланцы) с температурами преобразования от  $\sim 165$  до  $\sim 655^\circ\text{C}$  по [Kouketsu et al., 2014] и разновозрастных строматолитов с температурами от  $\sim 27$  до  $350^\circ\text{C}$ , по [Bower et al., 2013]. Таким образом, по данным [Kouketsu et al., 2014] на диаграмме выделяются несколько линий, маркирующих температурные значения:

- при  $FWNN-D_1 = 137 \text{ см}^{-1}$  и  $R1 < 0.67$  температуры метаморфических преобразований равны  $\sim 165^\circ\text{C}$  (где линия  $R1 = 0.67$  отмечена как обратный показатель значения отношений интенсивности (height) пиков  $I (G/D_1) = 1.5$ );
- при  $FWNN-D_1 > 90 \text{ см}^{-1}$  и  $R1 = 0.67$  температуры метаморфических преобразований  $\sim 280^\circ\text{C}$ ;
- при  $FWNN-D_1 = 90 \text{ см}^{-1}$  и  $R1 > 0.67$  температуры метаморфических преобразований  $\sim 300^\circ\text{C}$ ;
- при  $FWNN-D_1 < 50 \text{ см}^{-1}$  и  $R1 = 1$  температуры метаморфических преобразований  $\sim 400^\circ\text{C}$ .

Определены следующие средние значения вышеописанных показателей (см. табл. 1, рис. 4): для построек *Sundosia mira*, *Djulmekela sundica*, *Butinella boreale*, *Klimetia torosa* при  $R1 < 0.67$ ,  $FWNN-D_1 > 90 \text{ см}^{-1}$  характерны температуры метаморфических преобразований до  $280^\circ\text{C}$ . Температурный диапазон для построек *Segosia columnaris* при значениях  $R1 > 0.67$ ,  $FWNN-D_1 > 90 \text{ см}^{-1}$  равен от  $280$  до  $300^\circ\text{C}$ . Это соответствует цеолитовой фации метаморфических преобразований для первой группы построек и пренит-пумпеллиитовой фации – для второй.

С использованием данных, приведенных в работах [Bower et al., 2013; Kouketsu et al., 2014], проведен S-образный тренд изменения параметров  $FWNN-D_1$  от  $R1$ , где направление стрелки показывает увеличение степени упорядоченности и температур преобразования УВ (см. рис. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода Рамановской спектроскопии определен минеральный состав столбчатых активно ветвящихся и неветвящихся палеопротерозойских министроматолитов Карелии. Несмотря на морфологические отличия изученных морфотипов на уровне макро-, мезо- и микроструктур, состав построек идентичен: наряду с основным минералом – доломитом и второстепенным – кварцем, в них также установлены рутил, фтор-апатит, гематит и флогопит. Во всех постройках выявлено слабо упорядоченное УВ в виде аморфного углерода, температуры метаморфических преобразований пород для активноветвящихся построек Сундозеро-Пялозерской местности *Sundosia mira*, *Djulmekela sundica* и неветвящихся построек *Butinella ambigua*, *Klimetia torosa* с о. Южный Олений колеблются в пределах  $150\text{--}280^\circ\text{C}$ , а для активноветвящихся построек *Segosia columnaris* с о. Дюльмек составляют около  $280\text{--}300^\circ\text{C}$ . Метаморфические преобразования согласуются с выявленным при исследовании минеральным составом и степенью сохранности текстурно-структурных особенностей министроматолитов Карелии.

Таким образом, в палеопротерозойских министроматолитах Карелии установлены признаки жизнедеятельности цианобактериального сообщества в виде сингенетичного УВ. Эти рассеянные многократно повторяющиеся в слоистой микро-структуре строматолитов черные образования сферической формы диаметром до  $5 \text{ мкм}$  морфологически сходны с микрофоссилиями коккоидных бактерий.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность С.Ю. Чажениной, П.В. Медведеву и В.А. Мещеряковой за консультативную помощь и полезные рекомендации при проведении исследования, В.А. Колодей – за помощь в подготовке аналитической аппаратуры.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы проводились в рамках госзадания ИГ КарНЦ РАН по теме АААА-А18-118020290085-4.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Актуализированные ГИС-пакеты оперативной геологической информации (ГИС-Атлас “Недра России”): [Электронный ресурс]. URL: <http://atlaspacket.vsegei.ru>. (Дата обращения 10.03.2021).

Бутин Р.В. Ископаемые водоросли протерозоя Карелии // Остатки организмов и проблематика протерозойских образований Карелии / Ред. А.Г. Вологдин. Петрозаводск: Карел. кн. изд-во, 1966. С. 34–64.

Литвинова Т.В., Сергеев В.Н. Биогенные микрообразования в строматолитах Байкало-Патомского нагорья:

- результаты комплексного изучения // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 2. С. 171–183.
- Макарихин В.В. Некоторые строматолиты ятулия Карелии // Нижняя граница рифея и строматолиты афебия / Ред. М.Е. Раабен. М.: Наука, 1978. С. 72–86. (Труды ГИН АН СССР. Вып. 312)
- Макарихин В.В., Кононова Г.М. Фитолиты нижнего протерозоя Карелии. Л.: Наука, 1983. 180 с.
- Макарихин В.В., Медведев П.В., Сацук Ю.И. Расчленение и корреляция ятулия стратотипической местности // Очерки геологии докембрия Карелии / Ред. Ю.И. Сыстра. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1995. С. 72–83.
- Макарихин В.В., Медведев П.В., Рычанчик Д.В. Роль биотического фактора в ятулийском седиментогенезе // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерализация Северо-Запада России / Ред. Д.В. Рундквист, А.И. Голубев, А.М. Курчавов, В.В. Щипцов, А.В. Первунина. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007а. С. 241–245.
- Макарихин В.В., Медведев П.В., Рычанчик Д.В. Геологические памятники природы Карелии. Петрозаводск: Карелия, 2007б. 192 с. + карта.
- Медведев П.В., Макарихин В.В. Строматолитовые постройки в разрезе тулозерской свиты, вскрытом опорными буровыми скважинами в Онежском синклинии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 12 / Ред. А.И. Голубев, А.И. Слабунов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. С. 125–129.
- Медведев П.В., Макарихин В.В. Фитогенные постройки и их место в поле информации о биосфере // Эволюция жизни на Земле // Материалы III Международного симпозиума 1–3 ноября 2005 г. / Ред. В.М. Подобина. Томск: Томский университет, 2005. С. 405–406.
- Медведев П.В., Макарихин В.В., Рычанчик Д.В. Схема строения ятулийского надгоризонта, выбор опорных разрезов // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерализация) / Ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. С. 52–61.
- Негруца В.З. К созданию хронособытийной модели эонотемы // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 371–386.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов В.А., Мележик В.А., Горохов И.М., Васильева И.М. Геологический словарь [текст]. В 3 томах / 3-е изд., перераб. и доп. / Гл. ред. О.В. Петров, составители С.И. Андреев и др. СПб.: ВСЕГЕИ, 2017. Т. 2(К–П). 476 с.
- Гороховский Б.М. Pb–Pb возраст ятулийских карбонатных пород: тулозерская свита юго-восточной Карелии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 4. С. 359–372.
- Филиппов М.М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть I. Основные направления использования // Труды КарНЦ РАН. 2014. № 1. С. 115–134.
- Beysac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J.-N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // J. Metamorphic Geol. 2002. V. 20. P. 859–871.
- Bower D.M., Steele A., Fries M.D., Kater L. Micro Raman spectroscopy of carbonaceous material in microfossils and meteorites: Improving a method for life detection // Astrobiology. 2013. V. 13. P. 103–113.
- Henry D.G., Jarvis I., Gillmore G., Stephenson M. Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: application to sedimentary, metamorphic and structural geology // Earth Sci. Rev. 2019. V. 198. P. 102936.
- Kouketsu Y., Mizukami T., Mori H., Endo S., Aoya M., Hara H., Nakamura D., Wallis S. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using pear width // Island Arc. 2014. V. 23. P. 33–50.
- Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project. Highlights in Mineralogical Crystallography / Eds T. Armbruster, R.M. Danisi. Berlin, Germany: W. De Gruyter, 2015. P. 1–30.
- Medvedev P.V., Chazhengina S.Yu., Svetov S.A. Application of Raman Spectroscopy and High-Precision Geochemistry for Study of Stromatolites / Eds O.V. Frank-Kamenetskaya et al. Switzerland: Springer, 2016. P. 329–341.
- McLoughlin N., Melezhik V.A., Brasier A.T., Medvedev P.V. Palaeoproterozoic Stromatolites from the Lomagundi-Jatuli Interval of the Fennoscandian Shield / Eds V.A. Melezhik et al. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. V. 3. Chapter: 7.8.2. P. 1298–1351.
- Nakamura Y., Yoshino T., Satish-Kumar M. Pressure dependence of graphitization: implications for rapid recrystallization of carbonaceous material in a subduction zone // Contrib. Mineral. Petrol. 2020. V. 175(4). P. 1–32.
- Sforna M.C., van Zuilen M.A., Philippot P. Structural characterization by Raman hyperspectral mapping of organic carbon in the 3.46 billion-year-old Apex chert, Western Australia // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 124. P. 18–33.
- Sforna M. S., Brunelli D., Pisapia C., Pasini V., Malferrari D., Menez B. Abiotic formation of condensed carbonaceous matter in the hydrating oceanic crust // Nat. Commun. 2018. V. 9(1). P. 1–8.
- Schopf J.W. Fossil evidence of Archean life // Philos. Trans. R. Soc. B. 2006. V. 361. P. 869–885.
- Schopf J.W., Kudryavstev A.B., Agresti D.G., Czaja A.D., Wdowiak T.J. Raman imagery: A new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized Precambrian fossils // Astrobiology. 2005. V. 5. P. 333–371.
- Wada H., Tomita T., Matsuura K., Morikiyo T. Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphisms, Japan // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 118. P. 217–228.



## Carbonaceous Matter of Paleoproterozoic Ministromatolites of Karelia

O. M. Dzhmansartova\*

*Institute of Geology Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences,  
Pushkinskaya str., 11, Petrozavodsk, 185910 Russia*

*\*e-mail: eflats@mail.ru*

Two main morphotypes were studied in the Paleoproterozoic complex of Karelian ministromatolites: columnar active-branched and columnar unbranched. The composition and ultramicrostructures of these morphotypes were analyzed using Raman spectroscopy. The results show the basic dolomite and quartz composition of all the studied structures. Such accessory minerals as rutile, fluorapatite, hematite, and phlogopite have been identified. The detected syngenetic carbonaceous matter (CM), found in stromatolite layers in the form of repeatedly scattered round shapes with a size of less than 5  $\mu\text{m}$ , shows the spectra of amorphous carbon. The metamorphic temperatures of the rocks were estimated based on the degree of structural order of the CM.

*Keywords:* ministromatolites, Karelia, Raman spectroscopy, carbonaceous matter.