

УДК 550.42:546.027.22+553.31 (470.22)

ИЗОТОПНЫЕ ОТНОШЕНИЯ СЕРЫ (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) В АРХЕЙСКИХ ПОРОДАХ КАРЕЛИИ — ДОКАЗАТЕЛЬСТВА МИКРОБИАЛЬНОЙ ЖИЗНИ И БЕСКИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

Т.А. Веливецкая, А.В. Игнатьев, С.В. Высоцкий, А.В. Асеева

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

Изучены изотопные отношения серы ($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$), заархивированные в породах вулканогенных и железистых формаций зеленокаменных поясов Сумозерско-Кенозерский (~2.9 млрд лет) и Костомукшский (~2.7 млрд лет) Фенноскандинавского щита. Полученные сведения дают новые аргументы в пользу развития представлений о существовании бактериальной активности в архейском океане и вовлечении серы в биогенный круговорот, а также свидетельствует об отсутствии свободного кислорода в архейской атмосфере Земли. По изотопным данным серы-34 и -33 идентифицирована активная деятельность сульфатредуцирующих и диспропорционирующих элементарную серу бактерий в поверхностных средах архейских осадочных пород. Обнаружение изотопных аномалий серы-33 и -36 в исследуемых породах стало ключевым доказательством отсутствия свободного кислорода в атмосфере при формировании мезо- и неоархейских отложений Карелии.

Изотопные отношения серы, архейская атмосфера, осадочные сульфиды, бактерии, Карелия

ISOTOPIC RATIOS OF SULFUR (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) IN ARCHAEOGENIC ROCKS OF KARELIA — EVIDENCE OF MICROBIAL LIFE AND OXYGEN-FREE ATMOSPHERE

Т.А. Velivetskaya, А.В. Ignatiev, С.В. Vysotskiy, А.В. Aseeva

Sulfur isotope ratios ($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, and $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$) archived in the rocks of volcanic and ferruginous formations of the Sumozero-Kenozersky (~2.9 Ga) and Kostomuksha (~2.7 Ga) greenstone belts of the Fennoscandian shield were studied. The data obtained provide new arguments in favor of developing ideas about the existence of bacterial activity in the Archean ocean and the involvement of sulfur in the biogenic cycle, and also indicates the absence of free oxygen in the Earth's Archean atmosphere. Based on the isotopic data of sulfur-34 and -33, the active activity of sulfate-reducing and disproportionating elemental sulfur bacteria in the surface environments of Archean sedimentary rocks was identified. The discovery of isotopic anomalies of sulfur-33 and -36 in the studied rocks became a key evidence of the absence of free oxygen in the atmosphere during the formation of the Meso- and Neo-Archean deposits of Karelia.

Isotopic ratios of sulfur, archean atmosphere, sedimentary sulfides, bacteria, Karelia

ВВЕДЕНИЕ

Палеонтологические и геохимические исследования древнейших пород обеспечивают наилучшую основу для понимания и развития представлений о наиболее значимых событиях и условиях, имевших место на протяжении первых двух миллиардов лет в истории Земли.

По оценкам академика А.Ю. Розанова, в архейское время физико-химические условия на Земле не могли сильно отличаться от современных. В своих работах он аргументирует, что «благодаря исследованиям последних двух десятилетий по палеонтологии докембрия и бактериальной палеонтологии отвергается гипотеза о бескислородной атмосфере Земли в первые 2 млрд лет ее геологически документированной истории (4.0—0.0 млрд лет)» [Розанов, 2017, с. 229], «...известный вывод о резкой оксигенизации атмосферы около 2.5 млрд лет оказался не столь очевиден, если не сказать, что просто неверен, ...» [Бактериальная палеонтология, 2021, с. 121]. Аргументация основана на обнаружении в древнейших породах микроорганизмов, «...возможно, уже достаточно высокого уровня организации, свидетельствующие о присутствии в атмосфере значительного количества кислорода» [Розанов, 2017, с. 226].

В контексте развития наших представлений о процессах в архейское время необходимо применение разных научных подходов к получению доказательств древнейшей микробиальной жизни и оценке атмосферных условий архея. Убедительные доказательства могут быть предоставлены в результате исследований изотопного состава серы сульфидных минералов, поскольку метаболизм, связанный с се-

рой, является одним из наиболее важных микробно-опосредованных процессов при формировании серосодержащих минералов в осадочных породах. Современный уровень познания законов фракционирования изотопов серы в различных природных процессах позволяет применять вариации в изотопном составе серы осадочных сульфидов в качестве основного аналитического подхода для выявления не только следов древней жизни, но и процессов, происходивших в атмосфере в период ранней эволюции Земли. Что касается вопроса о составе архейской атмосферы, а именно содержания в ней молекулярного кислорода, то, согласно общепринятой фотохимической модели глобального цикла серы в архее, атмосфера Земли была восстановительной, концентрация кислорода была ниже 10^{-5} PAL (present atmospheric level (PAL) — современный уровень O_2 в атмосфере), или 0.001 % от содержания O_2 в настоящее время [Pavlov, Kasting, 2002]. Значительное увеличение содержания O_2 в атмосфере произошло, согласно мультиизотопным (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) данным по сере в осадочных породах, примерно 2.4 млрд л. н. [Farquhar et al., 2000]. Это следует из того факта, что изотопные аномалии серы (эффекты масс-независимого фракционирования изотопов серы) проявляются в осадочных породах старше 2.4 млрд лет и отсутствуют в последующих породах. Формирование изотопных аномалий серы-33 и -36 возможно только в восстановленной атмосфере под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца.

Дальнейшие изотопные исследования различных геологических формаций выявили характерные особенности проявления изотопных аномалий серы в течение архейской эры, которые заключаются в том, что в палео- и неоархее изотопные аномалии серы имеют более высокие значения, чем в мезоархее. Причина ослабления или исчезновения изотопных аномалий серы в мезоархее еще не имеет удовлетворительного объяснения, но предполагается, что она связана с колебаниями уровня атмосферного O_2 , т. е. концентрация кислорода могла повышаться до значений более чем 10^{-2} PAL в период между ~ 3.0 и ~ 2.7 млрд лет [Ohmoto et al., 2006], и это имеет важное значение для реконструкции эволюции геохимических, биологических и атмосферных процессов в истории Земли.

В связи с этим особое внимание обращают на себя недавние публикации М.М. Астафьевой [2019, 2021], в которых автор приходит к выводу о насыщенности кислородом мезоархейской атмосферы, основываясь на результатах бактериально-палеонтологических исследований древних пород, включая вулканогенно-осадочные породы и железистые кварциты месторождения Костомукшское (Карелия, Фенноскандинавский щит), где были обнаружены предположительно эукариотные ископаемые микроорганизмы. Поскольку эти находки не являются бесспорными эукариотическими организмами, а только предположительными, то для подтверждения или оспаривания сделанных выводов о насыщенности свободным кислородом атмосферы в мезоархее нужны дальнейшие систематические исследования. Такие исследования не могут быть полноценными без изотопной информации, позволяющей однозначно разрешить вопрос о связи изотопных эффектов серы в осадочных породах с биологическими и/или атмосферными процессами. Это послужило мотивом для систематического изучения закономерностей фракционирования изотопов серы при формировании сульфидов вулканогенно-осадочных пород и железистых кварцитов месторождения Костомукшское.

В данной работе основным источником получения информации об условиях на ранней Земле послужили изотопные отношения серы $^{34}S/^{32}S$, которые считаются биомаркерами древней биосфера, а также изотопные отношения $^{33}S/^{32}S$ и $^{36}S/^{32}S$, являющиеся маркерами физико-химических процессов в архейской атмосфере. Здесь мы представляем новые данные по изотопным отношениям серы в сульфидах из вулканогенно-осадочных и полосчатых железистых формаций зеленокаменных поясов Сумозерско-Кенозерский и Костомукшский возрастом ~ 2.9 и ~ 2.7 млрд лет соответственно, расположенных в пределах Карельского кратона, Фенноскандинавский щит. Интерпретация полученных данных в комплексе с уже имеющимися литературными данными была сфокусирована на исследуемой проблематике флюктуации уровня атмосферного O_2 в течение архея и идентификации биологических процессов в древних породах. По итогам проведенного исследования изотопные данные продемонстрировали тесную связь между биосферой и изотопными отношениями серы, сохранившимися в архейских отложениях, т. е. получены изотопные доказательства жизни в ее бактериальной форме, что согласуется с результатами бактериально-палеонтологических исследований железорудных бассейнов Кольского полуострова. Однако результаты изотопных данных позволили оспорить сообщение, основанное на палеонтологических данных, о возможном развитии кислородной атмосферы при формировании мезоархейских осадочных пород и железистых кварцитов Карелии. Кроме того, в статье затронуты вопросы, связанные с генезисом железистых кварцитов, поскольку их формирование как в архее, так и в фанерозое является аргументом в пользу насыщенности кислородом архейской атмосферы [Розанов, 2017].

ИЗОТОПЫ СЕРЫ В РЕКОНСТРУКЦИИ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АРХЕЯ

В этой секции даны основные определения и краткий обзор изотопного фракционирования серы в процессах, связанных с бактериальным метаболизмом, а также в геохимических процессах.

Изотопный состав серы, имеющей четыре стабильных изотопа — ^{32}S (95.02 %), ^{33}S (0.75 %), ^{34}S (4.41 %) и ^{36}S (0.02 %), представляют величиной дельта (δ), численно равной относительной разности между изотопным отношением в образце и стандарте. Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ или $\delta^{36}\text{S}$ принято выражать в промилле (‰):

$$\delta^{34}\text{S} = [(\text{ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в образце}) / (\text{ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в стандарте}) - 1] \times 1000;$$

$$\delta^{33}\text{S} = [(\text{ $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в образце}) / (\text{ $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ в стандарте}) - 1] \times 1000;$$

$$\delta^{36}\text{S} = [(\text{ $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в образце}) / (\text{ $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в стандарте}) - 1] \times 1000.$$

Все значения изотопного состава приводят по отношению к международным стандартам, установленным Международным агентством по атомной энергии, Вена (International Atomic Energy Agency, сокр. IAEA). Для серы таким стандартом является Вена-Троилит Каньона Дьябло (Vienna Canyon Diablo Troilite, сокр. VCDT), основанный на троилите (минерал сульфида железа — FeS) из железного метеорита, найденного вблизи Каньона Дьябло в Аризоне, США.

В природе наибольшие значения изотопного фракционирования (т. е. различия в изотопном составе между исходным веществом и конечным продуктом в физико-химических превращениях) наблюдаются в процессах, катализируемых микроорганизмами. В морских условиях значимую роль в разделении изотопов серы играют бактериально-опосредованные реакции, поскольку бактерии предпочитают использовать более легкий изотоп для своего метаболизма [Kaplan, Rittenberg, 1964; Ohmoto, Goldhaber, 1997]. Например, фракционирование изотопов серы может достигать 70 ‰ при восстановлении растворенной сульфатной серы (SO_4^{2-}) до сульфидной формы (H_2S) сульфатредуцирующими бактериями [Sim et al., 2011]. Биологически произведененный H_2S является источником серы для формирования в морских осадках минерала пирита (дисульфид железа FeS_2) по механизму трансформации H_2S в FeS_2 в химических реакциях с реакционно-способным железом [Berner, 1970; Rickard, 1997; Rickard, Luther III., 1997]. Соотношение изотопов серы ^{32}S и ^{34}S в таком пирите близко к биогенному H_2S , что позволяет судить об участии микробиальных процессов при его формировании. Поэтому исследования вариаций в изотопном составе серы пиритов были применены для понимания биогеохимического круговорота серы как в современных, так и в древних условиях [Kaplan et al., 1963; Canfield, 2001; Fike et al., 2015; Jørgensen et al., 2019; Liu et al., 2022].

Основываясь на изотопных данных по сере в породах архейского возраста были высказаны положения о существовании уже на раннем этапе истории Земли весьма разнообразных путей микробного метаболизма серы — бактериальная сульфатредукция [Shen et al., 2001, 2009; Ueno et al., 2008; Wacey et al., 2010; Baumgartner et al., 2020], бактериальное диспропорционирование элементарной серы [Philipot et al., 2007; Wacey et al., 2010, 2011a; Vysotskiy et al., 2022], окисление сульфидной серы [Wacey et al., 2011b]. Следует особо отметить, что применение изотопных отношений серы ^{32}S и ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}$) в качестве инструмента для идентификации следов микробиальной активности в архейских породах восходит к 70-м годам прошлого века [Schidlowski, 1979].

Новые факты и возможности использования изотопных отношений серы для реконструкций физико-химических условий на ранней Земле были обнаружены после того, как стали изучать вариации не только наиболее распространенного изотопа серы ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}$) в земных породах, но и малораспространенных изотопов ^{33}S и ^{36}S ($\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$). В начале 2000-х годов Д. Фаркуа с коллегами [Farquhar et al., 2000] опубликовали исключительно важные для биогеохимии результаты мультиизотопных (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) измерений серы для осадочных сульфидов и сульфатов из различных докембрийских пород. Они обнаружили, что в породах возрастом > 2.4 млрд лет соотношения между изотопами серы не могут быть описаны в рамках базового закона масс-зависимого фракционирования (зависимость фракционирования изотопов от их массы), тогда как в породах возрастом < 2.4 млрд лет наблюдаемые изотопные соотношения подчиняются этому закону. При масс-зависимых процессах отношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ примерно в 2 раза больше, чем $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, и в 2 раза меньше, чем $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ [Young et al., 2002; Johnston, 2011], так что для них выполняются следующие зависимости: $\delta^{33}\text{S} = 0.515 \times \delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S} = 1.90 \times \delta^{34}\text{S}$. Отклонения от масс- зависимых соотношений описывают в терминах дельта (Δ), численно равной для $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0.515 \times \delta^{34}\text{S}$ и для $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1.90 \times \delta^{34}\text{S}$, а для более точного расчета используют выражения:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \left[\left(1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} \right)^{0.515} - 1 \right],$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 \left[\left(1 + \frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} \right)^{1.91} - 1 \right].$$

Если $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ численно равны 0 ‰, то это отражает масс-зависимое фракционирование, если $\Delta^{33}\text{S}$ или $\Delta^{36}\text{S} \neq 0$ ‰, то такие процессы называют масс-независимыми.

С хорошо установленным фактом — наличие масс-независимого фракционирования изотопов серы, зафиксированным в породах возрастом > 2.4 млрд лет, — нужно особенно считаться при построении реконструкций физико-химических условий существования жизни на ранней Земле. Изотопные аномалии серы (т. е. не нулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) были выявлены в древних комплексах во многих местах [Ono, 2017], в том числе и в России [Высоцкий и др., 2019а, 2019б]. Самые ранние проявления изотопной аномалии серы зафиксированы в породах зеленокаменного пояса провинции Квебек (Канада) возрастом 3.80—4.38 млрд лет, магнитуда $\Delta^{33}\text{S} \approx 2.2$ ‰ [Thomassot et al., 2015]. Наибольшее на сегодняшний день значение изотопной аномалии серы $\Delta^{33}\text{S} = 14.4$ ‰ было обнаружено в осадочных породах возрастом ~2.5 млрд лет в пределах кратона Пилбара, Западная Австралия [Williford et al., 2016].

В настоящее время предоставлены доказательные объяснения уникальности изотопных отношений серы в породах > 2.4 млрд лет — это фотохимическая модель процессов диссоциации молекул SO_2 в атмосфере, которая происходит под воздействием солнечного ультрафиолетового излучения. При отсутствии кислорода в атмосфере эта реакция приводит к образованию изотопно различных форм серы: восстановленной серы (элементарная сера S_8) и окисленной серы (сульфатная сера H_2SO_4) с положительными и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ соответственно [Farquhar et al., 2002; Ono et al., 2003]. Впоследствии изотопные аномалии серы были захоронены в осадочных породах как результат формирования сульфидных минералов из фотолитических форм серы (S_8 и H_2SO_4), путем их трансформации в абиотических и микробиологических процессах в морской среде. Фотохимическая модель возникновения изотопных аномалий серы была проверена в ходе многочисленных экспериментальных работ [Masterson et al., 2011; Whitehill, Ono, 2012; Ono et al., 2013; Whitehill et al., 2013, 2015; Endo et al., 2016, 2019; Игнатьев и др., 2019; Веливецкая и др., 2020] и, в конечном итоге, получила подтверждение.

Признание фотохимической модели неизбежно приводит к важному выводу, что атмосфера ранней Земли была бескислородной (содержание свободного молекулярного кислорода < 10^{-5} от его уровня в современной атмосфере) [Pavlov, Kasting, 2002]. Следовательно, повышение содержания O_2 в атмосфере явилось причиной исчезновения изотопных аномалий серы в породах возрастом моложе 2.4—2.3 млрд лет.

Таким образом, масс-независимое фракционирование серы, сохранившееся в архейских осадочных породах, интерпретируется как отражение газового состава атмосферы ранней Земли и обеспечивает убедительные доказательства времени возникновения и перехода от обедненной кислородом (восстановительной) атмосферы к атмосфере со свободным кислородом. Это особенно важно в связи с реконструкцией условий существования и эволюции древних бактерий. Изучение особенностей изотопного фракционирования серы ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) в древних породах — это один из подходов для выявления следов жизни и идентификации метаболических процессов в период ранней эволюции Земли.

МАТЕРИАЛ

В центре внимания этого исследования находятся сульфидные проявления в архейских толщах, слагающих Сумозерско-Кенозерский и Костомукшский зеленокаменные пояса — геологические структуры, сложенные древними вулканическими и осадочными породами.

Сумозерско-Кенозерский зеленокаменный пояс возрастом 3.1—2.9 млрд лет представляет собой одну из древнейших хорошо сохранившихся горных пород в юго-восточной части Карельского кратона Фенноскандинавского щита [Слабунов и др., 2006]. В пределах пояса выделяют отдельные структуры, одна из которых — Каменоозерская структура, включающая вулканические и углеродсодержащие осадочные породы возрастом ~ 2.9 млрд лет [Puchtel et al., 1999], отлагавшиеся в подводных условиях. Здесь отмечаются многочисленные проявления сульфидной минерализации. Для изотопных исследований серы в сульфидах были отобраны образцы, представленные в основном пиритом (FeS_2), из вулканогенно-осадочных месторождений Лекса, Золотые Пороги и Вожма, описание которых приводится в работе [Высоцкий и др., 2022].

Костомукшский зеленокаменный пояс расположен в западной части Карельского кратона. Здесь в метаморфизованной песчано-глинистой толще осадков (~ 2.7 млрд лет [Слабунов и др., 2021]) находятся крупные слои полосчатых железистых формаций — это железные руды, отложенные слоями, состоящими из ≥ 15 % железа по весу, которые часто содержат кварц, кремни или карбонатные прослои [James, 1954]. Крупнейшим железорудным месторождением Костомукшского зеленокаменного пояса является Костомукшское месторождение, образцы из которого были отобраны для изучения изотопного состава серы в сульфидах [Высоцкий и др., 2023].

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изотопный анализ серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S). Образцы пирита из исследуемых вулканогенно-осадочных и железорудных месторождений были анализированы в ДВГИ ДВО РАН в лаборатории стабильных изотопов. Изотопный анализ серы был выполнен *in situ*, используя лазерную аблацию (испарение вещества твердой пробы сфокусированным лучом лазера) по методу, подробно описанному в работах [Ignatiev et al., 2018; Velivetskaya et al., 2019]. Соотношение изотопов серы измеряли на изотопном масс-спектрометре MAT-253 (производитель Thermo Fisher Scientific, Германия). Для калибровки результатов анализа использовались три стандарта МАГАТЭ: сульфид серебра IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3. Все результаты измерений приведены относительно международного стандарта VCDT. Аналитическая точность на основе повторных анализов лабораторных стандартов для величин $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$ составляла 0.20, 0.03 и 0.30 ‰ (1 σ) соответственно.

Сканирующая электронная микроскопия использовалась для изучения подробных минералогических и текстурных характеристик сульфидов. Изображения в обратнорассеянных электронах (BSE) и вторичных электронах (SE), а также качественный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) были выполнены на образцах с золотым или углеродным покрытием с использованием двулучевого микроскопа TESCAN LYRA 3 XMN (катод Шоттки), системы и программы для энергодисперсионного (ЭДС) анализа Oxford AZtec Energy EDS.

СЕРА ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ФОРМАЦИЙ КАРЕЛИИ: ИЗОТОПНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА МИКРОБИАЛЬНОЙ ЖИЗНИ И УСЛОВИЙ ЕЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ В МЕЗОАРХЕЕ

Изотопные отношения серы, заархивированные в сульфидах горных пород, являются результатом многих (био)геохимических процессов, которые приводят к изменению изначального изотопного состава нефракционированной мантийной серы (серу мантийного генезиса имеет $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} = 0 \text{ } \text{\textperthousand}$), [Farquhar et al., 2002]. Наши познания (полученные экспериментально) об изотопных эффектах в abiогенных, а также в биологически опосредованных процессах, обсуждавшихся выше, составляют основу для интерпретации изотопных сигналов, наблюдавшихся в архейских породах. Ниже мы обсудим результаты исследований изотопного состава серы, полученные в данной работе для месторождения Золотые Пороги в сочетании с ранее полученными результатами для месторождений Лекса и Вожма.

Изученные образцы пирита из месторождений Золотые Пороги, Лекса и Вожма показывают совершенно разные диапазоны вариаций изотопного состава серы (рис. 1). Для пирита из месторождения Золотые Пороги зафиксирован широкий (~20 ‰) диапазон $\delta^{34}\text{S}$ значений от -16.2 до +3.8 ‰ (см. рис. 1, a). Это служит признаком биогенного происхождения пирита, поскольку столь значительное фракционирование изотопов серы ассоциируется с процессами, катализируемыми микроорганизмами, и поэтому рассматривается в качестве идентификационного признака следов жизни [Canfield, 2001]. Изотопный состав серы пирита на месторождении Золотые Пороги характеризуется преимущественно отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$, что указывает на происхождение серы из сульфатов, очевидно, путем их восстановления бактериями в морской среде. Это дает основание утверждать существование активной деятельности бактерий, конкретно, сульфат редуцирующих бактерий, в то время, когда формировались осадочные сульфиды в породах месторождения Золотые Пороги ~2.9 млрд л. н.

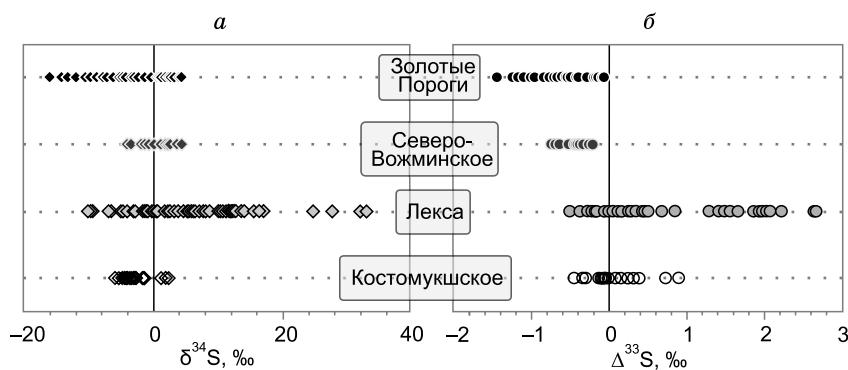


Рис. 1. Изотопные данные для мезоархейских (~2.9 млрд лет) вулканогенно-осадочных месторождений Золотые Пороги, Вожма и Лекса (Карелия), а также для неоархейского (~2.7 млрд лет) железорудного Костомушского месторождения зеленокаменного пояса Карелии.

Рисунок демонстрирует диапазоны изменения изотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}$) и магнитуду изотопных аномалий серы, т. е. отклонение от нулевых значений $\Delta^{33}\text{S}$ в изученных образцах сульфидных минералов. *а*, *б* — пояснения см. в тексте.

Есть также основания полагать, что атмосфера в это время была бескислородной, поскольку в изученных образцах пирита обнаружена изотопная аномалия серы, величина $\Delta^{33}\text{S}$ имеет значимое отклонение от нуля, достигающее $-1.45\ \text{\textperthousand}$ (см. рис. 1, б). Такие изотопные аномалии интерпретируются как отражение их фотохимической природы, связанной с преобразованием серы в химических процессах, происходящих в бескислородной атмосфере под действием ультрафиолета. Следы таких процессов остались в архейских породах и были обнаружены в виде присутствия изотопно-аномальной серы ($\Delta^{33}\text{S} \neq 0\ \text{\textperthousand}$) в изученных образцах пирита. Целесообразно обратить внимание — область измеренных значений $\Delta^{33}\text{S}$ лежит в пределах от -0.1 до $-1.5\ \text{\textperthousand}$ (см. рис. 1, б). Отрицательная характеристика изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ в осадочном пирите объясняется тем, что сера пиритов имеет источником в основном атмосферный сульфат фотохимического происхождения, который, как было упомянуто выше, обладает отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$. Надо отметить, что при вовлечении такого сульфата в реакции, сопровождающиеся обычным фракционированием изотопов серы ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S (например, сульфатредукция), образуются продукты реакции, изотопный состав которых ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}$) сохраняет масс-независимые пропорции $\delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{36}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$, т. е. «наследует» изотопную аномалию серы.

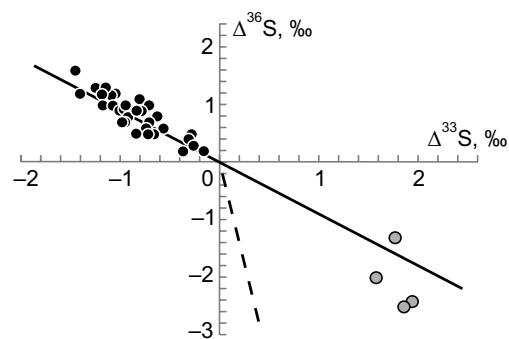
В нашем случае мы утверждаем, что изученные сульфиды наследовали изотопную аномалию серы от фотолитических сульфатов путем их восстановления в реакциях, катализируемых сульфатредуцирующими бактериями. Потенциально можно разбрехать против утверждения о наследовании, поскольку ненулевые значения $\Delta^{33}\text{S}$ могут возникать при бактериальной сульфатредукции как результат кинетического фракционирования изотопов серы в масс-зависимых процессах и поэтому есть вероятность, что происхождение обнаруженных изотопных аномалий серы в сульфидах связано не с фотохимическими процессами в атмосфере, а с процессами бактериальной сульфатредукции. Разрешение этого вопроса требует привлечения результатов для величин $\Delta^{36}\text{S}$ и выявления взаимосвязи между $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$. Отношение $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ служит отличительным признаком процессов, порождающих изотопные эффекты $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$: корреляционная зависимость величин $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, образовавшихся в процессах бактериальной сульфатредукции, имеет вид $\Delta^{36}\text{S} = -6.85 \Delta^{33}\text{S}$ [Ono et al., 2006], а образовавшихся в атмосферных фотохимических реакциях имеет вид $\Delta^{36}\text{S} = -0.9$ или $-1.5\ \Delta^{33}\text{S}$ [Ono, 2017]. Тот факт, что изотопные аномалии серы $\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$, выявленные в изученных образцах пирита из месторождений Золотые Пороги и Лекса, формируют тренд с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, равным -0.9 (рис. 2), служит доказательством их фотохимической природы и является аргументом в пользу того, что исследуемые сульфиды заархивировали изотопную метку, полученную в результате масс-независимого фракционирования изотопов серы в фотохимических процессах, протекающих в бескислородной атмосфере.

Таким образом, расшифровка изотопных отношений серы, заархивированных в породах месторождения Золотые Пороги, дала представление о микроорганизмах, участвовавших в его формировании, и об отсутствии свободного молекулярного кислорода в составе атмосферы на тот период времени.

Следующее месторождение, рассматриваемое в данной работе, — это месторождение Лекса, изотопные характеристики которого также доказывают активную бактериальную деятельность во время его формирования. Этот вывод следует из того, что сера на месторождении Лекса обнаруживает еще больший диапазон вариаций изотопного состава, чем на Золотых Порогах. Для величин $\delta^{34}\text{S}$ общий диапазон составил $42.6\ \text{\textperthousand}$: от -9.8 до $+32.8\ \text{\textperthousand}$ (см. рис. 1, а). Замечательной особенностью месторождения Лекса являются необычайно высокие для архейских пород положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ в пирите. Если фракционирование изотопов серы, связанное с механизмом бактериальной сульфатредукции, хорошо объясняет отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ в пирите, то этот механизм никак не может объяснить столь высокие (достигающие $+32.8\ \text{\textperthousand}$) значения $\delta^{34}\text{S}$ даже при условии образования пирита в закрытой относительно сульфата системе (см. описание модели релеевского исчерпания в дополнительных материалах https://sibran.ru/journals/Supl_Velivetskaya.pdf). Очевидно, что существовали другие бактериально опосредованные процессы, повышающие содержание ^{34}S в сульфате и в образовавшемся из него пирите. К повышению содержания ^{34}S в сульфате могут вести процессы микробиального диспропорци-

Рис. 2. Изотопные аномалии серы $\Delta^{36}\text{S}$ относительно $\Delta^{33}\text{S}$, выявленные в изученных образцах пирита из месторождений Золотые Пороги (черные кружки) и Лекса (серые кружки).

Сплошная линия — линейная аппроксимация данных с наклоном $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$, равным -0.9 , что отражает фотохимическую природу происхождения изотопных аномалий. Для сравнения показан тренд (штриховая линия), отвечающий изотопным эффектам ($\Delta^{36}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$), возникающим при кинетическом фракционировании изотопов серы в бактериально опосредованных процессах, наклон линии $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} = -6.85$ [Ono et al., 2006].



онирования элементарной серы в морской среде, при которых образуется сульфат, обогащенный $\delta^{34}\text{S}$ изотопом серы более чем на 30 ‰ относительно исходной серы [Canfield et al., 1998; Böttcher et al., 2001, 2005; Johnston et al., 2005]. Следствием этих процессов явилось образование изотопно тяжелого пирита (см. доп. материалы, рис. 2, a, 3, a).

В целом изотопные характеристики ($\delta^{34}\text{S}$) пиритной серы месторождения Лекса свидетельствуют о наличии активной бактериальной деятельности ~2.9 млрд л. н., при этом есть основания утверждать, что принципиально разные пути микробного метаболизма серы — бактериальная сульфатредукция и бактериальное диспропорционирование элементарной серы — функционировали уже в то время.

Особо следует остановиться на выявлении масс-независимого фракционирования серы в изученных образцах пирита. Наличие изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$, как уже упомянуто ранее, отражает фотолитический источник серы в процессах минералообразования. Судя по наличию изотопных аномалий серы $\Delta^{33}\text{S}$, имеющих как отрицательные, так и положительные значения (см. рис. 1, б), в минералообразовании участвовали как атмосферный сульфат, так и атмосферная элементарная сера — конечные продукты фотохимических реакций в атмосфере. Отсюда следует, что атмосфера должна была быть бескислородной, по крайней мере, на тот период, когда шло формирование сульфидных руд, поскольку генерируемые в фотохимических реакциях изотопные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ могли сохраняться и транспортироваться только в условиях отсутствия молекулярного кислорода в атмосфере Земли. О том, что обнаруженные изотопные аномалии $\Delta^{33}\text{S}$ — это и есть отпечаток архейской атмосферы, убедительно свидетельствует характер взаимосвязи между величинами $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$, который отвечает отрицательной линейной зависимости с коэффициентом -0.9 (см. рис. 2).

Обсудим теперь результаты изучения образцов из Вожминского месторождения на предмет обнаружения в них биомаркеров бактериальной деятельности, т. е. изотопных отношений $\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S}$, а также маркеров атмосферной фотохимии — изотопных аномалий $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$. В отличие от двух предыдущих месторождений (Золотые Пороги и Лекса) сульфиды Вожминского месторождения характеризуются менее широким диапазоном вариаций величин $\delta^{34}\text{S}$ от -4.1 до +4.2 ‰ (см. рис. 1, а) и отрицательными значениями $\Delta^{33}\text{S}$ между -0.7 и -0.2 ‰ (см. рис. 1, б). Наличие значимых отклонений $\Delta^{33}\text{S}$ от нулевых значений опять же указывает на то, что пиритная сера в этих образцах содержит изотопную аномалию, генезис которой ассоциируется с фотохимическими процессами в бескислородной атмосфере, а отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ указывают на происхождение серы из фотолитических сульфатов путем их восстановления, предположительно бактериями. Против восстановления сульфатов бактериями можно выдвинуть возражение, что диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в изученных образцах сульфидов недостаточно велик для бактериальных процессов. Однако при обсуждении таких процессов нужно 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 сульфата и органического субстрата [Leavitt et al., 2013]. Поэтому относительно узкий диапазон $\delta^{34}\text{S}$ хотя и не доказывает активную деятельность бактерий, но еще не исключает их участие в процессах, приводящих к минералообразованию на данном месторождении.

В целом приведенные в этом разделе изотопные данные для сульфидов из вулканогенно-осадочных месторождений Карелии представляют убедительные доказательства существования бактериальной активности в архейском океане и вовлечении серы в биогенный круговорот. Масс-независимый характер распределения изотопов серы в изученных образцах убеждает в том, что атмосфера была бескислородной. Следовательно, у Земли отсутствовала защитная от ультрафиолета оболочка — озоносфера, что должно предопределять условия выживания и развития древних бактериальных сообществ.

СЕРА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАРЕЛИИ: ИЗОТОПНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА МИКРОБИАЛЬНОЙ ЖИЗНИ И УСЛОВИЙ ЕЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ В НЕОАРХЕЕ

Изотопные отношения серы, измеренные для сульфидов железа (FeS_2 , Fe_7S_8) из железистых кварцитов (~2.7 млрд лет) Костомушского месторождения, характеризуются довольно изменчивыми значениями $\delta^{34}\text{S}$ между -6.0 и +1.7 ‰, а также $\Delta^{33}\text{S}$ между -0.5 и +0.9 ‰ (см. рис. 1).

Наличие масс-независимо фракционированных изотопов серы ($\Delta^{33}\text{S} \neq 0 \text{ ‰}$) дает основание полагать, что сера в сульфидных минералах фотохимического генезиса, т. е. имеет своим источником соединения серы SO_4 и S_8 , возникающие в атмосферных фотохимических процессах. Это означает отсутствие свободного молекулярного кислорода в земной атмосфере, поскольку как формирование атмосферной серы с изотопными аномалиями, так и ее транспортировка из атмосферы в окружающую среду на поверхность Земли возможны только в бескислородной среде, что является безупречно доказанным экспериментальным фактом. Таким образом, масс-независимое фракционирование серы, сохранившееся в сульфидах железистых кварцитов Костомушского месторождения, отражает химический состав атмосферы во время его образования.

Участие атмосферной серы в биологическом круговороте при формировании железистых кварцитов Костомушского месторождения зафиксировано в изотопных отношениях серы сульфидов. Свидетельством тому является обнаружение в образцах пирита положительных значений $\Delta^{33}\text{S}$, но отрицательных значений $\delta^{34}\text{S}$, что может ассоциировать с фракционированием изотопов в бактериально-опосредованных процессах диспропорционирования атмосферной элементарной серы (S_8). Бактериальное диспропорционирование S_8 приводило к образованию H_2S , который сохранял положительный сигнал $\Delta^{33}\text{S}$, близкий к S_8 , но вело к повышению доли легкого изотопа серы в H_2S по сравнению с S_8 [Farquhar et al., 2013]. Поэтому при дальнейшей трансформации H_2S в пирит (см. доп. материалы, рис. 2, a, 3, a), последний может иметь отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ и положительные $\Delta^{33}\text{S}$, что мы и наблюдаем в изученных образцах пирита.

Еще одним доводом в пользу биогенного происхождения сульфидных минералов в железистых кварцитах могут служить находки сульфидов, характеризующихся отрицательными значениями как для $\Delta^{33}\text{S}$, так и для $\delta^{34}\text{S}$. По тем же соображениям, рассмотренным в предыдущем разделе для месторождения Золотые Пороги, процесс бактериального восстановления растворенных сульфатов может быть ответственным за наблюдаемый характер фракционирования изотопов серы. То есть, отрицательные значения $\Delta^{33}\text{S}$ указывают на генетическую связь серы сульфидов с сульфатами, образовавшимися в атмосферных фотохимических процессах, а отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов указывают на участие сульфатредуцирующих бактерий в преобразовании серы.

Подытоживая результаты исследования изотопных отношений серы в изученных образцах сульфидов, мы приходим к выводам, что железистые кварциты неоархейского Костомушского месторождения предоставляют изотопные доказательства существования бактериальной деятельности и что источник серы был преимущественно атмосферным по происхождению, и, следовательно, в атмосфере Земли не должно было быть свободного кислорода. К аналогичным выводам приводят недавние исследования неоархейских (~2.7 млрд лет) полосчатых железистых формаций зеленокаменного пояса (Квебек, Канада), о результатах которых сообщено в публикации [Diekrup et al., 2018]. На основании анализа изотопных отношений серы в сульфидах эти авторы пришли к заключению о биогенном происхождении сульфидов, найденных в железистых кварцитах, и о вовлечении в биогенный круговорот серы, полученной фотохимически в бескислородных атмосферных условиях.

К ВОПРОСУ О КИСЛОРОДЕ В АРХЕЙСКОЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

При помощи изотопного метода, примененного в данной работе для исследования сульфидных проявлений в вулканогенно-осадочных и железорудных месторождениях Карелии, были получены существенные данные о распределении изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S), которые явились маркерами существования сульфатредуцирующих и диспропорционирующих элементарную серу бактерий в мезоархее, а также отсутствия свободного кислорода в атмосфере Земли ~2.7—2.9 млрд л. н.

Вопрос о том, отличался ли состав архейской атмосферы от современной, а именно, содержался ли в ее составе свободный молекулярный кислород или нет, до сих пор является предметом споров, из которых здесь можно выделить наиболее веские аргументы «за» и «против».

Геологическими индикаторами окислительно-восстановительной эволюции поверхности Земли служат полосчатые железистые формации, которые откладывались на протяжении почти всей истории Земли. Самые древние (~3.8 млрд лет) железистые образования обнаружены в зеленокаменных поясах Исуа (юго-запад Гренландии) и Нуввуагиттук (северо-восток Канады). Примерно 95 % оцененных запасов мировой железной руды отложилось от ~3.2 до 1.8 млрд л. н., при этом отмечаются два пика железистых формирований в интервалах ~2.8—2.4 и ~1.9—1.8 млрд лет [Havig et al., 2017]. Следующий заметный пик железистых формаций проявился лишь спустя ~1.1 млрд лет. Эти железистые образования известны в Бразилии, Северной Америке, Намибии, Южной Австралии, Казахстане, Киргизстане, Монголии и Сибири [Bekker et al., 2010; и др.]. Обращает на себя внимание тот факт, что минеральный состав архейских и фанерозойских железистых формаций не имеет принципиальных различий [Розен и др., 2006]. Этот факт был интерпретирован как свидетельство однотипности физико-химических условий на Земле во время образования как архейских, так и фанерозойских железистых отложений, что означает наличие кислорода в архейской атмосфере Земли, поскольку в протерозойской атмосфере кислород, несомненно, присутствовал [Розанов, 2017; Рагульская, 2017; Бактериальная палеонтология, 2021; Астафьев, 2021].

Доказательность этого довода в пользу окисгенированности архейской атмосферы несколько ослабляется тем, что железистые отложения могут формироваться в условиях морской среды вне зависимости от состояния окисления в атмосфере [Bekker et al., 2010]. А. Беккер с коллегами [2010], проанализировав в совокупности объемную геолого-минералогическую и геохронологическую информацию, привели доводы в пользу того, что эндогенные факторы, включающие взаимосвязанные тектонические процессы, подъем мантийных плутонов, вулканизм и гидротермальную активность, в значительной сте-

пени контролировали локализацию и создание условий, необходимых для образования отложений железа. Один из таких доводов заключается в том, что между проявлениями тектономагматических событий и формированием железистых отложений прослеживаются тесные пространственно-временные взаимосвязи на шкале геологического времени. Другой довод, основанный на исследовании микроэлементов и редкоземельных элементов, убеждает в том, что железистые отложения генетически связаны с периодами интенсивного подводного магматизма и вулканизма. Показано, что достаточно мощные гидротермальные процессы в глубинах океана определяют окислительно-восстановительное состояние морской среды независимо от состояния окисления в атмосфере, т. е. формирование железистых отложений не лимитируется наличием или отсутствием кислорода в сосуществующей с ними атмосфере. Поэтому довод, выдвинутый сторонниками окисленной атмосферы в архее, основанный на существовании как архейских, так и фанерозойских железистых отложений, нельзя считать достаточно убедительным, поскольку наличие кислорода в атмосфере не является необходимым условием и фактором, контролирующим формирование железистых отложений.

Нельзя также признать безоговорочно убедительными другие доводы, связанные с обнаружением биоморфных микроструктур в осадочных породах архейского возраста, чтобы уверенно отвергнуть представление о бескислородной атмосфере на протяжении первых двух миллиардов лет геологической истории Земли. Дело в том, что интерпретация микроструктур биогенного или abiогенного происхождения оставляет за собой некую долю неопределенности. По структурно-морфологическим признакам микроструктуры, сохранившиеся в архейских породах, действительно могут отвечать биогенной природе, но потенциально остается возможность приписать их к abiогенным процессам и небезосновательно. В журнале «*Geology*» недавно вышла статья [Nims et al., 2021], где продемонстрированы синтезированные abiогенным путем микроструктуры, морфологически идентичные тем, что были найдены в архейских или протерозойских породах. Авторы этой работы акцентируют внимание на том, что форма и размер микроструктур не всегда позволяют однозначно прояснить их природу, необходимо привлекать дополнительные методы исследования, чтобы получить независимые подтверждения биологического происхождения. В том же журнале появилась работа [Hickman-Lewis et al., 2023], в которой благодаря применению методов оптической и электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и лазерной абляцией, а также томографии на синхротронном излучении удалось установить биологическое происхождение микроструктур в древних (3.48 млрд лет) строматолитах формации Дрессер, Западная Австралия. Ясно, что на установление только лишь биогенности таких древних (архейских) следов жизни ложится большое бремя доказательств, но еще более сложно получить достоверный ответ на вопрос: когда древние микроорганизмы, напоминающие одноклеточных цианобактерий, приобрели способность к окисленному фотосинтезу, побочным результатом которого стало поступление кислорода в окружающую среду. Молекулярно-биологические методы, предполагающие анализ ДНК, могли бы дать достоверные сведения об особенностях метаболизма и фотосинтеза (аноксигенный или оксигенный), но, очевидно, не в случае архейских ископаемых микроорганизмов, так как кроме формы и размеров от них ничего не осталось. Поэтому качественная и количественная оценка эволюции кислорода в архейской атмосфере только лишь из факта наличия бактериальной жизни — весьма затруднительна и порождает множество сложных вопросов. Безусловно, к моменту времени ~2 млрд лет свободный кислород должен был присутствовать в атмосфере в значительных количествах, так как этим временем датируются бесспорные эукариотические организмы, требующие достаточно высокого уровня кислорода (~1—7 % от современного уровня) для митоза и возможности диффузии кислорода через мембранны. Здесь, однако, нет никаких разногласий с геохимическими и изотопными индикаторами, указывающими на окислительно-восстановительные условия древней атмосферы.

В контексте вопроса об эволюции атмосферного кислорода биомаркеры, такие как соотношения стабильных изотопов серы, дают наиболее обоснованные аргументы в пользу отсутствия (10^{-5} PAL) O_2 в атмосфере и его появление (> 1 %) на рубеже архея и протерозоя. Уровень теоретических и экспериментально подтвержденных знаний о фракционировании изотопов серы в фотохимических и биологических процессах позволяет принять изотопные соотношения серы, заархивированные в древних породах, в качестве доказательств существования бактериальной активности, а также восстановительной атмосферы на протяжении первой половины геологически документированной истории Земли. Отсутствие O_2 , а значит и озоновой защиты от солнечного ультрафиолетового излучения должны были влиять на развитие земной биосферы, на развитие адаптивных функций к сильному ультрафиолетовому излучению [Рагульская, 2017].

Нельзя исключать, что в будущем возможно обнаружение и экспериментальное подтверждение новых процессов, объясняющих возникновение изотопных аномалий серы в архейских породах, но на сегодняшний день имеющиеся экспериментальные факты позволяют признать атмосферные фотохимические процессы ответственными за возникновение изотопных аномалий серы, откуда неизбежно следует вывод об отсутствии свободного кислорода в древней атмосфере Земли вплоть до ~2.4 млрд лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопные характеристики серы ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) сульфидов отчетливо указывают на источники и процессы круговорота серы при формировании вулканогенно-осадочных и железорудных формаций Карелии архейского возраста.

Выявленные вариации изотопных отношений $\delta^{34}\text{S}$ предоставляют аргументы в пользу биогенного происхождения сульфидных минералов в изученных в данной работе вулканогенно-осадочных месторождениях Лекса, Золотые Пороги и Вожминское, а также в железистых кварцитах месторождения Костомушкское. По изотопным данным $\delta^{34}\text{S}$ и $\Delta^{33}\text{S}$ идентифицированы, по крайней мере, два различных механизма трансформации серы в процессах, катализируемых микроорганизмами, — это бактериальная сульфатредукция и диспропорционирование элементарной серы. Таким образом, различные пути микробиального метаболизма серы могли существовать уже очень рано в истории Земли, а именно, в мезоархее.

Обнаружение масс-независимо фракционированной серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S} \neq 0\text{‰}$) в сульфидах указывает на доминирующее влияние атмосферных фотохимических процессов в глобальном круговороте серы во время формирования месторождений Карелии ~ 2.9 — 2.7 млрд лет. Выявление как положительных, так и отрицательных значений $\Delta^{33}\text{S}$ в сульфидах служит признаком вовлечения в биогенный круговорот серы, полученной фотохимически в бескислородных атмосферных условиях. Масс-независимый характер распределения изотопов серы в изученных образцах убеждает в том, что атмосфера была бескислородной. Следовательно, у Земли отсутствовала защитная от ультрафиолета оболочка — озоносфера, что должно предопределять условия выживания и развития древних бактериальных сообществ.

В целом результаты изучения изотопных характеристик серы в породах вулканогенно-осадочных и железорудных месторождений подтверждают выводы о существовании бактериальной активности в архейском океане, сделанные на основе бактериально-палеонтологических исследований архейских микрофоссилий Фенноскандинавского щита [Астафьева, 2021], но оспаривают следующее утверждение «отвергается гипотеза о бескислородной атмосфере Земли в первые 2 млрд лет ее геологически документированной истории» [Розанов, 2017, с. 223].

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

Дополнительные материалы: https://sibran.ru/journals/Supl_Velivetskaya.pdf.

ЛИТЕРАТУРА

- Астафьева М.М.** Ископаемые микроорганизмы архея // Палеонтологический журнал, 2019, № 3, с. 15—26.
- Астафьева М.М.** Железистые кварциты (джеспилиты) — взгляд палеонтолога // Палеонтологический журнал, 2021, № 3, с. 104—116.
- Бактериальная палеонтология** / Ред. А.Ю. Розанов. М., Изд-во РАН, 2021, 124 с.
- Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Яковенко В.В.** Масс-независимое фракционирование изотопов серы в фотохимических процессах SO_2 под воздействием УФ излучения различных длин волн // Геохимия, 2020, т. 65, с. 1080—1091.
- Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И., Веливецкая Т.А., Асеева А.В., Левицкий И.В., Мехонюшин А.С.** Источник серы сульфидной минерализации в архейских толщах Шарыжалгайского выступа фундамента Сибирского кратона по мультиизотопным данным // Геология и геофизика, 2019а, т. 60 (8), с. 1091—1107.
- Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Кулешевич Л.В., Игнатьев А.В., Слабунов А.И., Веливецкая Т.А.** Мультиизотопный состав серы сульфидов и микрофоссилии мезоархейского колчеданного рудообразования Лекса Карельского кратона: новые данные о роли abiогенных и biогенных факторов при формировании древнейших руд // ДАН, 2019б, т. 485, № 5, с. 65—69.
- Высоцкий С.В., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Кулешевич Л.В., Слабунов А.И.** Мультиизотопный состав серы мезоархейских колчеданных месторождений Карельского кратона: значимость для определения источников серы, биогеохимических процессов и генезиса месторождений // Геология и геофизика, 2022, т. 63 (11), с. 1544—1565.
- Высоцкий С.В., Ханчук А.И., Веливецкая Т.А., Игнатьев А.В., Асеева А.В., Нестерова Н.С.** Источники изотопов серы в сульфидах неоархейских железорудных месторождений Костомушского зеленокаменного пояса Карелии (Россия) // ДАН, 2023, т. 510, № 2, с. 20—26.
- Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Яковенко В.В.** Эффект масс-независимого фракционирования изотопов серы ($\Delta^{33}\text{S}$ и $\Delta^{36}\text{S}$) при фотолизе SO_2 в экспериментах с широкополосным источником света // Геохимия, 2019, т. 64, № 7, с. 689—699.
- Рагульская М.В.** Раннее Солнце, физические условия на Земле и биосфера // Жизнь и вселенная / Под ред. В.Н. Обридко, М.В. Рагульской. М., Издательство ВВМ, 2017, с. 195—212.

Розанов А.Ю. История Земли — история жизни // Жизнь и вселенная / Под ред. В.Н. Обридко, М.В. Рагульской. М., Издательство ВВМ, 2017, с. 223—230.

Розен О.М., Аббясов А.А., Аксаментова Н.В., Бреданова Н.В., Злобин В.Л., Мигдисов А.А., Чехович П.А., Ярошевский А.А. Седиментация в раннем докембрии: типы осадков, метаморфизованные осадочные бассейны, эволюция терригенных отложений. М., Научный мир, 2006, 398 с.

Слабунов А.И., Лобач-Жученко С.Б., Бибикова Е.В., Балаганский В.В., Соръонен-Вард П., Володичев О.И., Щипанский А.А., Светов С.А., Чекулаев В.П., Арестова Н.А., Степанов В.С. Архей Балтийского щита: геология, геохронология, геодинамические обстановки // Геотектоника, 2006, № 6, с. 3—32.

Слабунов А.И., Нестерова Н.С., Егоров А.В., Кулешевича Л.В., Кевлич В.И. Геохимия, геохронология цирконов и возраст архейской железорудной толщи Костомукшского зеленокаменного пояса Карельского кратона Фенноскандинавского щита // Геохимия, 2021, т. 66, с. 291—307.

Baumgartner R.J., Caruso S., Fiorentini M.L., Van Kranendonk M.J., Martin L., Jeon H., Pagès A., Wacey D. Sulfidization of 3.48 billion-year-old stromatolites of the Dresser Formation, Pilbara Craton: Constraints from in-situ sulfur isotope analysis of pyrite // Chem. Geol., 2020, v. 538, p. 119488.

Bekker A., Slack J.F., Planavsky N., Krapež B., Hofmann A., Konhauser K.O., Rouxel O.J. Iron formation: the sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes // Econ. Geol., 2010, v. 105 (3), p. 467—508.

Berner R.A. Sedimentary pyrite formation // Am. J. Sci., 1970, v. 268 (1), p. 1—23.

Böttcher M.E., Thamdrup B., Vennemann T.W. Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur // Geochim. Cosmochim. Acta, 2001, v. 65, p. 1601—1609.

Böttcher M.E., Thamdrup B., Gehre M., Theune A. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation during sulfur disproportionation by *Desulfobulbus propionicus* // Geomicrobiol. J., 2005, v. 22, p. 219—226.

Canfield D.E. Biogeochemistry of sulfur isotopes // Rev. Mineral. Geochem., 2001, v. 43 (1), p. 607—636.

Canfield D.E., Thamdrup B., Fleischer S. Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria // Limnol. Oceanogr., 1998, v. 43 (2), p. 253—264.

Diekrup D., Hannington M.D., Strauss H., Ginley S.J. Decoupling of Neoarchean sulfur sources recorded in Algoma-type banded iron formation // Earth Planet. Sci. Lett., 2018, v. 489, p. 1—7.

Endo Y., Ueno Y., Aoyama S., Danielache S.O. Sulfur isotope fractionation by broadband UV radiation to optically thin SO_2 under reducing atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett., 2016, v. 453, p. 9—22.

Endo Y., Danielache S.O., Ueno Y. Total pressure dependence of sulfur mass-independent fractionation by SO_2 photolysis // Geophys. Res. Lett., 2019, v. 46, p. 483—491.

Farquhar J., Bao H., Thiemens M. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle // Science, 2000, v. 289, p. 756—758.

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.

Farquhar J., Cliff J., Zerkle A.L., Kamysny A., Poulton S.W., Claire M., Adams D., Harms B. Pathways for Neoarchean pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes // PNAS, 2013, v. 110, p. 17638—17643.

Fike D.A., Bradley A.S., Rose C.V. Rethinking the ancient sulfur cycle // Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 2015, v. 43, p. 593—622.

Havig J.R., Hamilton T.L., Bachan A., Kump L.R. Sulfur and carbon isotopic evidence for metabolic pathway evolution and a four-stepped Earth system progression across the Archean and Paleoproterozoic // Earth Sci. Rev., 2017, v. 174, p. 1—21.

Hickman-Lewis K., Cavalazzi B., Giannoukos K., D'Amico L., Vrbaski S., Saccomano G., Dreossi D., Tromba G., Foucher F., Brownscombe W., Smith C.L., Westall F. Advanced two- and three-dimensional insights into Earth's oldest stromatolites (ca. 3.5 Ga): Prospects for the search for life on Mars // Geology, 2023, v. 51, p. 33—38.

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V., Vysotskiy S., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // Chem. Geol., 2018, v. 493, p. 316—326.

James H.L. Sedimentary facies of iron-formation // Econ. Geol., 1954, v. 49, p. 235—293.

Johnston D.T. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle // Earth Sci. Rev., 2011, v. 106, p. 161—183.

Johnston D.T., Farquhar J., Wing B.A., Kaufman A.J., Canfield D.E., Habicht K.S. Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: A case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators // Am. J. Sci., 2005, v. 305, p. 645—660.

Jørgensen B.B., Findlay A.J., Pellerin A. The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments // *Front. Microbiol.*, 2019, v. 10, article 849.

Kaplan I.R., Rittenberg S.C. Microbiological fractionation of sulphur isotopes // *Microbiology*, 1964, v. 34, p. 195—212.

Kaplan I.R., Emery K.O., Rittenberg S.C. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, v. 27, p. 297—331.

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.

Liu J., Pellerin A., Wang J., Rickard D., Antler G., Zhao J., Wang Z., Jørgensen B.B., Ono S. Multiple sulfur isotopes discriminate organoclastic and methane-based sulfate reduction by sub-seafloor pyrite formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2022, v. 316, p. 309—330.

Masterson A.L., Farquhar J., Wing B.A. Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: Pressure and third body effects // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 306, p. 253—260.

Nims C., Lafond J., Alleon J., Templeton A.S., Cosmidis J. Organic biomorphs may be better preserved than microorganisms in early Earth sediments // *Geology*, 2021, v. 49, p. 629—634.

Ohmoto H., Goldhaber M. Sulfur and carbon isotopes // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* / Ed. H.L. Barnes. New York, Wiley, 1997, p. 517—611.

Ohmoto H., Watanabe Y., Ikemi H., Poylson S.R., Taylor B.E. Sulphur isotope evidence for an oxic Archaean atmosphere // *Nature*, 2006, v. 442, p. 908—911.

Ono S. Photochemistry of sulfur dioxide and the origin of mass-independent isotope fractionation in Earth's atmosphere // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2017, v. 45, p. 301—329.

Ono S., Eigenbrode J.L., Pavlov A.A., Kharecha P., Rumble D. III, Kasting J.F., Freeman K.H. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 213 (1—2), p. 15—30.

Ono S., Wing B., Johnston D., Farquhar J., Rumble D. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70 (9), p. 2238—2252.

Ono S., Whitehill A.R., Lyons J.R. Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis // *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2013, v. 118, p. 2444—2454.

Pavlov A.A., Kasting J.F. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere // *Astrobiology*, 2002, v. 2, p. 27—41.

Philippot P., Van Zuilen M., Lepot K., Thomazo C., Farquhar J., Van Kranendonk M.J. Early Archean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate // *Science*, 2007, v. 317, p. 1534—1537.

Puchtel I.S., Hofmann A.W., Amelin Yu.V., Garbe-Schönberg C., Samsonov A., Shchipansky A. Combined mantle plume-island arc model for the formation of the 2.9 Ga Sumozero-Kenozero greenstone belt, SE Baltic Shield: Isotope and trace element constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, v. 63, p. 3579—3595.

Rickard D.T. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 °C: The rate equation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 115—134.

Rickard D.T., Luther G.W. III. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 °C: The mechanism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 135—147.

Schidlowski M. Antiquity and evolutionary status of bacterial sulfate reduction: sulfur isotope evidence // *Origins Life*, 1979, v. 9 (4), p. 299—311.

Shen Y., Buick R., Canfield D.E. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era // *Nature*, 2001, v. 410, p. 77—81.

Shen Y., Farquhar J., Masterson A., Kaufman A.J., Buick R. Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 279, p. 383—391.

Sim M.S., Bosak T., Ono S. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation // *Science*, 2011, v. 333, p. 74—77.

Thomassot E., O'Neil J., Francis D., Cartigny P., Wing B.A. Atmospheric record in the Hadean Eon from multiple sulfur isotope measurements in Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Quebec) // *PNAS*, 2015, v. 112, p. 707—712.

Ueno Y., Ono S., Rumble D., Maruyama S. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 5675—5691.

Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ($\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) in sulfides with high precision // *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2019, v. 33, p. 1722—1729.

Vysotskiy S.V., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Slabunov A.I., Aseeva A.V. Multiple sulfur isotope evidence for bacterial sulfate reduction and sulfate disproportionation operated in Mesoarchaeal rocks of the Karelian Craton // *Minerals*, 2022, v. 12, p. 1143.

Wacey D., McLoughlin N., Whitehouse M.J., Kilburn M.R. Two coexisting sulfur metabolisms in a ca. 3400 Ma sandstone // *Geology*, 2010, v. 38, p. 1115—1118.

Wacey D., Kilburn M.R., Saunders M., Cliff J., Brasier M.D. Microfossils of sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia // *Nat. Geosci.*, 2011a, v. 4, p. 698—702.

Wacey D., Saunders M., Brasier M.D., Kilburn M.R. Earliest microbially mediated pyrite oxidation in 3.4 billion-year-old sediments // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011b, v. 301, p. 393—402.

Whitehill A.R., Ono S. Excitation band dependence of sulfur isotope mass-independent fractionation during photochemistry of sulfur dioxide using broadband light sources // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 94, p. 238—253.

Whitehill A.R., Xie C., Hu X., Guo H., Ono S. Vibronic origin of sulfur mass-independent isotope effect in photoexcitation of SO_2 and the implications to the early Earth's atmosphere // *PNAS*, 2013, v. 110, p. 17697—17702.

Whitehill A.R., Jiang B., Guo H., Ono S. SO_2 photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospheric aerosols // *Atmos. Chem. Phys.*, 2015, v. 15 (4), p. 1843—1864.

Williford K.H., Ushikubo T., Lepot K., Kitajima K., Hallmann C., Spicuzza M.J., Kozdon R., Eigenbrode J.L., Summons R.E., Valley J.W. Carbon and sulfur isotopic signatures of ancient life and environment at the microbial scale: Neoarchean shales and carbonates // *Geobiology*, 2016, v. 14, p. 105—128.

Young E.D., Galy A., Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 1095—1104.