



Общая геохимия

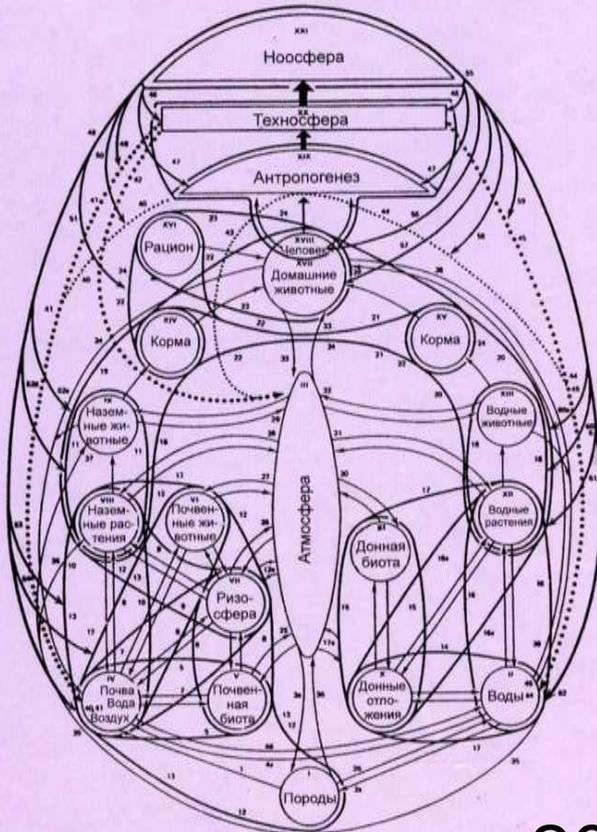
Лекция 23

Биогеохимия

В.Н. БАШКИН

БИОГЕОХИМИЯ

Учебное пособие



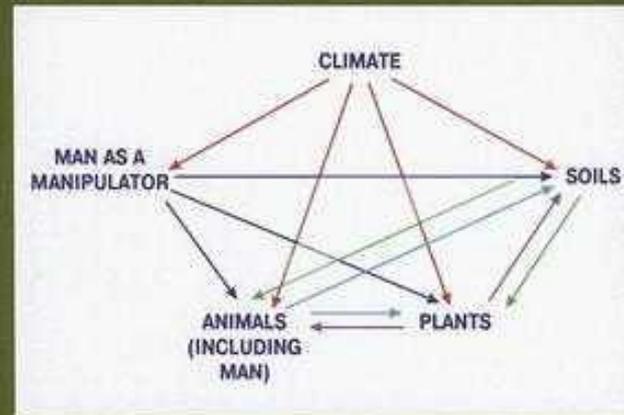
научный мир

2004

Modern Biogeochemistry: Second Edition

Environmental Risk Assessment

by
Vladimir N. Bashkin



2006

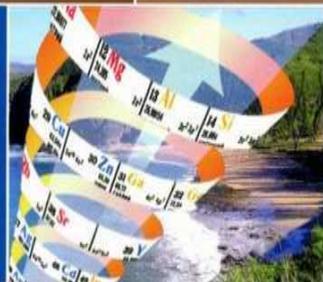
 Springer

Высшее профессиональное образование

Г. Б. Наумов

ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

Учебное пособие



Естественные
науки



2010



В. В. ДОБРОВОЛЬСКИЙ

ОСНОВЫ

БИОГЕОХИМИИ



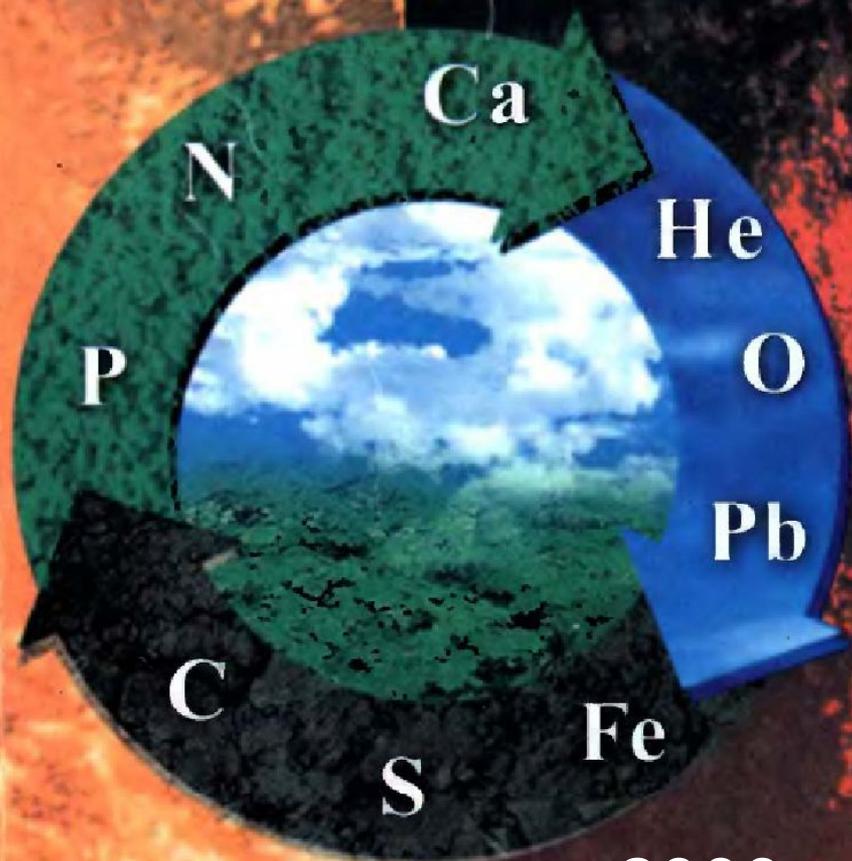
2003



А.С.ОРЛОВ О.С.БЕЗУГЛОВА

Биогеохимия

УЧЕБНИК ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВУЗОВ



2000

- **Биогеохимия**, основоположником которой является В.И. Вернадский, изучает живое вещество и процессы его взаимодействия с окружающей средой.
- **Органическая геохимия** изучает изменения органического вещества с момента гибели живых организмов.

- **Биогеохимия** – междисциплинарная наука, возникшая в XX веке в пограничной области между биологией, геологией и химией.
- **Биогеохимия** концентрирует свое внимание на изучении роли живых организмов в миграции и перераспределении химических элементов в земной коре.
- Термин «**биогеохимический цикл**» используется для качественного и количественного понимания трансформации и перемещения вещества как в природной, так и антропогенно-модифицированной окружающей среде.

Концепция живого вещества (В.И.Вернадский)

- Трансформация окружающей среды в процессе жизнедеятельности организмов проявляется в глобальном масштабе и затрагивает все биогеохимические циклы.
- Живые организмы селективно поглощают химические элементы.
- С, Н, О, N, P, K, S, Si, Ca, Mg, Fe необходимы организмам в наибольшей степени.
- Биогеохимические циклы длятся 3.5-3.8 млрд. лет.



Рис. 52. Биологический круговорот атомов [8]

Концепция биосферы

- Термин биосфера предложен австрийским геологом Э. Зюссом в 1875г.
- Биосфера – вся совокупность форм существования жизни и область ее существования (размножения живого вещества).
- Включает верхнюю часть литосферы (~2-3 км), гидросферу и атмосферу (тропосферу до 20-25 км).
- Биосфера – это геосистема, ядром которой является живое вещество (В.И.Вернадский).

- Живое вещество из неорганической материи образуется в основном в результате фотосинтеза, основой которого являются CO_2 , H_2O и солнечная энергия (при участии хлорофилла или другого катализатора).
- Помимо фотосинтеза некоторые микроорганизмы (автотрофные, тионовые бактерии) способны усваивать неорганическое вещество и окислять аммиак, серу, Fe^{2+} , Mn , H_2S , H , метан и др.
- За счет энергии, выделяющейся при окислении, микроорганизмы синтезируют свое живое вещество – **хемосинтез**.

- В целом зоомасса (микро- и макроорганизмы) на суше не превышает 2%, а остальная часть живого вещества представлена растениями (фитомассой), т.е. зоомасса по сравнению с фитомассой ничтожна. Основная масса растений на суше представлена деревьями.
- Живое вещество наиболее энергично концентрирует С (**биофильность** – КК 780), N (КК 160), водород (КК 70), кислород (КК 1,5), хлор (КК 1,1). Кларк концентрации остальных элементов в живом организме, их биофильность меньше 1.

**Средний химический состав живого вещества
(по А.П. Виноградову)**

Эле- мент	%	Эле- мент	%	Эле- мент	%	Эле- мент	%
O	70,0	Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	Zn	$5 \cdot 10^{-4}$	As	$3 \cdot 10^{-5}$
C	18,0	Fe	$1 \cdot 10^{-2}$	Rb	$5 \cdot 10^{-4}$	Co	$2 \cdot 10^{-5}$
H	10,5	Al	$5 \cdot 10^{-3}$	Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	Li	$1 \cdot 10^{-5}$
Ca	$5 \cdot 10^{-1}$	Ba	$3 \cdot 10^{-3}$	Br	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Mo	$1 \cdot 10^{-5}$
K	$3 \cdot 10^{-1}$	Sr	$2 \cdot 10^{-3}$	V	$1 \cdot 10^{-4}$	Y	$1 \cdot 10^{-5}$
N	$3 \cdot 10^{-1}$	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$	Cr	$1 \cdot 10^{-4}$	Cs	$1 \cdot 10^{-5}$
Si	$2 \cdot 10^{-1}$	B	$1 \cdot 10^{-3}$	Ge	$1 \cdot 10^{-4}$	Se	$1 \cdot 10^{-6}$
P	$7 \cdot 10^{-2}$	Tr	$1 \cdot 10^{-3}$	Ni	$5 \cdot 10^{-5}$	U	$1 \cdot 10^{-6}$
S	$5 \cdot 10^{-2}$	Ti	$8 \cdot 10^{-4}$	Pb	$5 \cdot 10^{-5}$	Hg	$1 \cdot 10^{-7}$
Mg	$4 \cdot 10^{-2}$	F	$5 \cdot 10^{-4}$	Sn	$5 \cdot 10^{-5}$	Ra	$1 \cdot 10^{-12}$
Na	$2 \cdot 10^{-2}$						

- Может быть 3 варианта выражения химического состава любого биологического объекта и глобального живого вещества.
- Относительное содержание хим. эл. можно рассчитать:
 - 1. На живое (сырое) вещество организмов.
 - 2. На их сухую биомассу.
 - 3. На золу, т. е. на сумму минеральных веществ.
- Определение кларков живого вещества затрудняется сильным колебанием концентрации химических элементов в индивидуальных организмах. Концентрация меняется в зависимости от систематического положения, среды обитания, стадии развития организма. Даже в одном организме концентрация одного и того же элемента

Средний элементарный состав живых организмов
(по А.П. Виноградову)

Группа	Содержание, %	Элементы
Макроэлементы	10^1	O, H
	$10^0 - 10^1$	C, N, Ca
	$10^{-1} - 10^0$	S, P, K, Si
	$10^{-2} - 10^{-1}$	Mg, Fe, Na, Cl, Al
Микроэлементы	$10^{-3} - 10^{-2}$	Zn, Br, Mn, Cu
	$10^{-4} - 10^{-3}$	J, As, B, F, Pb, Ti, V, Cr, Ni, Sr
	$10^{-5} - 10^{-4}$	Ag, Co, Ba, Th
Ультраэлементы	$10^{-6} - 10^{-5}$	Au, Rb
	$10^{-11} - 10^{-5}$	Hg
	$10^{-12} - 10^{-11}$	Ra, Em

Средний состав органического вещества растительности суши (после исключения 5 % зольных элементов),

Биомасса и ее главные компоненты	% Химический элемент			
	С	Н	О	N
Растения суши*	54	6	37	2,8
Биомасса суши**	48	7	41	2,0
Углеводы	40	7	50	1,5
Лигнин	62	6	30	1,0
Липиды	70	10	18	-0,5
Белки	50	7	23	16,0

* По А.П.Виноградову, 1967 ** По Е.А.Романкевичу, 1988

Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина), сложное полимерное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений.

- Организмы накапливают в основном циклические (по классификации В.И. Вернадского) элементы: С в углеводородах, Са и С в известняках, Si в диатомитах, Р в фосфоритах.
- Определенные виды растений способны концентрировать редкие элементы из почв и воды.

Таблица 17

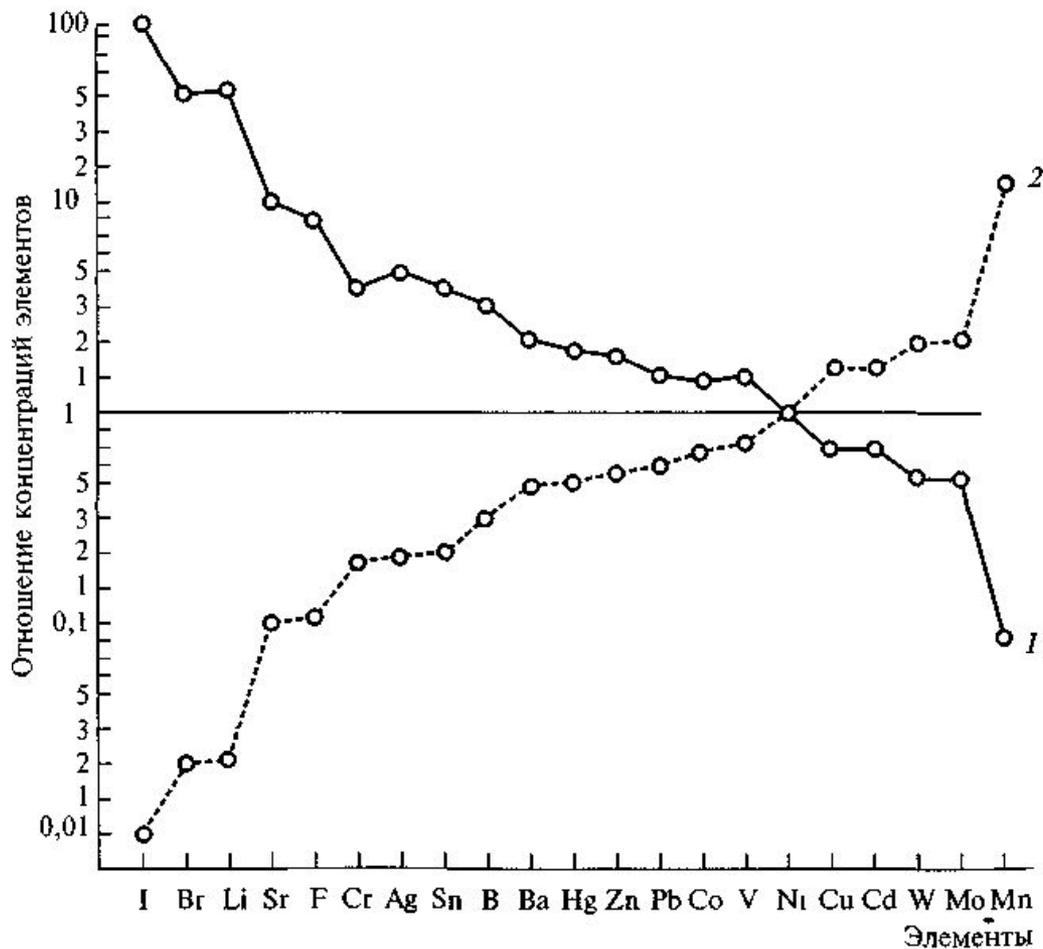
**Содержание и коэффициент концентрации
некоторых элементов в организмах**

Элемент	Содержание в морской воде	Содержание в организме, %	Коэффициент концентрации
Si	$5 \cdot 10^{-5}$	Кремневые губки – до 30	600 000
		Диатомовые водоросли – до 3	60 000
J	$5 \cdot 10^{-6}$	Водоросли – до 0,6	120 000
		Губки – до 2	400 000
Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	Морская трава – 0,1	2 000

Биомасса Земли (Войткевич, 1988)

Среда обитания	Группа организмов	Масса, 10^{12} т	Соотношение, %
Континенты	Зеленые растения	2,4	99,2
	Животные и микроорганизмы	0,02	0,8
	Всего	2,42	100,0
Океаны	Зеленые растения	0,0002	6,3
	Животные и микроорганизмы	0,003	93,7
	Всего	0,0032	100,0
	Всего	2,4232	

Избирательная аккумуляция организмами моря организмами суши



Соотношение средних концентраций рассеянных элементов в растениях океана и суши:

$$1 - \frac{\text{концентрация в растениях океана}}{\text{концентрация в растениях суши}}; \quad 2 - \frac{\text{концентрация в растениях суши}}{\text{концентрация в растениях океана}}$$

- Живое вещество (растения и животные) состоит из сложных групп соединений. Это протеины, липиды, углеводы, пигменты и др.
- После гибели живых организмов начинается сложный процесс их разложения при активной роли микроорганизмов, с образованием промежуточных соединений и конечных продуктов, устойчивых в данных условиях.
- Протеины распадаются на аминокислоты.
- Продуктом распада пигментов являются порфирины.

- Разложение лигнина, который очень устойчив к химическому воздействию, при образовании почв, торфов, углей сопровождается образованием гумусовых веществ.
- Гуминовые кислоты способствуют концентрации металлов (Cu, Ge, Ga, U, иногда Pb, Zn, Mo, Au, Ag), с которыми они образуют комплексные соединения.
- Иногда Ge и Ga извлекаются из углей в промышленных количествах.
Предполагается, что металлы поступали из иловых и подземных вод в процессе диагенеза путем диффузии.

Углеродный цикл

Carbon Cycle





Источник : МГЭИК

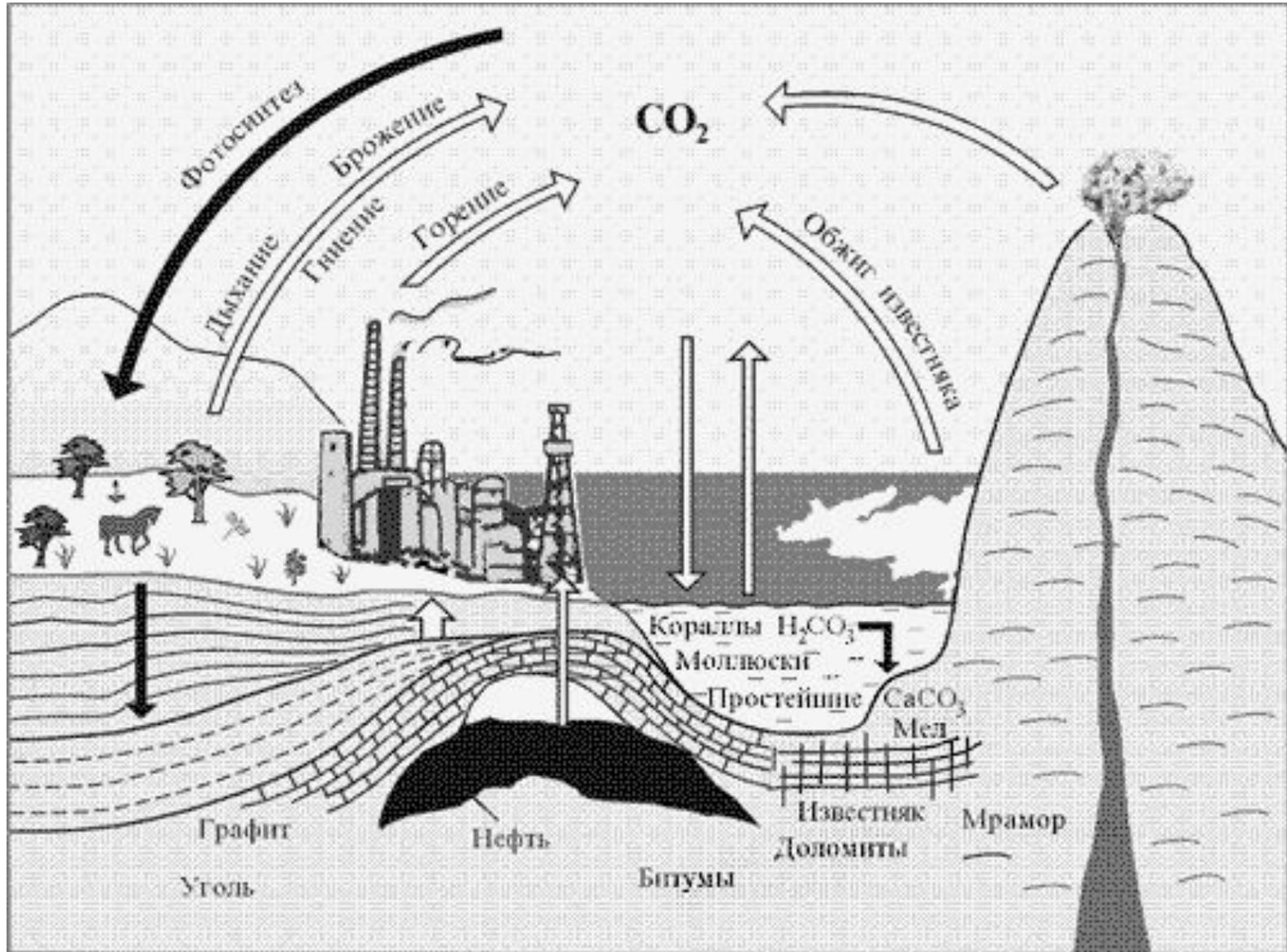
Дизайн : ЮНЕП/ГРИД-Арендал

Поверхностные осадки 150

Распределение углерода в биосфере

Резервуары	Масса, 10 ⁹ т (гигатонн)
Атмосфера	668
Биомасса суши	900
Почва, всего	1 550
В.т.ч. лесная подстилка	100
Торф	250
Гумус	1 200
Океан, всего	40 704
В т. ч. биомасса	4,0
Растворенное взвешенное органическое вещество	2 100
Растворенные гидрокарбонат-ионы	38 600
Земная кора, всего	118 000 000
Осадочная оболочка, Сорг.	15 000 000
Осадочная оболочка, Скарб.	81 000 000
Гранитный слой континентального блока, всего	22 000 000

Потоки углерода



- Основные запасы углерода на Земле находятся в виде содержащегося в атмосфере и растворенного в Мировом океане углекислого газа (CO_2).
- Рассмотрим сначала молекулы углекислого газа, находящиеся в атмосфере. Растения поглощают эти молекулы, затем в процессе фотосинтеза атом углерода превращается в разнообразные органические соединения и таким образом включается в структуру растений.
- Далее возможно несколько вариантов:

- 1. Углерод может оставаться в растениях, пока растения не погибнут. Тогда их молекулы пойдут в пищу редуцентам (организмам, которые питаются мертвым органическим веществом и при этом разрушают его до простых неорганических соединений), таким как грибы и термиты. В конце концов углерод вернется в атмосферу в качестве CO_2 ;

- 2. Растения могут быть съедены травоядными животными. В этом случае углерод либо вернется в атмосферу (в процессе дыхания животных и при их разложении после смерти), либо травоядные животные будут съедены плотоядными (и тогда углерод опять же вернется в атмосферу теми же путями);
- 3. Растения могут погибнуть и оказаться под землей. Тогда в конечном итоге они превратятся в ископаемое топливо (уголь и т.п.)

- В случае же растворения исходной молекулы CO_2 в морской воде также возможно несколько вариантов:
- углекислый газ может просто вернуться в атмосферу (этот вид взаимного газообмена между Мировым океаном и атмосферой происходит постоянно);
- углерод может войти в ткани морских растений или животных. Тогда он будет постепенно накапливаться в виде отложений на дне Мирового океана и в конце концов превратится в известняк или из отложений вновь перейдет в морскую воду.

- Если углерод вошел в состав осадочных отложений или ископаемого топлива, он изымается из атмосферы. На протяжении существования Земли изъятый таким образом углерод замещался углекислым газом, попадавшим в атмосферу при вулканических извержениях и других геотермальных процессах.
- В современных условиях к этим природным факторам добавляются также выбросы при сжигании человеком ископаемого топлива.
- В связи с влиянием CO_2 на парниковый эффект исследование круговорота углерода стало важной задачей для ученых, занимающихся изучением атмосферы.

- Составной частью этих поисков является установление количества CO_2 , находящегося в тканях растений (например, в только что посаженном лесу) — ученые называют это *стоком углерода*.
- Поскольку правительства разных стран пытаются достичь международного соглашения по ограничению выбросов CO_2 , вопрос сбалансированного соотношения стоков и выбросов углерода в отдельных государствах стал главным яблоком раздора для промышленных стран. Однако ученые сомневаются, что накопление углекислого газа в атмосфере можно остановить одними лесопосадками.

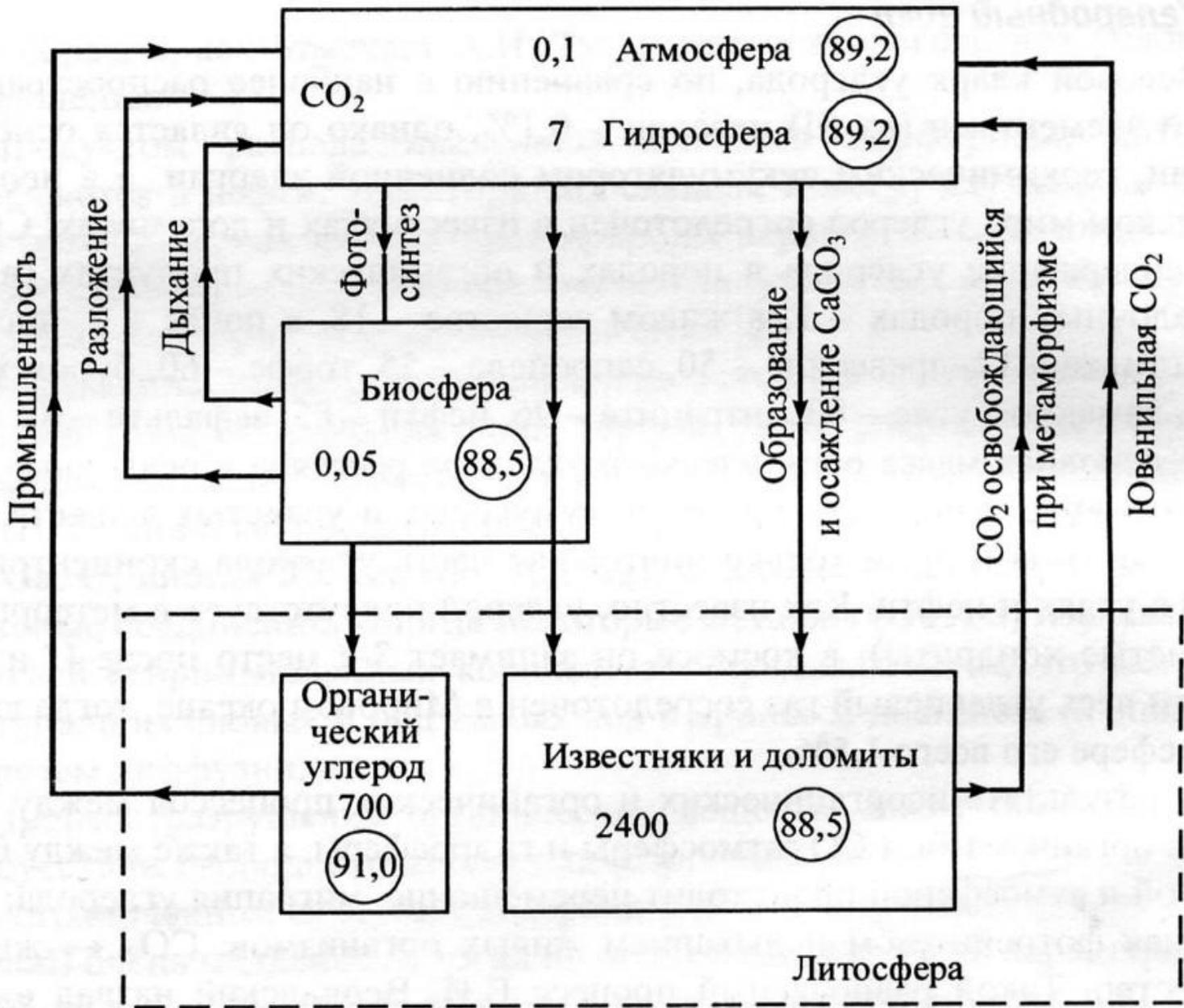


Рис. 51. Круговорот углерода в природе (Б. Мейсон)

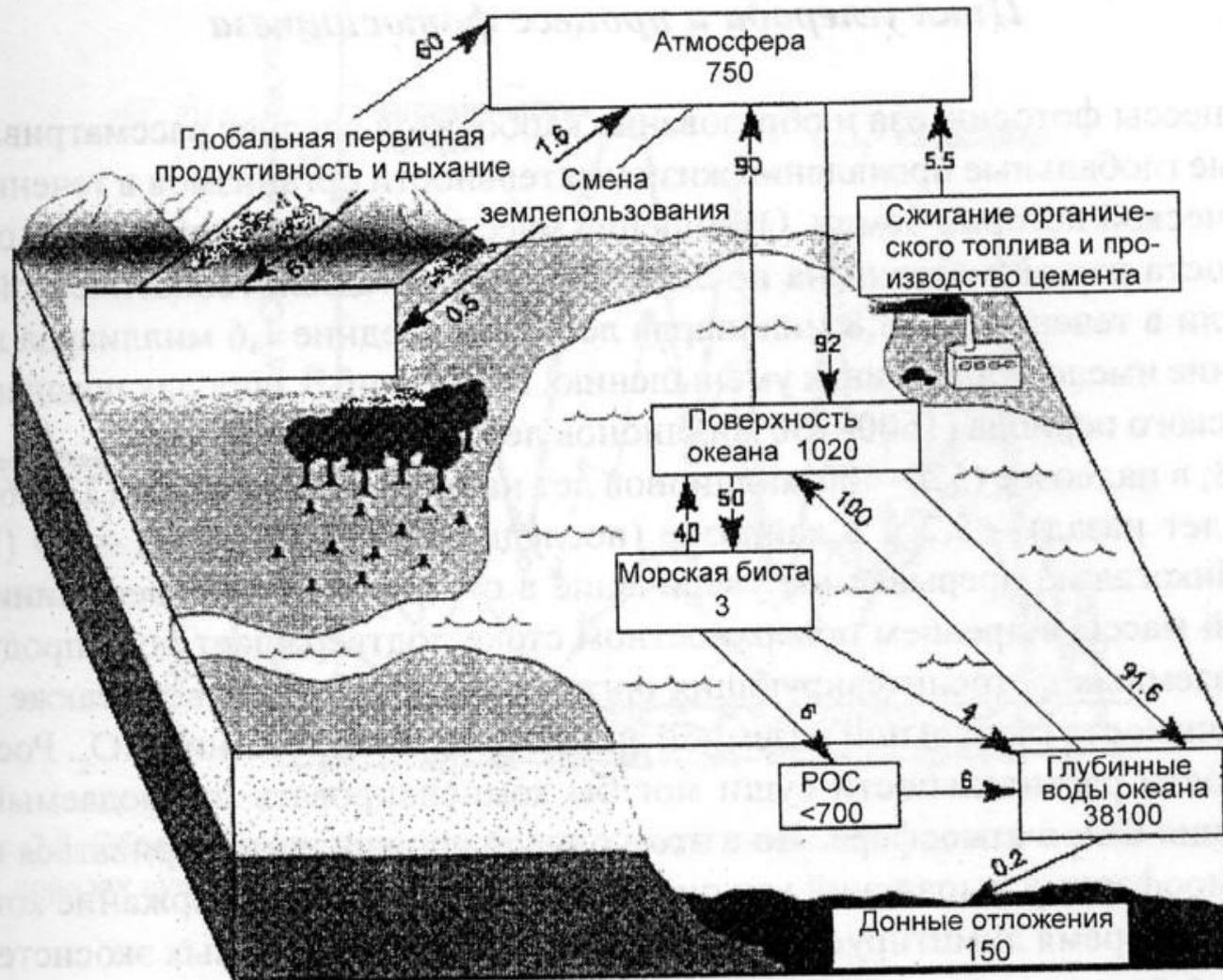


Рис. 7.7. Глобальный цикл углерода (10^9 т в год), 1980–1989 гг. (Erswaren et al., 1993; Potter et al., 1993; Siegenthaler, Sarmiento, 1993; Schimel et al., 2000)

Таблица 7.3. Запасы углерода в биосфере и земной коре (Будыко и др., 1985; Dobrovolsky, 1994)

Запасы	C, $\times 10^9$ т
Атмосфера, CO ₂	1680
Глобальная суша:	
предантропогенная растительная биомасса	1150
современная природная растительная биомасса	900
Почвенный покров:	
лесная подстилка	100
торфы	250
гумус	1200
Всего	1550
Океан:	
фотосинтезирующие организмы	1,7
гетеротрофы	2,3
растворимое и взвешенное органическое вещество	2100
гидрокарбонатные ионы в растворе	38539
Всего	40643
Земная кора:	
осадочная оболочка, C _{орг}	15 млн.
осадочная оболочка, C _с	81 млн.
континентальный гранитный слой, C _{орг}	4 млн.
континентальный гранитный слой, C _с	18 млн.
Всего	118 млн.
Общая глобальная масса углерода	118044773

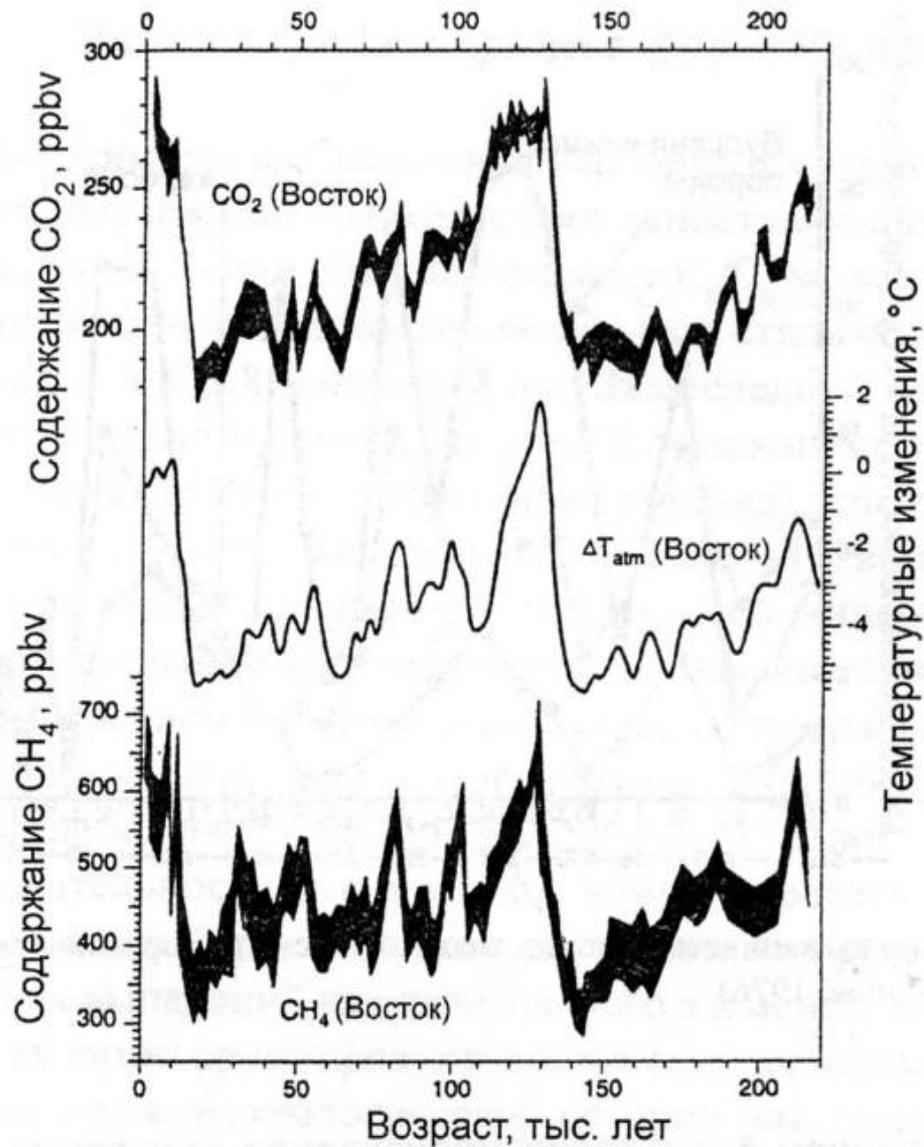
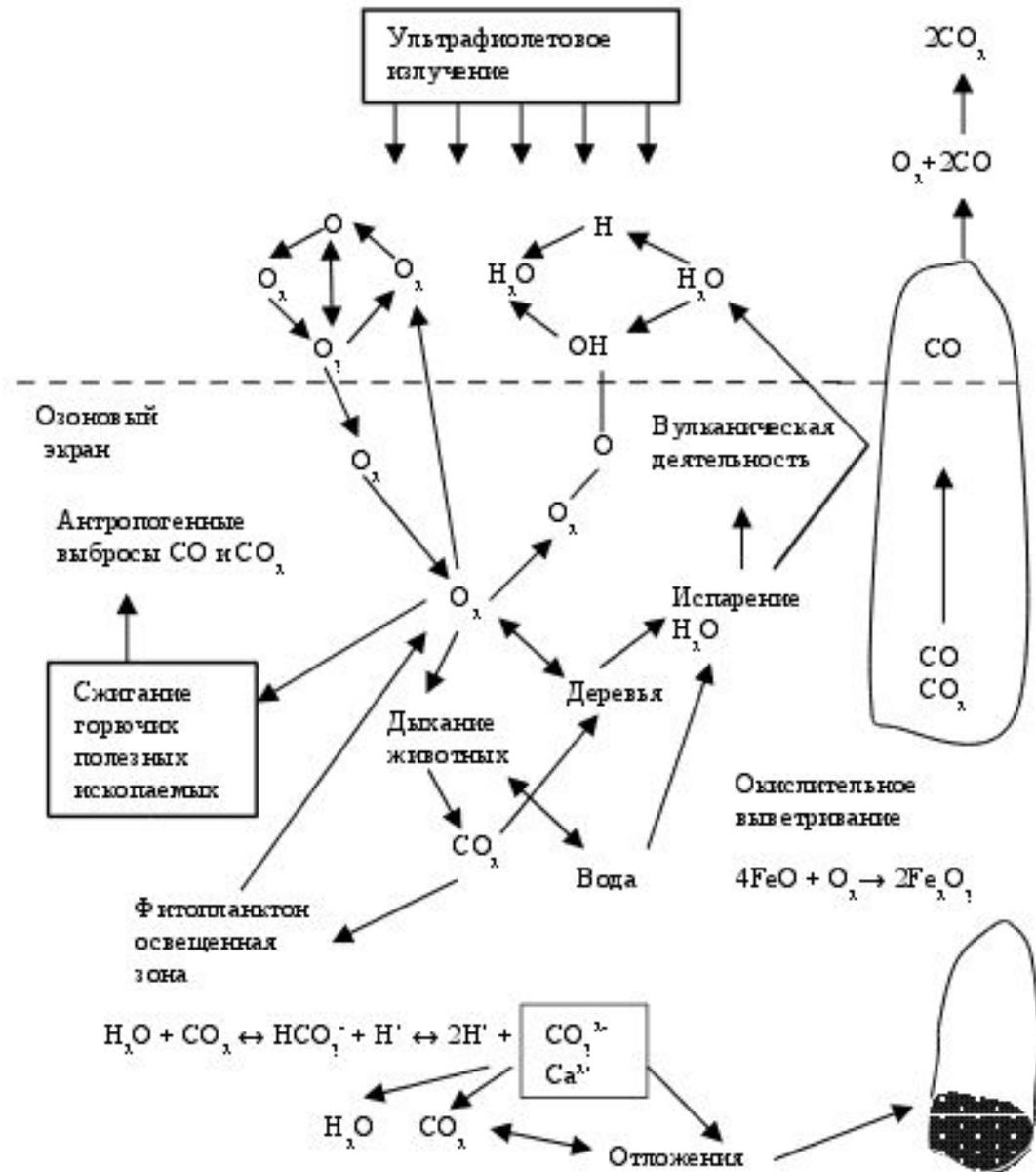
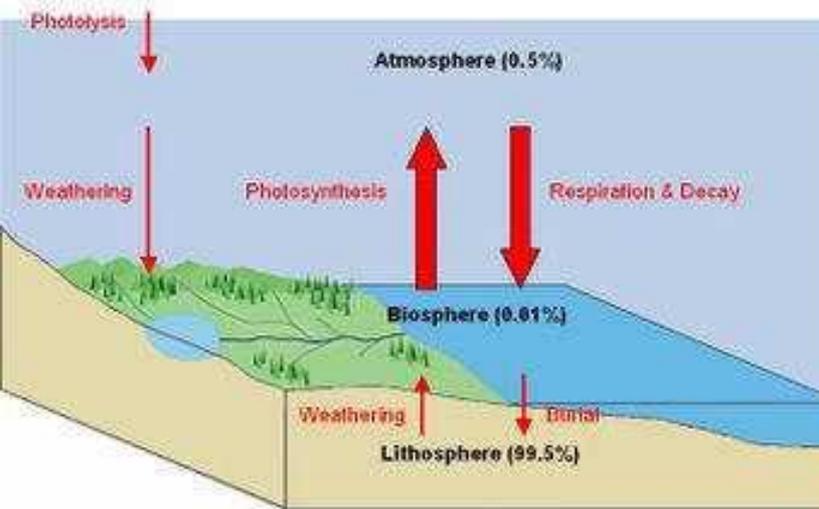


Рис. 7.9. Температурные аномалии и содержание метана и двуокиси углерода в течение последних 220000 лет, описанные на основании анализа толщи льда на станции Восток, Антарктида (Schimel et al., 2000)

Биогеохимический цикл кислорода

Oxygen Cycle Reservoirs & Flux



О – самый распространенный элемент не только земной коры (47%), но и гидросферы (85.7%), а также живого вещества (70%). Существенную роль этот элемент играет и в составе атмосферы (более 20%). Благодаря исключительно высокой химической активности, О играет особо важную роль в биосфере.

О определяет окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия растворов и расплавов.

Эволюция геохимических процессов на Земле сопровождается неуклонным увеличением содержания О. В настоящее время количество О в атмосфере составляет 1.2×10^{15} тонн.

Масштабы продуцирования O_2 зелеными растениями таковы, что это количество могло быть удвоено за 4000 лет.

Но этого не происходит, так как в течение года разлагается примерно такое же количество органического вещества, которое образуется в результате фотосинтеза.

При этом поглощается почти весь выделившийся O_2 . Часть органического вещества сохраняется и свободный O_2 постепенно накапливается в атмосфере.

Еще один миграционный цикл свободного O связан с массообменом в системе природные воды – тропосфера. В воде океана находится от 3×10^9 до 10×10^9 м³ растворенного кислорода. Холодная вода высоких широт поглощает кислород, а потом, поступая с океаническими течениями в тропики – выделяет его в атмосферу. Поглощение и выделение O происходит и при смене сезонов года (изменение T воды). O расходуется в громадном количестве окислительных реакций, большинство из которых имеет биохимическую природу. В этих реакциях высвобождается энергия, поглощенная в ходе фотосинтеза. В почвах, водоносных горизонтах развиваются микроорганизмы, использующие O для окисления органических соединений.

Таким образом, общая схема круговорота O в биосфере складывается из двух ветвей:

1. образование свободного кислорода при фотосинтезе;
2. поглощение кислорода в окислительных реакциях.

В современных условиях установившиеся в биосфере потоки кислорода нарушаются техногенными миграциями. Многие химические соединения, сбрасываемые промышленными предприятиями в природные воды, связывают растворенный в воде кислород.

В атмосферу выбрасывается все большее количество углекислого газа и различных аэрозолей. Загрязнение почв и, особенно, вырубка лесов, а также опустынивание земель на огромных территориях уменьшают производство кислорода растениями суши. Огромное количество атмосферного кислорода расходуется при сжигании топлива. В некоторых промышленно развитых странах кислорода сжигают больше, чем образуется его за счет фотосинтеза.

Биогеохимический цикл водорода

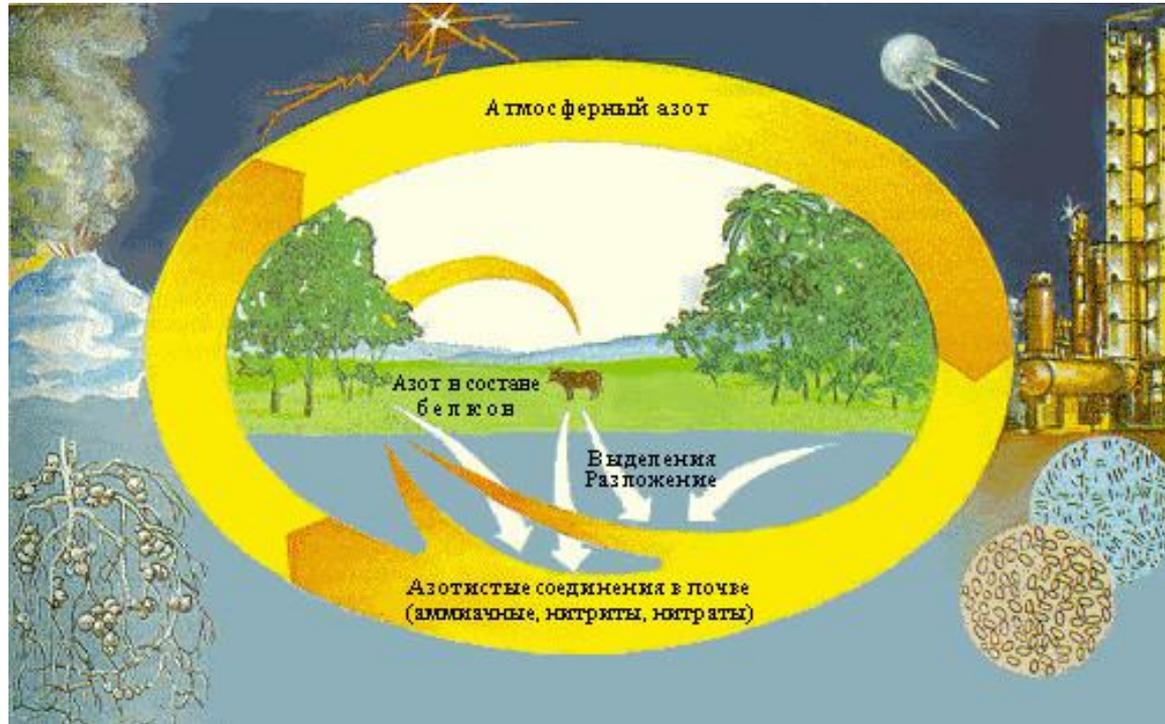
Содержание H в земной коре, в отличие от O, сравнительно невелико. Большая часть атомов H здесь входит в состав воды, нефти, горючих газов, некоторых минералов.

Геохимия водорода тесно связана с историей воды и живого вещества. Кларк H гидросферы – 2.72, а живого вещества – 10.5.

В земной коре свободный H неустойчив. Он быстро соединяется с O, образуя воду, а также участвует в других реакциях. В связи со своей ничтожно малой атомной массой H способен улетучиваться в космос (диссипировать).

Значительное количество Н поступает на поверхность Земли при вулканических извержениях. Постоянно образуется газообразный Н и в результате некоторых химических реакций, а также в процессе жизнедеятельности бактерий, разлагающих органическое вещество в анаэробных условиях. Из циклических процессов на поверхности Земли, в которых участвует Н, один из наиболее мощных – круговорот воды.

Биогеохимический цикл азота



Основными специфическими чертами круговорота N в биосфере можно считать следующие:

1. Преимущественную концентрацию в атмосфере, играющей исключительную роль резервуара, из которой живые организмы черпают запасы необходимого им N;

2. Ведущую роль в круговороте N почв и, в особенности, почвенных микроорганизмов, деятельность которых обеспечивает переход N в биосфере из одних форм в другие.

N и его соединения играют в жизни биосферы такую же важную и незаменимую роль, как и C. Индекс биогенного обогащения почв по отношению к земной коре, а растений по отношению к почвам составляет для N 1000 и 10 000, соответственно.

Основным резервуаром N в биосфере также является воздушная оболочка (80% N).

Первичный N в атмосфере появился в результате процессов дегазации верхней мантии и из вулканических выделений.

В отличие от углерода, атмосферный N не может напрямую использоваться высшими растениями. Поэтому ключевую роль в биологическом круговороте азота играют организмы-фиксаторы.

Это микроорганизмы нескольких различных групп, обладающие способностью путём прямой фиксации непосредственно извлекать азот из атмосферы и, в конечном счёте, связывать его в почве.

Биогеохимический цикл серы

S играет чрезвычайно важную роль в круговороте веществ биосферы. Она относится к числу $x/э$, наиболее необходимых для живых организмов. S является компонентом аминокислот. Соединения S участвуют в формировании химического состава почв, в значительных количествах присутствуют в подземных водах.

Основным резервуаром, из которого S черпается живыми организмами, является литосфера. Это обусловлено тем, что устойчивое существование сернистых соединений в условиях современной атмосферы Земли, содержащей свободный кислород и H_2O (в форме газа), невозможно.

Сероводород (H_2S) в кислородной среде окисляется, а кислородные соединения серы, реагируя с H_2O , образуют серную кислоту H_2SO_4 , которая выпадает на поверхность Земли в составе кислотных дождей.

В составе земной коры соединения серы существуют, в основном, в двух минеральных формах:

сульфидной (соли сероводородной кислоты) и сульфатной (соли серной кислоты). Редко

встречается самородная сера, которая неустойчива.

Первичной, глубинной по происхождению, минеральной формой нахождения S в земной коре, является сульфидная. Сульфидные соединения в условиях биосферы практически нерастворимы, и потому сульфидная S растениями не усваивается. Но, в то же время, сульфиды в кислородной среде неустойчивы.

Поэтому сульфиды на земной поверхности, как правило, окисляются, и в результате этого S входит в состав сульфатных соединений. Сульфатные соли обладают достаточно хорошей растворимостью.

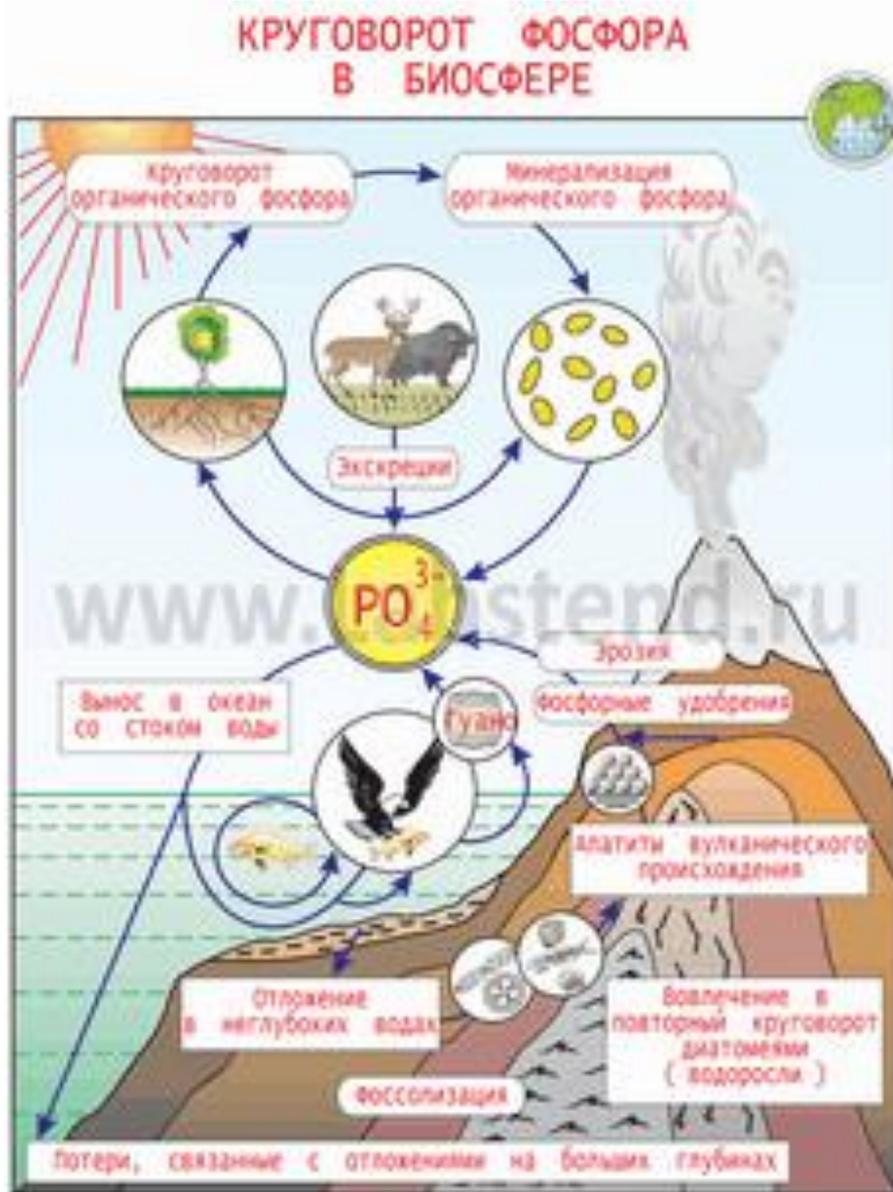
Именно в этой, сульфатной форме S, в составе водных растворов, эффективно усваивается растениями, а далее – животными организмами. Разложение органического вещества в кислородной среде приводит к возвращению S в почву и природные воды. Сульфатная S мигрирует в водных растворах, и может снова использоваться растениями. Если же разложение идёт в бескислородной среде, ведущую роль играет деятельность серобактерий, которые

Биогеохимический цикл S состоит из 4 стадий:

1. Усвоение соединений S живыми организмами (растениями и бактериями) и включение серы в состав белков и аминокислот.
2. Превращение органической серы живыми организмами (животными и бактериями) в конечный продукт – сероводород.
3. Окисление минеральной S живыми организмами (серобактериями, тионовыми бактериями).
4. Восстановление минеральной серы живыми организмами (бактериями) в процессе сульфатредукции до сероводорода.

Таким образом, важнейшим звеном всего биогеохимического цикла серы в биосфере

Биогеохимический цикл фосфора



- Круговорот Р в природе сильно отличается от биогеохимических циклов С, О, N и S, так как газовая форма соединений Р (например PH_3) практически не участвует в биогеохимическом цикле Р. Р к накоплению в атмосфере вообще не способен. Роль «резервуара» Р, из которого этот элемент извлекается и используется в биологическом круговороте, так же как и для S, играет литосфера.
- Р в литосфере содержится в форме фосфатных соединений (солей фосфорной кислоты). Основная доля среди них приходится на апатит, образующийся в различных природных процессах – как в глубинных, так и в гипергенных (в т.ч. биогенных). Фосфатные соединения способны растворяться в воде, и Р в составе иона PO_4^{3-} может мигрировать в водных растворах. Из них Р и

- Животные являются еще большими концентраторами Р, чем растения. Многие из них накапливают Р в составе тканей мозга, скелета, панцирей.
- Возврат Р в окружающую среду происходит при разложении органического вещества. Но возврат оказывается далеко не полным. В целом для соединений Р характерна тенденция выноса в форме водных растворов и взвесей в конечные водоёмы стока, в наибольшей мере – в Мировой Океан, где он и накапливается в составе осадочных отложений различного генезиса. Вновь вернуться в экзогенный круговорот эта часть Р может только в результате тектонических процессов, растягивающихся на сотни млн. лет.

- В естественных условиях сохранение баланса обеспечивается сравнительно слабой подвижностью соединений Р, в результате которой Р, извлечённый растениями из почвы, большей частью возвращается в неё в результате разложения органического вещества. В почвах и породах фосфор достаточно легко фиксируется.
- Фиксаторами фосфора являются гидроксиды железа, марганца, алюминия, глинистые минералы.
- Миграция фосфора возможна и за счет водной и ветровой эрозии. Поэтому биогеохимический цикл Р значительно менее замкнут и менее обратим, чем циклы углерода и азота, а загрязнение Р окружающей среды особенно опасно.

- Основными особенностями круговорота **фосфора**, таким образом, являются:
- 1. Отсутствие атмосферного переноса;
- 2. Наличие единственного источника – литосферы;
- 3. Тенденция к накоплению в конечных водоёмах стока.

- При интенсивной сельскохозяйственной эксплуатации земель потери фосфора в ландшафте становятся практически необратимыми. Компенсация возможна только за счёт применения фосфорных удобрений.
- Известно, что фосфорные удобрения являются важным и необходимым звеном в получении высоких урожаев сельскохозяйственных культур. Однако, все известные запасы месторождений фосфатов ограничены и по предсказаниям ученых могут истощиться уже в ближайшие 75-100 лет. В то же время, вредные соединения фосфатов в последнее время становятся одним из важнейших факторов загрязнения речных и озерных вод.

Происхождение жизни

- Активное взаимодействие атмосферы, гидросферы и литосферы при участии солнечной энергии и внутреннего тепла Земли было важнейшей предпосылкой возникновения жизни.
- Данные палеонтологических исследований позволяют предполагать, что примитивнейшие организмы сформировались из белковых структур в конце AR_1 (~3 млрд. лет назад). Первые одноклеточные организмы, способные к фотосинтезу, возникли около 2.7 млрд. лет назад, а первые многоклеточные животные – не менее чем на 1-1,5 млрд. лет позже.

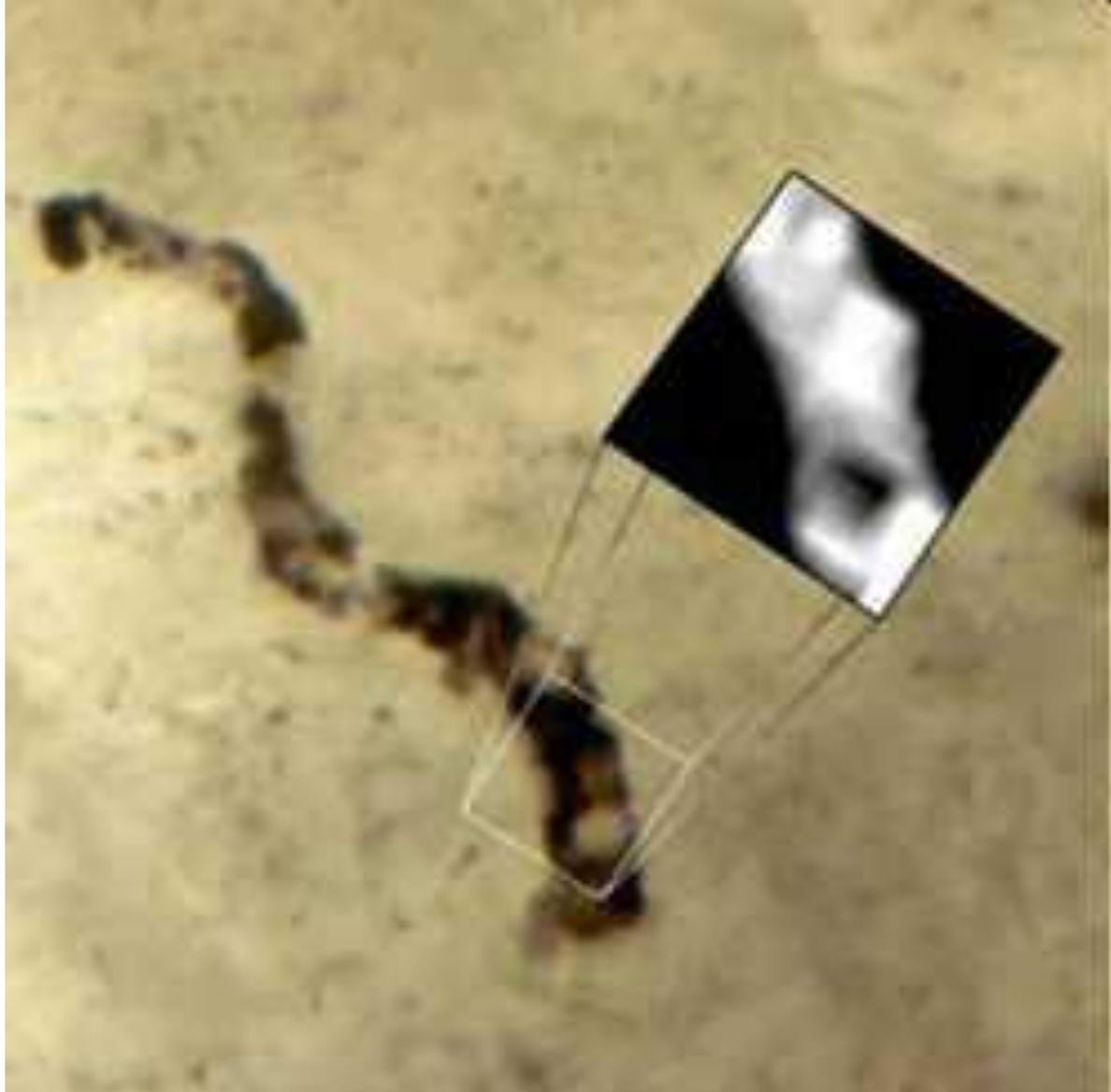
- В условиях отсутствия озонового экрана местами развития жизни вероятно были прибрежные части морей и внутренние водоемы, на дно которых проникал солнечный свет, а вода не пропускала ультрафиолетовую радиацию.
- Из соединений образовались многомолекулярные системы, взаимодействующие со средой. В ходе эволюции они приобрели свойства живых организмов: размножение, обмен веществ, рост и т. д.
- Водная среда способствовала обмену веществ, была опорой для организмов без скелета. Первые живые организмы появились в условиях теплого и влажного климата (в при экваториальной широте), поскольку колебания температуры губительны для зарождающейся жизни.

- Длительное время жизнь «размещалась» в географической оболочке пятнами, «пленка жизни» была очень прерывистой. Со временем масса живого вещества быстро увеличивалась, формы жизни становились сложнее и разнообразнее, области ее распространения расширялись, усложнялись взаимосвязи с другими компонентами географической оболочки.
- Широкому и быстрому распространению жизни на Земле способствовали приспособляемость к среде и возможности размножения.



- Спиралевидные *Gripania*, макроскопические углеродистые ленты из формации Негауни (США, штат Мичиган), — это, вероятно, древнейшие найденные эукариотные организмы на Земле.
www.peripatus.gen.nz

- Древнейшими следами эукариот и цианобактерий на Земле считаются биомаркеры, выделенные из западноавстралийских сланцев возрастом 2.7 млрд лет.
- Бесспорные палеонтологические находки цианобактерий и эукариот имеют возраст 2.15 и 1.8 млрд лет соответственно.
- Между этими двумя ориентирами помещается точка 2.4 млрд лет, отмечающая формирование кислородной атмосферы и гидросферы. Одновременное существование продуцентов кислорода и восстановительной (бескислородной) атмосферы в течение как минимум 300 млн лет представляло серьезный вопрос для ученых.
- Сравнение микропроб углеводородов привело ученых к заключению, что эти биомаркеры имеют более молодой возраст и привнесены в архейские породы уже после их остывания.



- Фотография и изображение в микро-Рамане ~3.47 млрд. лет микрофоссилии из кремнистого известняка Зап.Австралии.

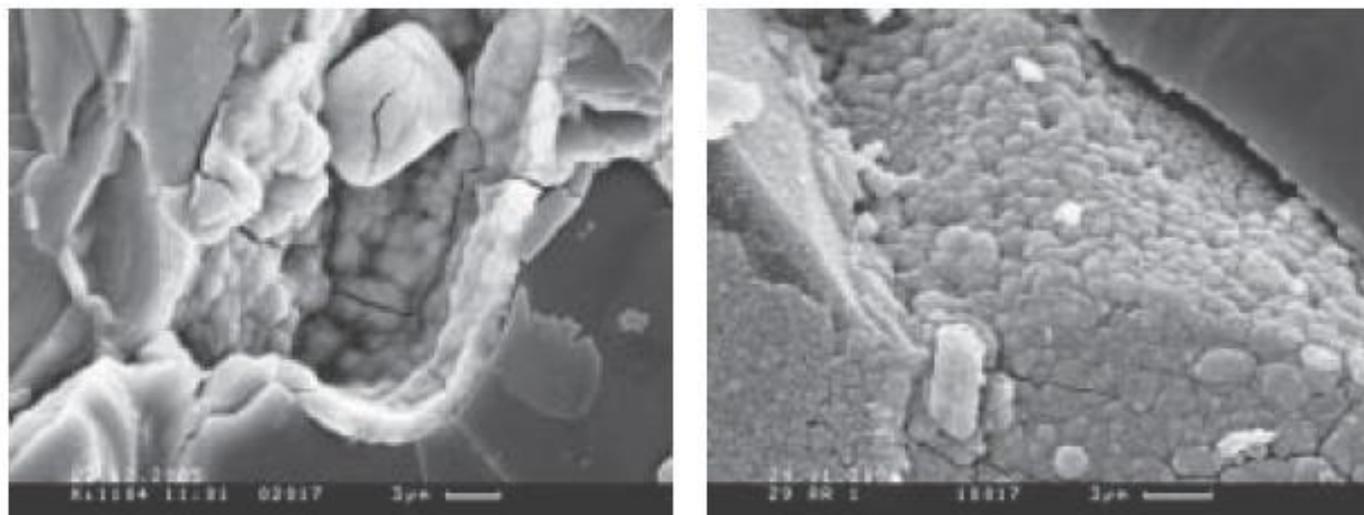


Рис. 1. Ископаемые эндолиты: обрастание зерен породы колониями микробов (слева), заполнение трещин бактериями (справа).

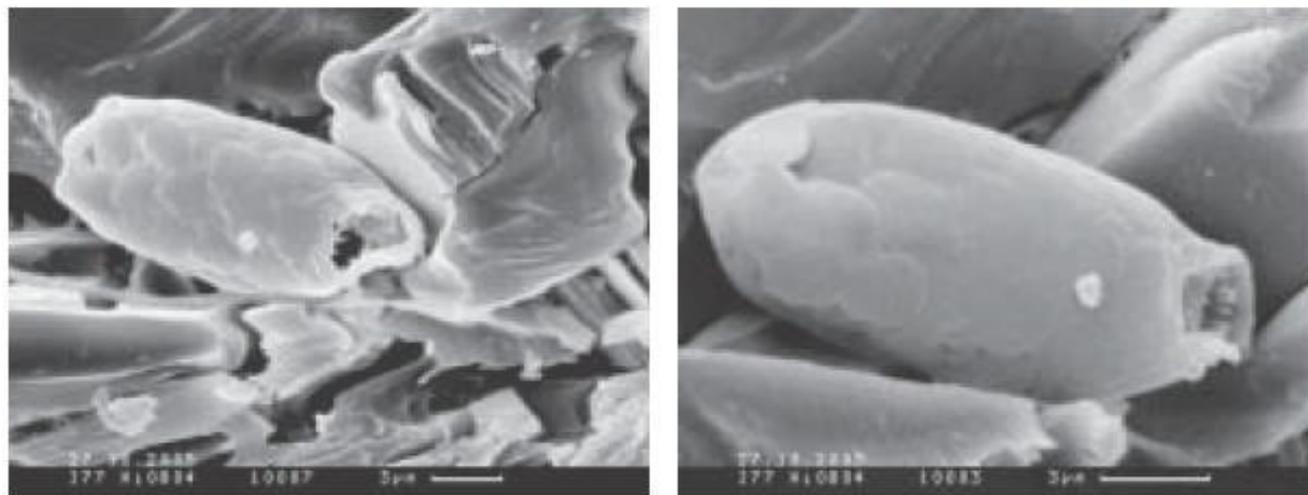
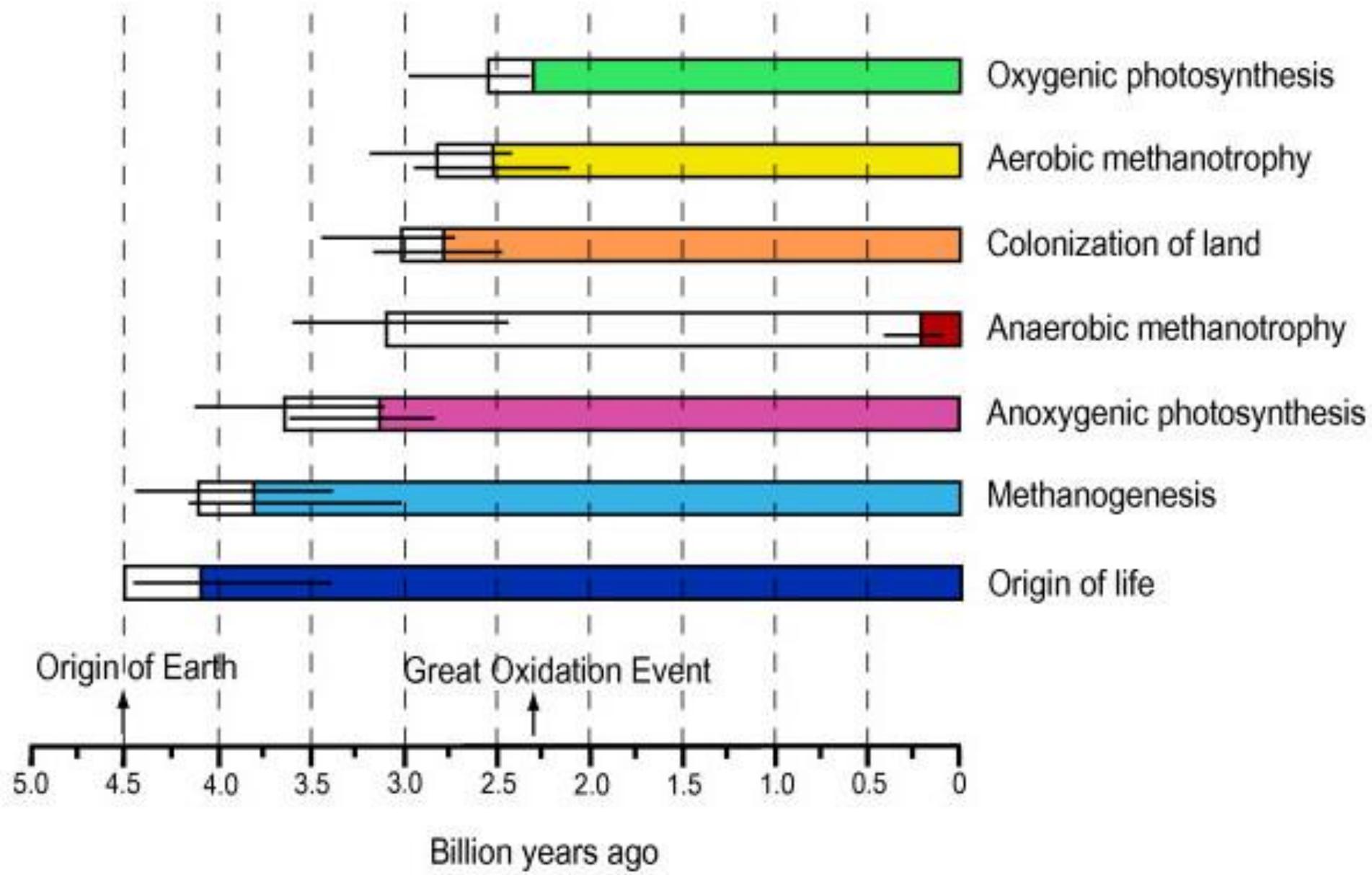


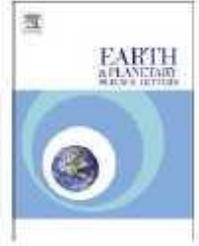
Рис. 13. Бутылочковидная форма из туфогенно-осадочных пород.





Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/epsl

In-situ dating of the Earth's oldest trace fossil at 3.34 Ga

D. Fliegel ^{a,*}, J. Kosler ^a, N. McLoughlin ^a, A. Simonetti ^b, M.J. de Wit ^c, R. Wirth ^d, H. Furnes ^a^a Department of Earth Science & Center for Geobiology, University of Bergen, N-5007 Bergen, Norway^b Department of Civil Engineering & Geological Sciences, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, USA^c AEDN and Department of Geological Sciences, University of Cape Town, Rondebosch 7701, South Africa^d Helmholtz Centre Potsdam, GFZ German Research Centre for Geosciences, Potsdam, D 14473 Germany

Microbial activity in volcanic glass within the oceanic crust can produce micron sized pits and tunnels. Such biogenic textures have been described from the recent oceanic crust and mineralized equivalents in pillow lavas as old as 3.47–3.45 Ga from the Barberton Greenstone Belt (BGB) of South Africa. In meta-volcanic glasses these microbial traces are preserved by titanite mineralization (CaTiSiO_5). Here we report the results of in-situ U–Pb dating of titanite using LA-MC-ICP-MS - 3.342 ± 0.068 Ga demonstrating the antiquity of the BGB trace fossils. This radiometric age confirms that a sub-seafloor biosphere was already established in the PaleoArchean.

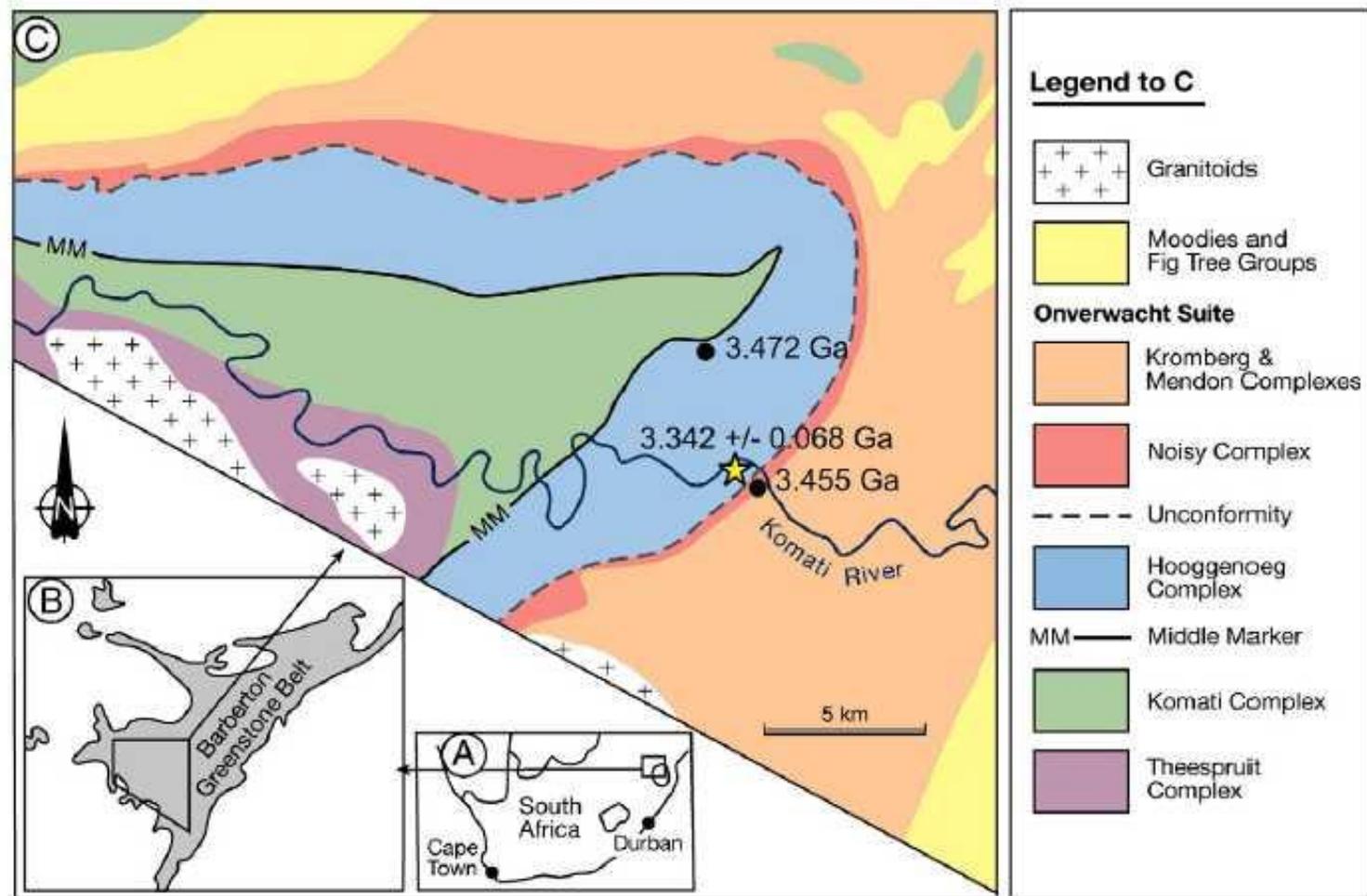


Fig. 1. (A) Map of South-Africa showing the location of the Barberton Greenstone Belt (BGB). (B) Sketch map of the BGB. (C) Geological map of BGB indicating the sample location on the Komati river in upper Hooggenoeg Complex (star). The eruptive age of the sample locality is bracketed between two U-Pb zircon ages (locations indicated by solid dots) of 3.472 and 3.455 Ga (see text for explanation).

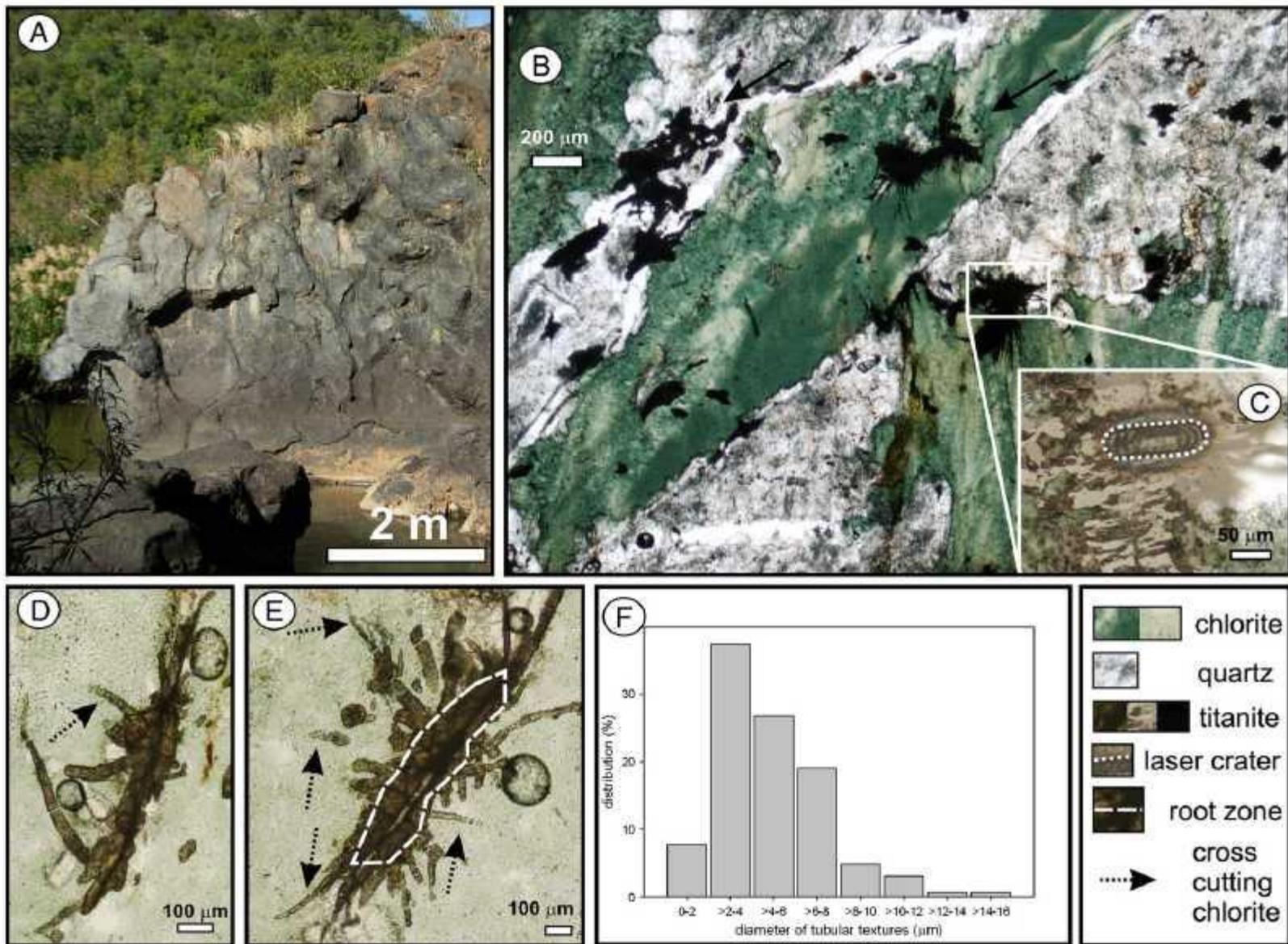


Fig. 2. (A) Komati river with the sampling location of the pillow lavas. Pillow lavas in the photograph are well preserved and little deformed. Petrographic thin-sections of titanite mineralized trace fossils, in a greenschist facies meta-volcanic glass from Barberton Greenstone Belt South Africa. (B) Clusters of titanite mineralized filaments radiating from central "root zones" in a inter pillow hyaloclastite (IPH) sample now composed of chlorite (green) and quartz (white). (C) Combined transmitted-reflected light image showing a laser ablation track in the "root zone" of a titanite mineralized trace fossil (dotted line). (D) and (E) Examples of trace fossils showing a central titanite mineralized "root zone" (dashed line) with a medial fracture along which fluids once circulated, and from which titanite mineralized filaments radiate and are segmented (arrows) by the growth of cross-cutting chlorite. Sample number 29-BG-03. (F) Size distribution of tubular textures in the Barberton pillow lavas, redrawn from Furnes et al. (2007).

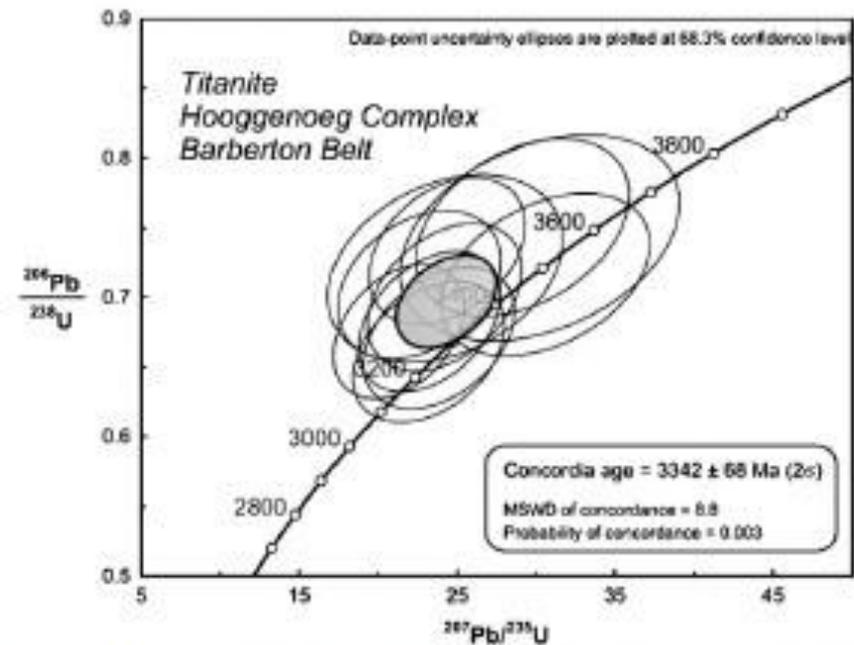
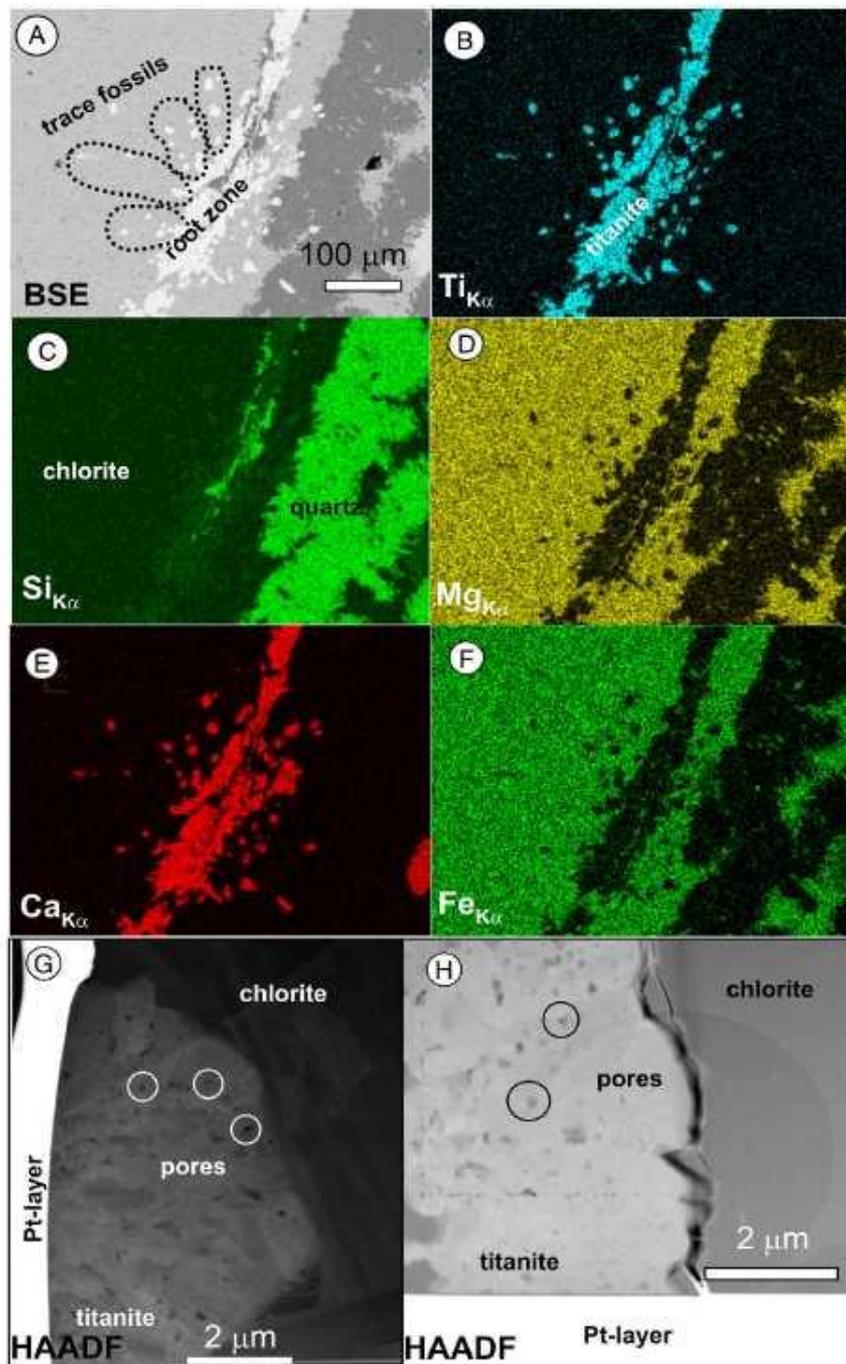


Fig. 4. U–Pb concordia diagram showing the LA-MC-ICP-MS titanite data measured on "root zones" of microbial trace fossils from the Hooggenoeg Complex of the Barberton Greenstone Belt, South Africa. The data-point ellipses represent one sigma uncertainty; the pooled concordia age (grey ellipse) is $3.342 \pm 0.068 \text{ Ga}$ and is shown at the 2 sigma level.

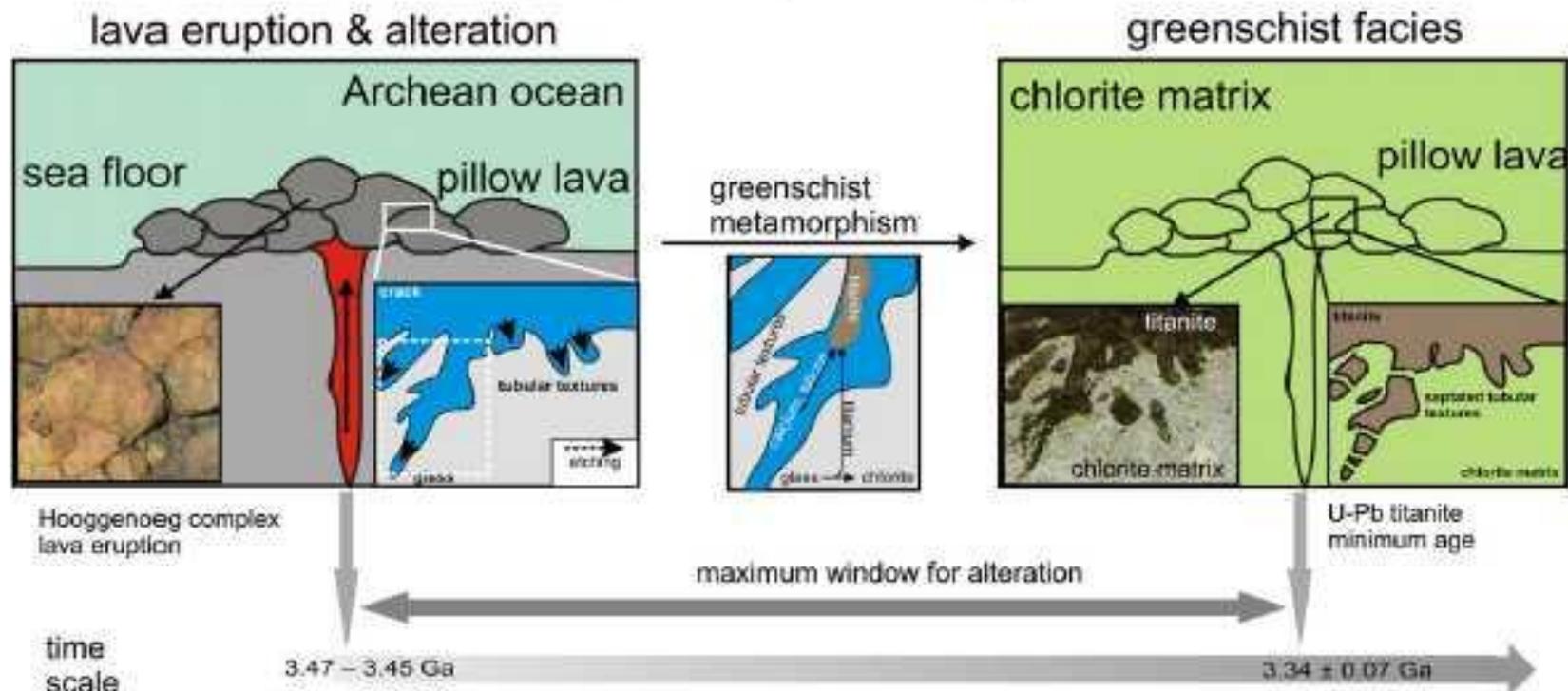


Fig. 5. Schematic overview of processes leading to mineralization of tubular alteration textures by titanite. After eruption of the lava pile at 3.47–3.45 Ga, the tubular textures were etched into the host glass. The alteration progressed until mineralization by titanite ceased at 3.34 ± 0.07 Ga. The titanite mineralization in the non chloritized cavities was most likely related to exclusion of titanium from the chlorite during metamorphism in the presence of calcium and silicon. The two photographs show well preserved pillows from Hooggenoeg Complex (left) and tubular textures mineralized by titanite.

Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon

Elizabeth A. Bell^{a,1}, Patrick Boehnke^a, T. Mark Harrison^{a,1}, and Wendy L. Mao^b

^aDepartment of Earth, Planetary, and Space Sciences, University of California, Los Angeles, CA 90095; and ^bSchool of Earth, Energy, and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, CA 94305

Evidence of life on Earth is manifestly preserved in the rock record. However, the microfossil record only extends to ~ 3.5 billion years (Ga), the chemofossil record arguably to ~ 3.8 Ga, and the rock record to 4.0 Ga. Detrital zircons from Jack Hills, Western Australia range in age up to nearly 4.4 Ga. From a population of over 10,000 Jack Hills zircons, we identified one >3.8 -Ga zircon that contains primary graphite inclusions. Here, we report carbon isotopic measurements on these inclusions in a concordant, 4.10 ± 0.01 -Ga zircon. We interpret these inclusions as primary due to their enclosure in a crack-free host as shown by transmission X-ray microscopy and their crystal habit. Their $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ of $-24 \pm 5\%$ is consistent with a biogenic origin and may be evidence that a terrestrial biosphere had emerged by 4.1 Ga, or ~ 300 My earlier than has been previously proposed.

Significance

Evidence for carbon cycling or biologic activity can be derived from carbon isotopes, because a high $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratio is characteristic of biogenic carbon due to the large isotopic fractionation associated with enzymatic carbon fixation. The earliest materials measured for carbon isotopes at 3.8 Ga are isotopically light, and thus potentially biogenic. Because Earth's known rock record extends only to ~ 4 Ga, earlier periods of history are accessible only through mineral grains deposited in later sediments. We report $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ of graphite preserved in 4.1-Ga zircon. Its complete encasement in crack-free, undisturbed zircon demonstrates that it is not contamination from more recent geologic processes. Its ^{12}C -rich isotopic signature may be evidence for the origin of life on Earth by 4.1 Ga.

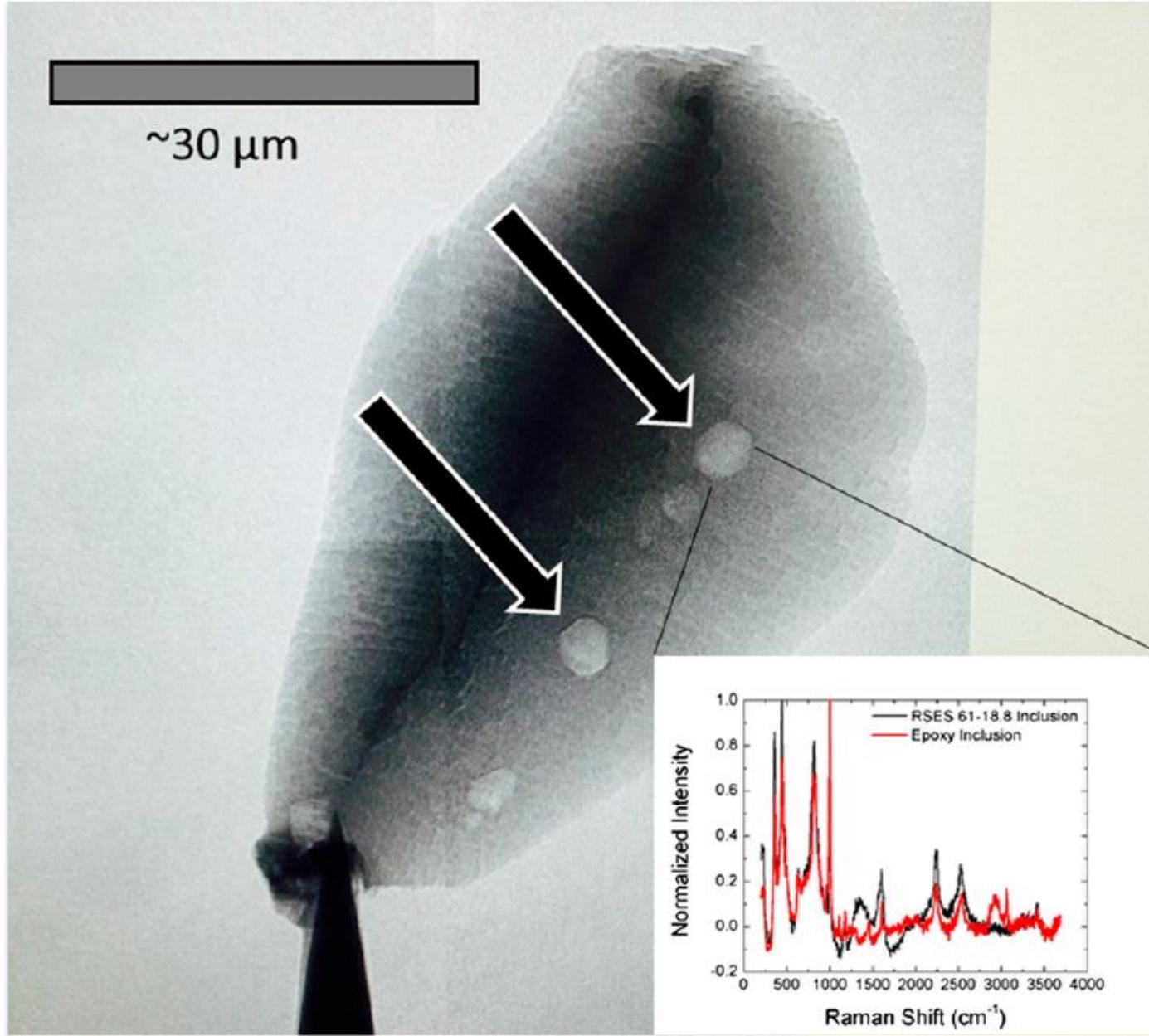
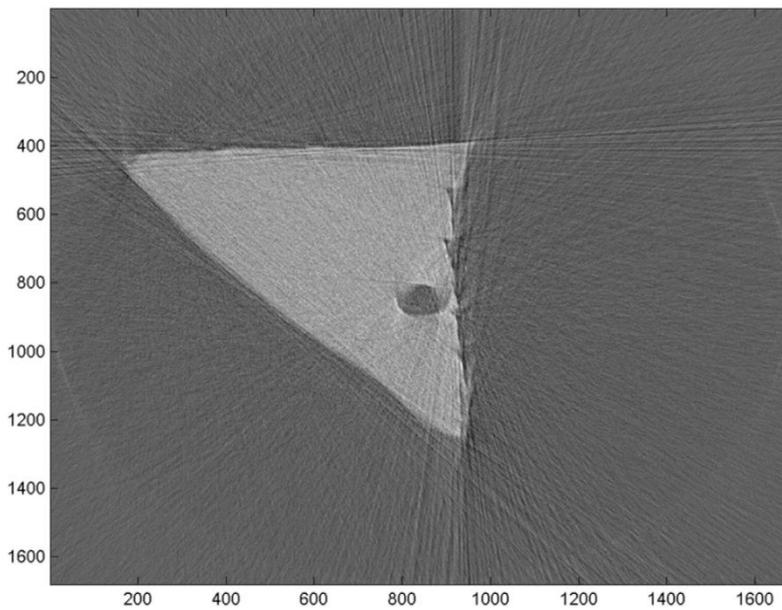
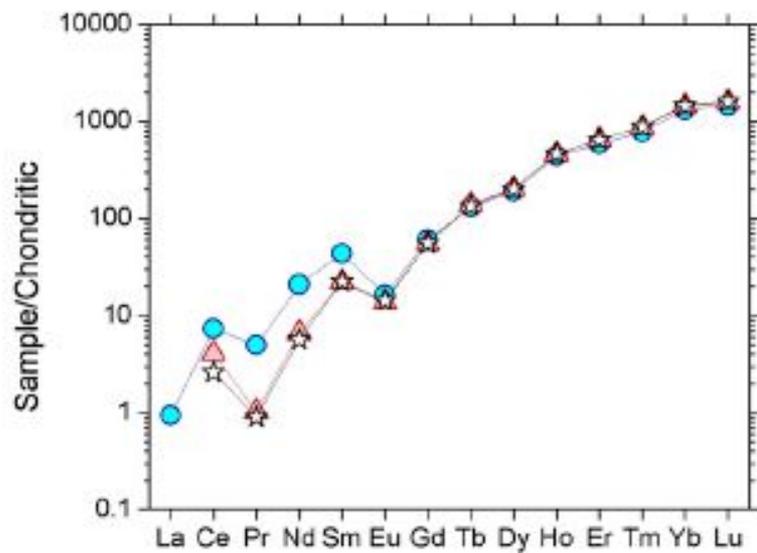


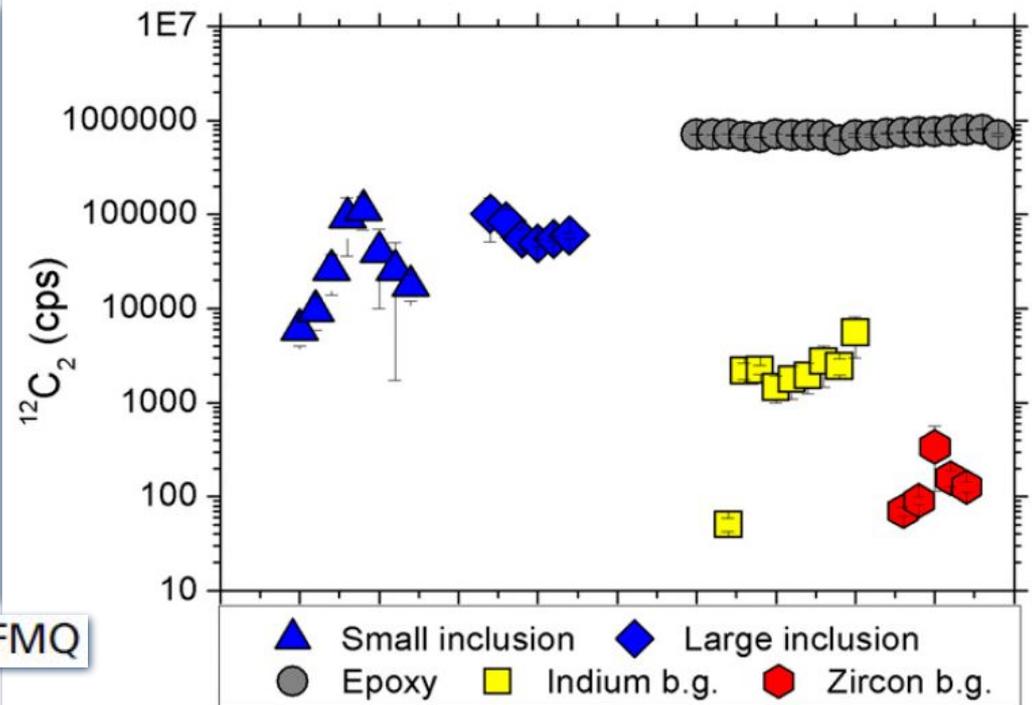
Fig. 1. Transmission X-ray image of RSES 61-18.8 with graphite indicated. (*Inset*) Raman spectra for the top inclusion and for an epoxy "inclusion" from another investigated zircon. The broadened "D-band" at $\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$ indicates disordered graphite (39); C-H stretch bands at $\sim 2,800\text{--}3,100\text{ cm}^{-1}$ (39) are observed in epoxy but not graphite.



Movie S2. Reconstruction of the image slices from the X-ray microscopy, showing slices roughly perpendicular to the tungsten needle and beginning at the tip of the zircon section opposite the needle. Several fully enclosed inclusions are visible. Fig. 1 of the main text points out the carbonaceous phases. Reconstructions are by Elizabeth Boehnke (Radiation Oncology Department, Cedars Sinai Medical Center, Los Angeles).



redox conditions $\sim 9 \pm 1$ log units below FMQ



▲ Small inclusion ◆ Large inclusion
 ● Epoxy ■ Indium b.g. ◆ Zircon b.g.

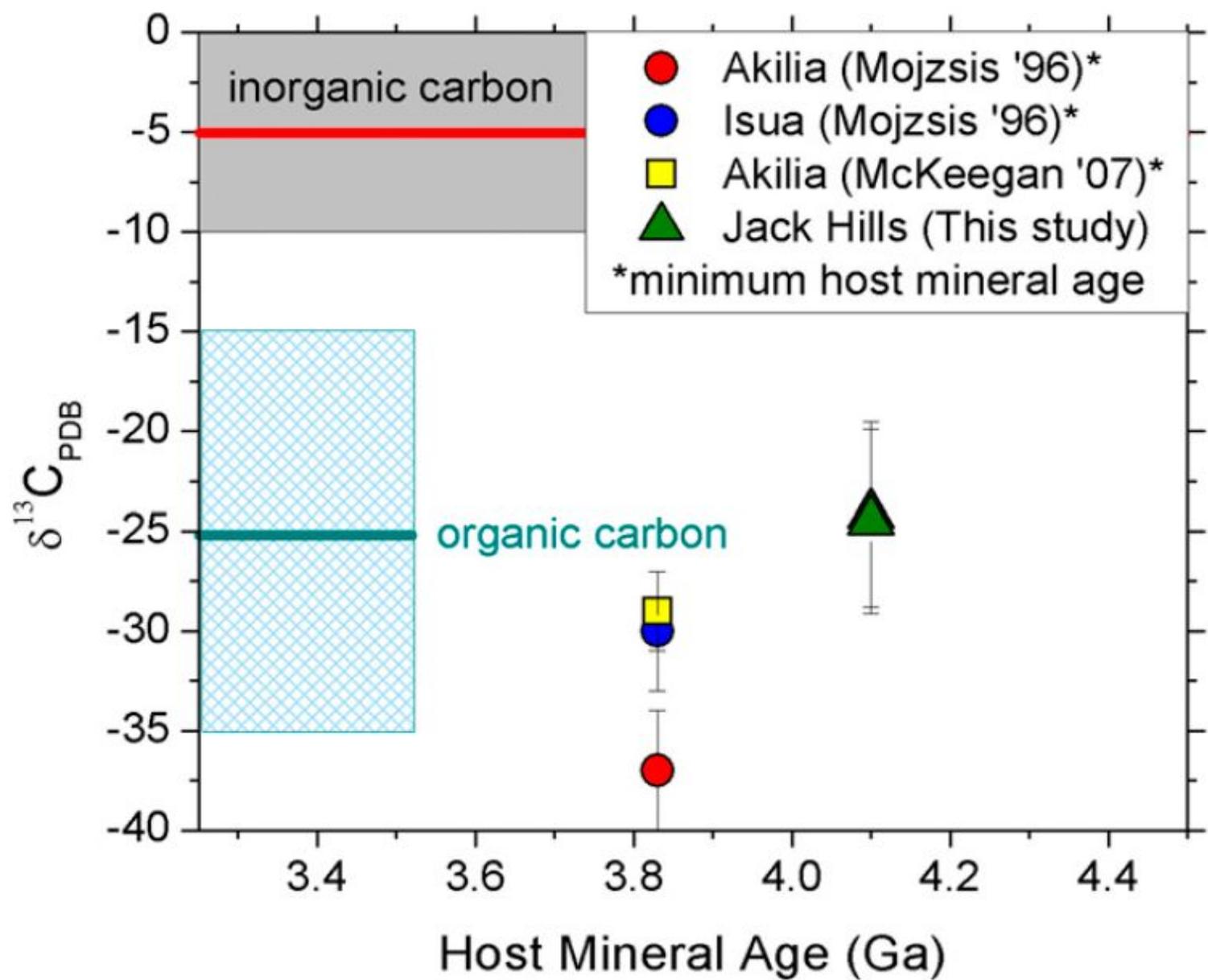


Fig. 2. $\delta^{13}\text{C}$ for Eoarchean–Hadean carbon samples measured via SIMS vs. host mineral age compared with inorganic and organic carbon (organic carbon values from ref. 13; inorganic from ref. 14).