

Сера в раннем докембрии: происхождение неорганических форм жизни и влияние на характер древнейшего сульфидного оруденения

Рассмотрены особенности поведения серы в раннедокембрийской атмосфере, обладающей высокой проводимостью ультрафиолетового облучения и соответственно восстановительным характером по сравнению с современным атмосферным уровнем. Для таких условий свойственно возникновение первичных неорганических биоформ при образовании тиосульфатных химических соединений с металлоорганическими формами и производстве восстановительных форм серы. Эти неорганические биоформы могли давать начало ранним формам жизни на планете и способствовать образованию аутигенного и неаутигенного сульфидного оруденения в древнейших палеоархейских (3,8–3,4 млрд лет) осадочно-вулканогенных комплексах пород.

Ключевые слова: ранний докембрий, неорганические биоформы, аутигенное и неаутигенное сульфидное оруденение.

S. I. TURCHENKO (IPGG RAS)

Sulphur in the Early Precambrian: the origin of inorganic lifeforms and the influence on the nature of the oldest sulphide mineralization

Patterns of sulphur behavior in the Early Precambrian atmosphere, characterized by high conductivity of ultraviolet irradiation and, accordingly, a reducing character as compared to the present-day atmospheric level, are discussed. Such conditions are characterized by the emergence of primary inorganic bioforms during the formation of thiosulphate chemical compounds with organometallic forms and the production of reducing forms of sulphur. These inorganic bioforms could give rise to early lifeforms on the planet and contribute to the formation of authigenic and non-authigenic sulphide mineralization in the oldest Paleoproterozoic (3,8–3,4 Ga) sedimentary-volcanogenic rock complexes.

Keywords: Early Precambrian, inorganic bioforms, authigenic and non-authigenic sulphide mineralization.

Для цитирования: Турченко С. И. Сера в раннем докембрии: происхождение неорганических форм жизни и влияние на характер древнейшего сульфидного оруденения // Региональная геология и металлогения. – 2022. – № 89. – С. 87–92. DOI: 10.52349/0869-7892_2022_89_87-92

Введение. Характер поверхностной зоны Земли всегда определялся физическим и химическим взаимодействием между корой, гидросферой, атмосферой и нарождающейся биосферой в периоды геохимических и тектонических циклов с участием биологически важных компонентов, таких как H, C, N, O, P, S, Fe и некоторых других. Явной отметки начала совместной эволюции атмосферы, гидросферы с геосферами и изначальными жизненными биоформами трудно было получить при исследовании этих вопросов. Поскольку природа атмосферы Земли подвергается вековым изменениям, то лучше всего проследить эти взаимоотношения, используя множественность происхождения сернистых (сульфатно-сульфидных) соединений (микромолекулярно-органогенных и химических неорганогенных) в хадей-палеоархейский (4,0–3,4 млрд лет) этап становления планеты Земля.

Сера и раннедокембрийская атмосфера. Количественные построения по составу архей-

протерозойской атмосферы многие годы основывались на чувствительных к изменению окислительно-восстановительных условий минералов в породах, используемых в качестве параметров для расчетных моделей. Преобладающая идея состояла в том, что уровень свободного кислорода (O_2) в архее (3,6–2,5 млрд лет) был значительно ниже современного значения парциального давления кислорода (pO_2), равного -2 в атмосфере, остающегося неизменным с 2,3 млрд лет [8; 17]. По альтернативной гипотезе предполагалось, что неокислительной поверхностная зона была только на протяжении архея [27]. Эти аргументы о неокисном архее применялись также и для эона хадей (4,0–3,6 млрд лет) на Земле. Некоторые геологические обзоры привлекали это для объяснения, например, фактов, отмечающих, что обломочные зерна уранинита и пирита в осадках древнее 2,3 млрд лет оказались неокисленными, также, как и другие геохимические данные, например, отношение Fe^{2+} к Fe^{3+} в палеопочвах указывало на глобальность

безкислородной обстановки во время их образования [18; 21].

Как определили С. Дж. Мойзис и соавторы [11], интенсивное производство изотопов серы на Земле при газовой-фазных реакциях в ультрафиолетпроводящей неокисной атмосфере и сохраняющееся в земных породах отсутствие океанических сульфатов подчиняется трем фундаментальным закономерностям природы ранней атмосферы Земли:

1 – Определение данных $\delta^{33}\text{S}$ по сравнению с $\delta^{34}\text{S}$ из серосодержащих минералов в раннедокембрийских отложениях показывает, что эффективное окисление серы в поверхностной зоне и гомогенизация восстановленных и окисленных резервуаров серы или отсутствовало, или было довольно слабым. В изучаемой модели А. А. Павлов и Дж. Ф. Кастинг [17] показали, что в палеопочвах и обломочных минералах (уранинита и пирита) уровни $p\text{O}_2$ имели значения ниже $\sim 10^{-6}$ по сравнению с современным значением парциального уровня кислорода в атмосфере. Авторы пришли к заключению, что микробиальная способность организмов к восстановлению серы закончилась с ростом атмосферного кислорода в протерозое. Это заключение существенно потому, что для стандартных отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в изотопных анализах барита (BaSO_4) из месторождений с возрастом около 3,5 млрд лет формации Дрессер в кратоне Пилбара (Западная Австралия) Й. Шен с соавторами [23] определили, что значения $\delta^{34}\text{S}$ свидетельствовали об эффективном проявлении микробиальной сульфатредукции в породах возраста 3,5 млрд лет. Такие исследования потребовали пересмотра источников образования изотопов серы в породах с возрастом от архея до 2,3 млрд лет, что показано в работе Х. Страусса [24].

2 – Эксперименты по оценке условий, необходимых для фотолиза серных газов при ультрафиолетовом облучении в высоких слоях атмосферы и исследования величины изотопного фракционирования в продуктах этого фотолиза

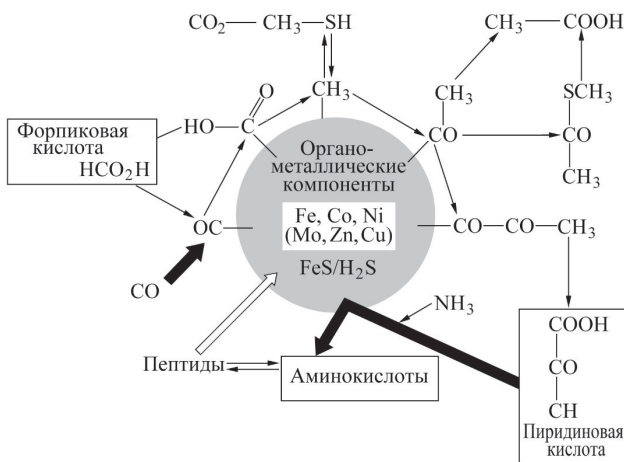
(см. обзор [5]), показали возможности производства широкого ранга изотопов серы, образовывавшихся в сульфидах архейских вулканогенно-осадочных пород.

3 – Фракционирование изотопов серы сохраняется от гомогенизации в океанических сульфатных резервуарах только в атмосфере, где $p\text{O}_2 = 10^{-6}$ современного атмосферного уровня. А. А. Павлов и Дж. Ф. Кастинг [17] заключили, что невозможно сохранять отношение $\delta^{33}\text{S}/\delta^{34}\text{S}$ в высококислородной атмосфере. В таких моделях окончание фракционирования изотопов серы в геологических слоях достигалось даже раньше, чем $p\text{O}_2$ становилось равным 10^{-6} современного атмосферного уровня. Это наблюдалось иногда и в палеопротерозойских породах, накопившихся 2,42–2,35 млрд лет назад [16].

Значение серы для раннедокембрийских признаков жизни и древнейшей сульфидной минерализации на Земле.

Сера играет центральную роль в биологических системах и проявлении геномической и метаболической деятельности микроорганизмов со времени их зарождения около 4 млрд лет назад [6]. Начало изучения эволюционных взаимоотношений микроорганизмов было положено со времени сравнительного анализа геномов хемофоссилий, привлекаемых для установления филогенетических взаимоотношений [28]. Сейчас эта методика широко используется для исследования эволюционной истории жизни, восстанавливающей молекулярную биохимическую наследственность [15] и заключающуюся в том, что вся жизнь на Земле может быть классифицирована по трем крупным доменам филогенетического дерева: прокариоты (бактерии) и → археаты → эукариоты (палеонтологически изучаемые ископаемые организмы). В этом контексте анализ изотопного состава серы архейских осадочных пород был проведен для изучения длительного микробиального метаболизма [22], а позднее привязан к палеонтологическим и геологическим событиям [2; 3].

Восстановленная сера в виде H_2S и ее неорганические производные – тиосоединения (R-SH), где R – положительный ион тиосолей (CO-S), могут образовывать органо-сернистые компоненты из гидратированных конденсатов карбоксильной кислоты (R-COOH) и ее тиолиты по простым реакциям: $\text{R-COOH} + \text{R-SH} = \text{R-OSR} + \text{OH}_2$. Вероятно, такие компоненты были участниками в большинстве основных протометаболических процессов. Во всех процессах, одновременных с этими, металлосульфидные кластеры играли центральную каталитическую роль и имели важное значение для установления раннего сульфидного оруденения в гидротермально-вулканогенных отложениях, связанных с такими, обеспечивающими возникновение жизни обстановками [20]. Гидротермальные ячейки, формирующиеся в обстановках горячих пород на контакте с водной средой, могли существовать не только в палеоархее (3,6–3,4 млрд лет),



Основные протобиотические реакции, которые происходили в так называемом железо-сернистом мире [26]

но, возможно, и в эоархейское время (3,8–3,6 млрд лет), относящееся к концу хадейского эона (4,0–3,6 млрд лет) [19]. Как основу для «железо-сульфидной» теории первичного происхождения жизни на Земле Г. Вахтерхаузер [26] предложил автотропический протометаболизм маломолекулярно-весовых образований (рисунок) в гидротермальных обстановках. По этому направлению Г. Д. Коди и соавторы [4] предложили экспериментальную поддержку образования пиридиновой кислоты ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$) из форпиковой (HCO_2H) в присутствии сернистых органометаллических компонентов, таких как нонилмеркоптан $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{S})_2(\text{CO})_6$ – железистый пептид аминокислоты и сульфида железа (FeS), – в высокотемпературных условиях и давлении (250 °С и 200 МПа) сходных с обстановкой водной океанической коры вблизи вулканических центров. Смешение продуктов этих реакций производит биомолекулярные соединения, такие как аминокислоты и нуклеосоединения [14]. По отдаленной аналогии с $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}$ системой происходит образование FeS_2 по реакции: FeS (пирротин – типичный минерал космической пыли и железо-каменных метеоритов) + $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2$ (пирит) + H_2 . При этой реакции выделяется молекулярный водород, который является сильнейшим восстановителем, что и определяет его важную роль в небиологическом органокислотном синтезе молекулярного водорода в условиях существования Земли в доархейском эоне хадей. Поэтому появление сульфидно-рудных зон в палеоархейской и доархейской (хадейской) коре не должно вызывать удивление. По такому сценарию электронные формы, такие как S^0 (элементарная форма серы) либо S , восстановленная в коре из сульфатных гидротермальных флюидов или же синтезированных карбонильных железо-сернистых кластеров [4], могли послужить источниками для раннедокембрийского сульфидного рудообразования.

Изначально возникновение жизнеобеспечивающих химических соединений производилось в гидротермальных условиях восстановления серы из сернистых компонентов с дальнейшим их молекулярно-филогенетическим развитием [13].

Сульфаты и другие окисленные формы серы выступали как электронные акцепторы для разных форм бактериальной жизни, исполнявших роль микробильных восстановителей серы из сульфатов, которые в земной коре появились в виде минеральных залежей в палеоархее, например формация Дрессер и месторождения барита в кратоне Пилбара, Австралия [10].

После начала мировой оксигенации в палеопротерозое возникновение сульфат-редуцированных сульфидных месторождений стало обычным минеральным образованием. Ранние метаболические циклы жизни давали начало производству металл-сульфидного эо- и палеоархейского оруденения за счет метаболизации вулканогенных сернистых газов, таких как H_2S , SO_2 и элементарной серы.

Не только Fe в соединениях типа металл – сера с биохимией используется в неорганической химии, но также и другие металлы, такие как Zn, Mo, Co, Ni, особенно характерные для мафических и ультрамафических пород, где они присутствуют в виде соединений с серой. Так, например, средние содержания в породах типа MORB достигают (в ppm): Zn 79, Mo 0,46, Co 47 и Ni 150 [7; 12]. Микробильное восстановление сульфатов происходит анаэробным путем, при котором SO_4^{2-} используется как электронный акцептор для восстановления до H_2S в общей форме: $\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ – и применяется в дальнейшем для формирования сульфидного (колчеданного, по терминологии А. Н. Заварицкого) оруденения в породах и месторождениях раннего докембрия (3,8–3,4 млрд лет).

Известным примером такого древнейшего сульфидного оруденения могут служить породы серии Варравуна в кратоне Пилбара, Западная Австралия. Кратон Пилбара обладает геологической историей около 800 млн лет начиная с 3655 млн лет – возраста тоналито-гнейсов – и до 2830 млн лет – наиболее молодых гранитов гранит-зеленокаменной области. Серия Варравуна гранит-зеленокаменной области сложена преимущественно метабазальтами, но присутствуют также метаандезитовые и метариолитовые слои с возрастом 3472–3463 млн лет, вмещающие древнейшие колчеданные месторождения Биг-Стабби, Находка Леннона и группы рудопроявлений Серные Родники [10]. Месторождение Биг-Стабби, хотя и небольшое по запасам (0,1–0,2 млн т), но с высоким содержанием цветных металлов (Zn 13,8 %, Pb 4,5 %, Ag 350 г/т), обладает Pb-Pb модельным возрастом 3472 млн лет, подтвержденным U-Pb методом по циркону из вмещающих пород [10]. Остальные проявления сульфидных руд менее значительные по запасам, но все же отличаются высокими содержаниями Cu и Zn. Здесь же присутствуют многочисленные проявления баритовой (BaSO_4) минерализации и крупное месторождение барита Северный Полюс (North Pole). Текстуры особенности минерализации сульфидов (перистые и вуалеобразные текстуры), а также серицитизация и каолинизация околорудных изменений пород свидетельствуют о возможном рудоотложении из горячих вулканогенных источников и микробильном восстановлении серы сульфидов из сульфатов, происходящих на морском дне. Геохимические аномалии, какими и являются вулканогенные колчеданные месторождения, сложены главным образом пиритом с примесями халькопирита и сфалерита в медно-цинковых месторождениях, к которым добавляется галенит в колчеданно-полиметаллических месторождениях. В колчеданных месторождениях архея обычно проявляется зональность, выраженная в том, что в нижних частях вмещающих пород (преимущественно базальтоидных) вулканогенных месторождений концентрируются руды, обогащенные медью, а в верхних, где наблюдаются скопления

андезит-дацит-липаритовых вулканитов, пиритовые руды обогащены цинком. Имеются вариации в деталях такого распределения металлов, но в целом это соблюдается для колчеданных месторождений на протяжении всей архейской истории, что, вероятно, связано также с выборочным метаболизмом ранних прокариот (бактериальных или археатных) микроорганизмов.

Характерные особенности природы аутигенной и неаутигенной серы в раннедокембрийских осадочно-метаморфических породах. Аутигенная сера. Сульфат-редуцирование (восстановление серы) при биохимическом метаболизме происходит предпочтительнее для $^{32}\text{SO}_4^{2-}$, чем $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ при производстве H_2S с ранжированными значениями $\delta^{34}\text{S}$ между -4 и 6 ‰ [5]. Микробный производитель H_2S может реагировать с растворенными в морской воде ионами Fe^{2+} или другими катионами металлов, образуя сульфиды металлов (т. е. рудную минерализацию) по реакции: $2\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2$. Таким методом образуется аутигенная сульфидная минерализация, несущая комбинированный масс-изотопный состав без значительного изотопного фракционирования. Эти изотопные соотношения могли входить и сохраняться в геологических объектах как аутигенные сульфиды. Изотопный состав серы сульфидов из первичных осадочных и вулканогенных пород может использоваться в качестве маркеров для выявления микробной природы серы.

Неаутигенная сера. Поскольку сера широко распространена в земных условиях и встречается в окисной, нейтральной (в виде элемента) и восстановленной (сульфиды) формах, она легко участвует в породообразующих циклах. Критерии, используемые для различения осадочных (аутигенных) и гидротермальных (неаутигенных) сульфидов, включают кристаллический габитус, изотопный состав серы и иногда необычно высокое содержание следовых элементов. Детритусовые сульфиды, которые могут быть идентифицированы по их окатанным формам и ассоциациям с другими детритусовыми минералами, обычно древнее, чем возраст самих осадочных пород. Образование неаутигенных сульфидов может происходить при ассимиляции серы из вмещающих осадочных пород во время взаимодействия вода – порода, и поэтому они несут в себе значения $\delta^{34}\text{S}$ вмещающих пород. Пирит в таких осадочных породах может иметь значения микробного восстановления серы из воднорастворенных сульфатов, а последующая гидротермальная циркуляция серы – привести Си или другие компоненты в образующиеся минералы (например халькопирит) с теми же значениями $\delta^{34}\text{S}$, как и в ранее существовавшем пирите. Высокие концентрации следовых металлов, таких как Co, Zn и Ni в сульфидах, могут указывать на взаимодействие с магматическими или метаморфогенными флюидами при формировании неаутигенных сульфидов.

Что касается габитуса кристаллических форм сульфидов, то они, в отличие от аутигенных, могут относиться только к большим евгедральным формам кристаллов, которые имеют явно перекристаллизационное метаморфогенное происхождение. Такие формы сульфидов характерны для мест распространения древнейших архейских вулканогенно-осадочных комплексов, где могло быть прослежено образование серы в сульфидах при метаболизме жизнедеятельности первичных микроорганизмов. Сульфиды часто наблюдаются в древнейших осадочно-вулканогенных породах, минеральные формы сульфатов также встречаются в породах древнее 3,4–3,5 млрд лет [9], но гораздо реже – Западная Австралия, Южная Африка и Западная Гренландия (обзор [25]). Это происходит из-за того, что еще существует малочисленность определений изотопных составов серы сульфатов в породах возрастного интервала 3,5–3,2 млрд лет и особенно древнее 3,5 млрд лет. Однако все же имеются данные о значениях $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов в метаосадочных породах формации Исуа в Западной Гренландии с возрастом около 3,8 млрд лет. Они не очень отличаются от значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов (между $+2,7$ и $+8,7$ ‰) морских осадков возраста 3,4–3,5 млрд лет в Западной Австралии [24]. Такие данные о соотношениях легких и тяжелых изотопов серы в древнейших (3,8–3,5 млрд лет) отложениях свидетельствуют о физико-химическом состоянии атмосферы вблизи водно-коровой поверхности ранней Земли, характеризующейся одинаковым поведением изотопов серы в такие давние промежутки времени. С точки зрения химии окружающей среды данные по составу изотопов серы, свойственных для древнейших отложений раннего докембрия, указывают на неокисные обстановки в морских палеобассейнах и незначительную концентрацию сульфатов, растворенных в морской воде.

Заключение. Сера, ранние формы жизни и сульфидной минерализации в раннем докембрии Земли. Из главных элементов, влияющих на формирование примитивных форм микроорганизмов и, благодаря им, – на восстановительную способность окружающей среды, сера – наиболее значима и определяет возможность образования древнейшего сульфидного оруденения на Земле. В химии давно было определено, что сера является участником в наиболее важных процессах в неорганической геохимии и служит мостом между неорганическим миром и биохимией. Это связано с ее химической активностью, особенно выраженной в значительных взаимодействиях между изотопами ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S , вызывающих восстановительный потенциал через валентное состояние серы (от 2– до 6+), а также отмеченной в тенденции образовывать ионную и ковалентную формы в широких пределах. Минералы серы и ее изотопы могут быть использованы в геохимии для прослеживания изверженных, осадочных, метаморфических, гидротермальных, атмосферных и биологических процессов от древнейших

докембрийских до современных времен. Новые пути в исследованиях переходных металлов (см. обзор [1]) и Fe в системах со стабильными изотопами будут востребованы в изучении физико-химического состояния Земли в раннедокембрийское время и познании неорганических форм, ведущих к возникновению жизни. Хемогенные прокариоты, появившиеся в эо- и палеоархейских вулканогенно-осадочных комплексах, способствовали образованию ранней аутигенной и более поздней неаутигенной сульфидной минерализации, ведущих к формированию древнейшего (3,8–3,4 млрд лет) сульфидного оруденения, фиксируемого в кратонах Пилбара (Австралия), Каапвааль (Южная Африка) и в Юго-Западной Гренландии.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГГД РАН: FMUW-2022-0004.

1. Anbar A. D., Knoll A. H. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – Pp. 1137–1142.

2. Canfield D. E. The evolution of the Earth surface: sulfur reservoir // *American Journal of Science*. – 2004. – Vol. 304. – Pp. 839–861.

3. Canfield D. E., Raiswell R. The evolution of the sulfur cycle // *American Journal of Science*. – 1999. – Vol. 299. – Pp. 697–723.

4. Cody G. D. Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate / G. D. Cody, N. Z. Boctor, T. R. Filley, R. M. Hazen, J. H. Scott, A. Sharma, H. S. Yoder // *Science*. – 2000. – Vol. 289. – Pp. 1337–1340.

5. Farquhar J. Observation of wavelength sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere / J. Farquhar, J. Savarino, S. Aireau, M. H. Thiemens // *Journal of Geophysical Research: Planets*. – 2001. – Vol. 106 (E12). – Pp. 32829–32839.

6. Fraústo da Silva J. J. R., Williams R. J. P. *The Biological chemistry of the Elements*. Second ed. – New York: Oxford University Press, 2001. – 575 p.

7. Hofmann A. W. Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust and oceanic crust // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1988. – Vol. 90. – Pp. 297–314.

8. Holland H. D. Early Proterozoic atmosphere change / ed. by S. Bengtson // *Early Life on Earth: Nobel Symposium*. – New York: Columbia University Press, 1994. – Vol. 84. – Pp. 237–244.

9. Huston D. L., Logan G. A. Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – Vol. 220. – Pp. 41–55.

10. Huston D. L., Morant P., Pirajno F. et al. Paleoproterozoic mineral deposits of the Pilbara Craton: genesis, tectonic environment and comparisons with younger deposits // *Earth's oldest rocks* / Ed by M. J. Van Kranendonk, R. H. Smithies and V. Bennet. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – Chpt. 4. – Pp. 411–450.

11. Mojzsis S. J. Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulphides determined by ion microprobe analysis / S. J. Mojzsis, C. D. Coath, J. P. Greenwood, K. D. McKeegan, T. M. Harrison // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – Vol. 67. – Pp. 1635–1658.

12. Newsom H. E. Siderophile and chalcophile element abundances in oceanic basalts, Pb isotope evolution and growth of the Earth's core / H. E. Newsom, W. M. White,

K. P. Jochum, A. W. Hofmann // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1986. – Vol. 80. – Pp. 299–313.

13. Nisbet E. G., Sleep N. The habitat and nature of early life // *Nature*. – 2001. – Vol. 409. – Pp. 1083–1091.

14. Orgel L. The origin of life – a review of facts and speculations // *Trends in Biochemical Sciences*. – 1998. – Vol. 23. – Pp. 491–495.

15. Pace N. R. The universal nature of biochemistry // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2001. – Vol. 98. – Pp. 805–808.

16. Papineau D., Mojzsis S. J., Schmitt A. K. Multiple sulfur isotopes from Paleoproterozoic Huronian interglacial sediments and the rise of atmospheric oxygen // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2007. – Vol. 255. – Pp. 188–212.

17. Pavlov A. A., Kasting J. F. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere // *Astrobiology*. – 2002. – Vol. 2. – Pp. 27–41.

18. Rasmussen B., Buick R., Holland H. D. Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia: Reply // *Geology*. – 1999. – Vol. 27. – Pp. 1152–1152.

19. Russell M. J., Arndt N. T. Geodynamic and metabolic cycles in the Hadean // *Biogeosciences*. – 2005. – Vol. 2. – Pp. 97–111.

20. Russell M. J., Martin W. The rocky roots of the acetyl-CoA pathway // *Trends in Biochemical Sciences*. – 2004. – Vol. 29. – Pp. 358–363.

21. Rye R., Holland H. D. Paleo soils and the evolution of atmospheric oxygen: A critical review // *American Journal of Science*. – 1998. – Vol. 298. – Pp. 621–672.

22. Schidlowski M., Hayes J. M., Kaplan I. R. Isotopic inference of ancient biochemistries: Carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen / J. W. Schopf (ed.) // *Earth's Earliest Biosphere. Its Origin and Evolution*. – Princeton, NJ: Princeton University Press, 1983. – Pp. 149–186.

23. Shen Y., Buick R., Canfield D. E. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era // *Nature*. – 2001. – Vol. 410. – Pp. 77–81.

24. Strauss H. Sulphur isotopes and the early Archean sulphur cycle // *Precambrian Research*. – 2003. – Vol. 126. – Pp. 349–361.

25. Van Kranendonk M. J. Volcanic degassing, hydrothermal circulation and the flourishing of early life on Earth: new evidence from the Warrawoona Group, Pilbara Craton, Western Australia // *Earth Science Reviews*. – 2006. – Vol. 74. – Pp. 197–240.

26. Wächtershäuser G. Life as we don't know it // *Science*. – 2000. – Vol. 289. – Pp. 1307–1308.

27. Watanabe Y. Carbon, nitrogen and sulfur geochemistry of the Archean and Proterozoic shales of the Kaapvaal Craton, South Africa / Y. Watanabe, H. Naraoka, D. J. Wronkiewicz, K. C. Condie, H. Ohmoto // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – Vol. 61. – Pp. 3441–3459.

28. Woese C. R. Interpreting the universal phylogenetic tree // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2000. – Vol. 97. – Pp. 8392–8396.

1. Anbar A. D., Knoll A. H. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? *Science*, 2002, vol. 297, pp. 1137–1142.

2. Canfield D. E. The evolution of the Earth surface: sulfur reservoir. *American Journal of Science*, 2004, vol. 304, pp. 839–861.

3. Canfield D. E., Raiswell R. The evolution of the sulfur cycle. *American Journal of Science*, 1999, vol. 299, pp. 697–723.

4. Cody G. D., Boctor N. Z., Filley T. R., Hazen R. M., Scott J. H., Sharma A., Yoder H. S. Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate. *Science*, 2000, vol. 289, pp. 1337–1340.

5. Farquhar J., Savarino J., Aireau S., Thiemens M. H. Observation of wavelength sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2001, vol. 106 (E12), pp. 32829–32839.
6. Fraústo da Silva J. J. R., Williams R. J. P. The Biological chemistry of the Elements. Second ed. New York, Oxford University Press, 2001, 575 p.
7. Hofmann A. W. Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, vol. 90, pp. 297–314.
8. Holland H. D. Early Proterozoic atmosphere change. In Bengtson, S. (ed.): *Early Life on Earth: Nobel Symposium*. New York, Columbia University Press, 1994, vol. 84, pp. 237–244.
9. Huston D. L., Logan G. A. Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, vol. 220, pp. 41–55.
10. Huston D. L., Morant P., Pirajno F. et al. Paleoarchean mineral deposits of the Pilbara Craton: genesis, tectonic environment and comparisons with younger deposits. In Van Kranendonk, M. J., Smithies, R. H., Bennet, V. (eds.): *Earth's oldest rocks*. Amsterdam, Elsevier, 2007, chpt. 4, pp. 411–450.
11. Mojzsis S. J., Coath C. D., Greenwood J. P., McKeegan K. D., Harrison T. M. Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulphides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, pp. 1635–1658.
12. Newsom H. E., White W. M., Jochum K. P., Hofmann A. W. Siderophile and chalcophile element abundances in oceanic basalts, Pb isotope evolution and growth of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, vol. 80, pp. 299–313.
13. Nisbet E. G., Sleep N. The habitat and nature of early life. *Nature*, 2001, vol. 409, pp. 1083–1091.
14. Orgel L. The origin of life – a review of facts and speculations. *Trends in Biochemical Sciences*, 1998, vol. 23, pp. 491–495.
15. Pace N. R. The universal nature of biochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2001, vol. 98, pp. 805–808.
16. Papineau D., Mojzsis S. J., Schmitt A. K. Multiple sulfur isotopes from Paleoproterozoic Huronian interglacial sediments and the rise of atmospheric oxygen. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, vol. 255, pp. 188–212.
17. Pavlov A. A., Kasting J. F. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, 2002, vol. 2, pp. 27–41.
18. Rasmussen B., Buick R., Holland H. D. Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia: Reply. *Geology*, 1999, vol. 27, pp. 1152–1152.
19. Russell M. J., Arndt N. T. Geodynamic and metabolic cycles in the Hadean. *Biogeosciences*, 2005, vol. 2, pp. 97–111.
20. Russell M. J., Martin W. The rocky roots of the acetyl-CoA pathway. *Trends in Biochemical Sciences*, 2004, vol. 29, pp. 358–363.
21. Rye R., Holland H. D. Paleo soils and the evolution of atmospheric oxygen: A critical review. *American Journal of Science*, 1998, vol. 298, pp. 621–672.
22. Schidlowski M., Hayes J. M., Kaplan I. R. Isotopic inference of ancient biochemistries: Carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In Schopf, J. W. (ed.): *Earth's Earliest Biosphere. Its Origin and Evolution*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1983, pp. 149–186.
23. Shen Y., Buick R., Canfield D. E. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era. *Nature*, 2001, vol. 410, pp. 77–81.
24. Strauss H. Sulphur isotopes and the early Archean sulphur cycle. *Precambrian Research*, 2003, vol. 126, pp. 349–361.
25. Van Kranendonk M. J. Volcanic degassing, hydrothermal circulation and the flourishing of early life on Earth: new evidence from the Warrawoona Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Earth Science Reviews*, 2006, vol. 74, pp. 197–240.
26. Wächtershäuser G. Life as we don't know it. *Science*, 2000, vol. 289, pp. 1307–1308.
27. Watanabe Y., Naraoka H., Wronkiewicz D. J., Condie K. C., Ohmoto H. Carbon, nitrogen and sulfur geochemistry of the Archean and Proterozoic shales of the Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, vol. 61, pp. 3441–3459.
28. Woese C. R. Interpreting the universal phylogenetic tree. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, vol. 97, pp. 8392–8396.

Турченко Станислав Иванович – доктор геол.-минерал. наук, гл. науч. сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук (ИГГД РАН). Наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, Россия, 199034. <turchsi@mail.ru>

Turchenko Stanislav Ivanovich – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Chief Researcher. Institute of Precambrian Geology and Geochronology Russian Academy of Sciences (IPGG RAS). 2 Naberezhnaya Makarova, St. Petersburg, Russia, 199034. <turchsi@mail.ru>