

Joachim Reitner/Jan-Peter Duda

„Bio“-Signaturen in den ältesten Gesteinen – eine kritische Betrachtung



Joachim Reitner, Mitglied der Akademie seit 1998

Eine große Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten beschäftigt sich mit den ältesten Lebensspuren („*Biosignaturen*“) auf der Erde. Das Auffinden möglichst alter Biosignaturen ist von grundlegender Bedeutung, um den Ursprung des Lebens besser eingrenzen und verstehen zu können. Gesteine und Minerale aus der Frühzeit unseres Planeten (Hadaikum bis frühes Archaikum; älter als 3,2 Mrd. Jahre) sind allerdings aufgrund der langen und sehr wechselvollen Geschichte der Erde nur selten erhalten. Wichtige Regionen mit solchen Gesteinen sind in Grönland und Kanada ($\leq 3,8$ Mrd. J.) sowie Südafrika und Australien ($\leq 3,5$ Mrd. J.) zu finden. Aber

auch die Gesteinsserien in diesen Regionen haben in der Regel mehrere gravierende metamorphe Prozesse durchlaufen, so dass die ursprünglichen Archive stark verändert wurden. Mögliche Biosignaturen lassen sich daher, wenn überhaupt, nur sehr eingeschränkt identifizieren.

Stabile Kohlenstoff-Isotopensignaturen von organischem Material

Manfred Schidlowski publizierte 1988 und 2001 bahnbrechende Arbeiten über die kohlenstoff-isotopische Zusammensetzung ($\delta^{13}\text{C}$) von organischem Material, das in 3,8 Mrd. J. alten Gesteinen des Isua-Grünsteingürtels in Westgrönland enthalten ist. Dieses makromolekulare organische Material (Kerogen) wies $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von ca. -27% auf (eine starke Abreicherung von ^{13}C gegenüber ^{12}C). Diese Werte sind charakteristisch für organisches Material, das durch biologische Kohlenstofffixierung gebildet wird (z.B. durch photoautotrophe Organismen), so dass es sich um eine Biosignatur frühesten Lebens auf der Erde handeln könnte. Schidlowskis Befunde wurden später durch verschiedene Autoren bestätigt und erweitert (Mojzsis et al. 1996, Rosing et al. 1999). Dabei wurden in 3,9 Mrd. J. alten Gesteinen der Insel Akilia (Grönland) auch organisches Material beschrieben, das $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ca. -50% aufwies – ein typisches Kennzeichen eines chemoautotrophen Stoffwechsels. Allerdings konnten diese Werte durch spätere Evaluierungen an den gleichen Proben nicht bestätigt werden (Lepland et al. 2005). Ein weiteres klassisches Beispiel ist die C-Signatur von Methan, das in Fluid-Einschlüssen in Cherts (mikrokristalliner Quarz) der 3,5 Mrd. J. alten Dresser-Formation (Pilbara, Westaustralien) enthalten

ist und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweist, die auf eine biologische Methanogenese hinweisen (Ueno et al. 2006).

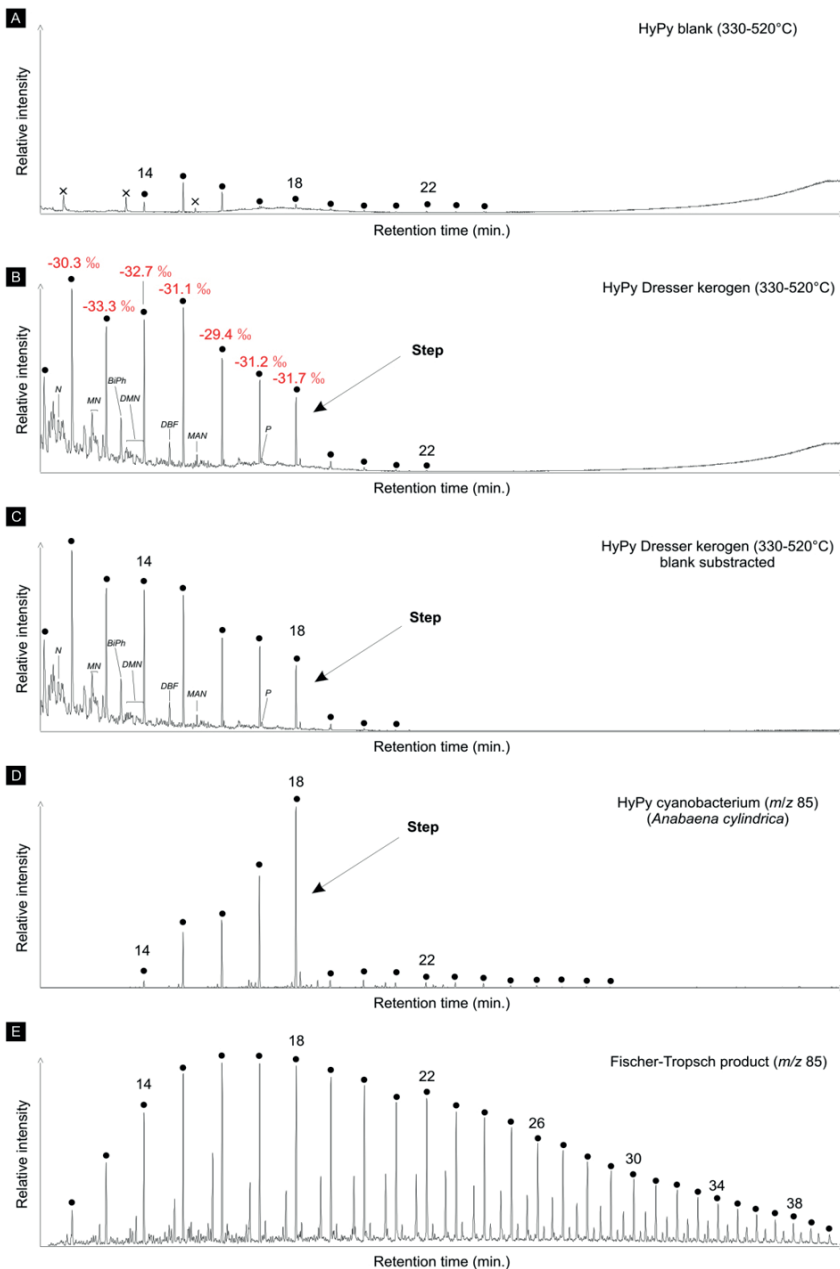


Abb. 1a (S. 52). Dresser Kerogen (3,49 Mrd. J.) Pilbara, Westaustralien. A: Hochtemperatur HyPy Produkt (330-520oC) der Blank Probe. B: Hochtemperatur HyPy Produkt (330-520oC) des Dresser Kerogen mit scharfem Einbruch der n-Alkane nach der Kettenlänge n-C18 mit Komponenten spezifischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ Werten. Hierbei handelt es um die bis dato älteste molekulare Biosignatur. C: Korrektur nach Abzug der Kontaminanten. D: HyPy Produkt des rezenten Cyanobakteriums *Anabaena cylindrica* mit vergleichbaren n-Alkan Ketten-längen (n-C18) wie das Dresser Kerogen. E: Experimentelles Fischer-Tropsch-Typ (FFT) Chromatogram. Die abiogen gebildeten n-Alkane zeigen eine unimodale Verteilung und dieses Muster unterscheidet sich grundsätzlich von dem Dresser Kerogen. (HyPy: katalytische Wasserstoff Pyrolyse); Duda et. Al. 2018).

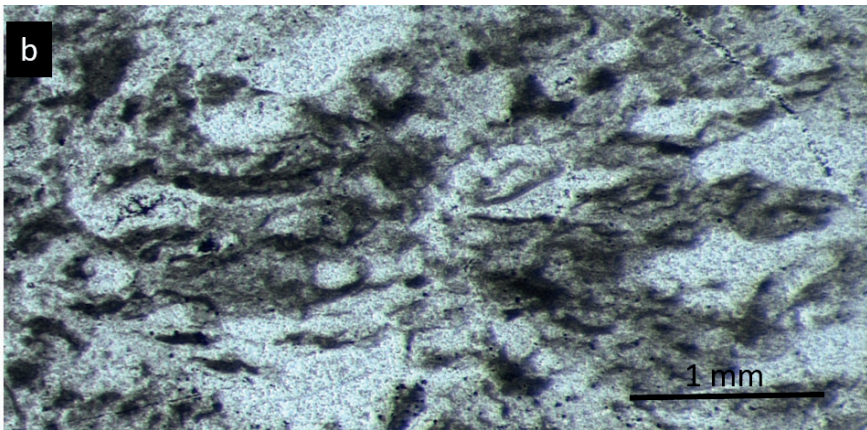


Abb. 1b. Dünnschliffbild des mit der HyPy Methode gemessenen Kerogen. Es zeigt Reste einer Laminierung und somit Hinweise auf eine ursprüngliche Biofilm-Struktur (weitere Daten in Duda et al. 2018).

Angesichts dieser Beobachtungen könnte man nun vielleicht davon ausgehen, dass dieses Archiv ein eindeutiges Zeugnis frühesten Leben auf der Erde darstellt. Problematisch ist allerdings, dass organisches Material auch abiotisch, d.h. gänzlich ohne den Einfluss biologischer Prozesse, synthetisiert werden kann. Ein Schlüsselprozess für die abiotische *in situ* Synthese organischen Materials in geologischen Systemen ist hierbei die hydrothermale Alterierung ozeanischer Kruste – ein Prozess, der insbesondere auf der frühen Erde eine wichtige Rolle gespielt haben dürfte. Entscheidend ist hier, dass im Zuge dieser sog. „Serpentinisierung“ H_2 generiert wird, das in Anwesenheit bestimmter anorganischer oft Ni-reicher Katalysatoren mit CO_2 zu Methan und anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen weiterreagiert („Fischer-Tropsch-Typ-Synthese“; Fischer & Tropsch 1926). McCollom & Seewald (2006) haben experimentell gezeigt, dass auf diesem Wege synthetisierte organische Verbindungen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -36‰ relativ zum Substrat aufweisen können, die normalerweise als typische Signatur biologischer Kohlenstofffixierung angesehen werden. Eine weitere mögliche Quelle für abiotisches organisches Material auf der frühen Erde ist der Eintrag durch Meteorite. Insbesondere kohlige Chondrite können eine Vielzahl iso-

topisch leichter organischer Verbindungen beinhalten, die auf die Erde eingetragen wurden.

Ein weiteres Problem begründet sich in der langen Geschichte alter Gesteinsserien. Manfred Schidlowski wies bereits 1979 darauf hin, dass die Gesteine des Isua-Grünsteingürtels metamorph überprägt wurden, und somit auch die gemessenen „harten“ geochemischen Werte mit Vorsicht zu verwenden seien. So haben Mark van Zuilen et al. (2002, 2003) gezeigt, dass die Gesteine hochmetamorph überprägt wurden (Granulit-Fazies), und Kerogene häufig räumlich mit den anorganischen Mineralen Apatit und Magnetit (Fe_3O_4) assoziiert sind. Raman-spektrographische Charakteristika der Kerogene stimmen mit den maximalen Temperaturen überein, die das Gestein in seiner Geschichte erfahren hat. Dies legt nahe, dass der organische Kohlenstoff u.a. abiotisch durch die thermische Dekomposition von Siderit entstanden sein könnte ($6 \text{FeCO}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{CO}_2 + \text{C}$). Ein solcher Zusammenhang wird auch durch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Materials angedeutet, das mit ca. -10‰ relativ schwer ist und den isotopischen Wert des als Edukt dienenden Siderits nachzeichnet. Mark van Zuilens Team konnte ferner experimentell nachweisen, dass dieser Prozess bei Drücken (P) von rund 5 kbar und Temperaturen (T) von ca. 550°C ablaufen kann – ein P/T-Fenster, das die untersuchten Gesteine durchlaufen haben.

Diese Befunde lassen den frühesten organischen Befund zumindest in Teilen fragwürdig erscheinen. Neben der abiotischen Synthese von organischem Material kommt nun noch ein weiteres Problem hinzu, die Kontamination. So enthalten Gesteine vom Isua Supracrustal Belt (ISB) neben dem im vorigen Absatz diskutierten isotopisch schweren organischen Material auch Kerogene, deren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Einklang mit einem biologischen Ursprung stehen (ca. -25‰). Raman-spektrographische Charakteristika dieser organischen Phasen weisen allerdings darauf hin, dass sie nie so hohen P/T-Bedingungen ausgesetzt waren wie das sie umgebende Gestein – ein weiterer wichtiger Unterschied zu den im vorigen Absatz beschriebenen abiotischen Kerogen (van Zuilen et al. 2002). Dies deutet darauf hin, dass die Platznahme des organischen Materials erst stattgefunden haben kann, *nachdem* das Gestein das maximale P/T-Fenster durchlaufen hat. Die organischen Stoffe haben also ein jüngeres Alter als das sie beherbergende Gestein, es handelt sich um Kontaminationen. Eine spätere Einbringung scheint auch im Falle von organischen Einschüssen in einem 4,1 Mrd. J. alten Zirkon aus den Jack Hills in Westaustralien wahrscheinlich, die aufgrund ihrer $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (ca. -24‰) als Biosignatur interpretiert wurden (Bell et al. 2015). Dieser Zusammenhang zeigt, dass detaillierte petrographische Analysen von Gesteinen notwendig sind, um solide Rückschlüsse hinsichtlich der Validität von möglichen Biosignaturen ziehen zu können.

Molekulare Zusammensetzung von organischem Material

Organismen bilden eine Vielzahl an Lipiden, die zum einen ausreichend *stabil* sind, um auch über geologische Zeiträume hinweg erhalten bleiben zu können, und zum anderen *spezifisch* genug sind, um Rückschlüsse auf den Ursprungsorganismus ziehen

zu können. Die molekulare Struktur von organischen Verbindungen kann daher ebenfalls Aufschluss über einen möglichen biologischen Ursprung geben. Allerdings gibt es hier die gleichen Probleme: Spezifische Verbindungen können durch Druck- und Temperatureinwirkung zerstört werden und es gilt auszuschließen, dass organische Moleküle sekundär eingebracht wurden (z.B. durch Kohlenwasserstoffmigration oder Probenkontamination) (Mißbach et al. 2016; Duda et al. 2018). Zudem können durch Fischer-Tropsch-Typ-Synthese (FTT) gebildete abiotische organische Verbindungen biologischen Lipiden gleichen (Mißbach et al. 2018).

Eine besondere Bedeutung kommt hier der molekularen Analyse von Kerogen zu. Der Begriff „Kerogen“ wird häufig petrographisch-phanologisch verwendet, ist in der organischen Geochemie aber als der Anteil an organischem Material in einem Gestein definiert, der nicht mittels organischer Lösungsmittel extrahierbar ist (im Gegensatz zum volatilen Bitumen). Kerogen bildet sich bereits während der Sedimentation durch im Ablagerungssystem stattfindende Kondensations- und Polymerisationsprozesse. Es bildet den Großteil organischen Materials in geologischen Systemen. Aufgrund seiner makromolekularen Struktur ist Kerogen immobil und verbleibt am Ort seiner Entstehung. Dies hat zur Konsequenz, dass in das Kerogen eingebundene Lipide syngenetisch zum beherbergenden Wirtsgestein sind – eine spätere Kontamination kann für diese Moleküle also ausgeschlossen werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass Moleküle durch die makromolekulare Struktur des Kerogens gegen Temperatur- und Druckeinwirkungen geschützt sind und daher besser erhalten werden als frei vorliegende Verbindungen. Kerogene stellen also wichtige Archive für die Erhaltung von organischen Molekülen dar. Für ihre molekulare Analyse sind jedoch spezielle präparative Verfahren wichtig. Gut erhaltene früharchaische Gesteine (z.B. Pilbara Kraton, Westaustralien; Barberton Grünsteingürtel, Südafrika) enthalten häufig auch relativ große Mengen an Kerogen. In der Literatur wird hier häufig auch inerter oder gar kristalliner Kohlenstoff („Graphit“) mit einbezogen, der jedoch keinerlei molekulare Information mehr beinhaltet. Unabhängig von der genauen Klassifizierung ist das organische Material dabei in einer Vielzahl verschiedener Fazies erhalten, die unter völlig unterschiedlichen Bedingungen gebildet wurden (z.B. benthische mikrobielle Matten, hydrothermale Gänge). Insbesondere im Falle hydrothermaler Fazies ist der Ursprung der enthaltenen organischen Materialien (abiotisch vs. biologisch) häufig sehr umstritten. Wie im Falle der 3,8 Mrd. Jahre alten Gesteine Grönlands (siehe oben) kann die Herkunft der organischen Materialien nicht allein über kohlenstoff-isotopische Charakteristika geklärt werden. Organische Moleküle können hier – sofern erhalten und nachweislich authigen – einen entscheidenden Beitrag leisten.

Wie im vorigen Absatz dargelegt, kann das Kerogen authigene organische Verbindungen enthalten. Diese müssen jedoch zunächst aus dem Kerogen liberalisiert werden, bevor sie mittels etablierter analytischer Verfahren wie Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS) untersucht werden können. In diesem Zusammenhang sind Pyrolyse-Verfahren von großer Bedeutung, da sie erlauben, kovalente Bindungen mittels erhöhter Druck- und Temperaturbedingungen aufzubrechen und

so einzelne Moleküle zu befreien. Der Nachteil ist jedoch häufig, dass das organische Material gleichzeitig alteriert wird und mögliche Biosignaturen so verwischt werden. Das einzige derzeit etablierte Verfahren, dass eine Befreiung von organischen Molekülen aus dem Kerogen ohne gleichzeitige Alterierung erlaubt, ist die katalytische Wasserstoffpyrolyse (HyPy; Love 1995). Dieses Verfahren wurde erfolgreich angewendet, um u.a. unverzweigte Kohlenwasserstoffe (*n*-Alkane) aus archaischen Kerogenen zu gewinnen (Duda et al. 2018). Die maximale Kettenlänge dieser *n*-Alkane ist dabei auf 18 Kohlenstoffatomen begrenzt. Dieses Verteilungsmuster ist ein typisches Merkmal biologischer Lipide, unterscheidet sich jedoch fundamental von abiotischen synthetisierten organischen Verbindungen, die solche klaren Präferenzen nicht aufweisen (Duda et al. 2018). Im Falle der Befunde aus der 3,5 Mrd. Jahre alten Dresser Formation (Duda et al. 2018) handelt sich damit um die bisher älteste nachgewiesene molekulare Biosignatur (Figur 1a,b).

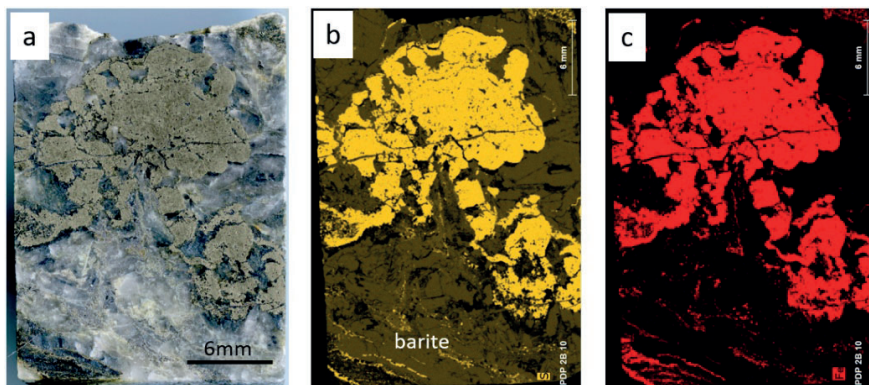


Abb. 2. Pyrit-Stromatolithe der „Black Barite“ Fazies der Dresser Formation (3,49 Mrd.J.). Auf gebankten Barit-Lagen der Dresser Formation bildeten sich sulfidische (Pyrit, Sphalerit) Stromatolith-Lagen (Bohrkern PDP 2b, Probe 10). a: Auflicht Bild eines Blumenkohl-artigen Pyrit-Stromatolith. Der Stromatolith zeigt eine schwache Laminierung. b: Schwefel, Mikro-Röntgen Fluoreszenz (μ -XRF) Elementkartierung. c: Eisen, Mikro-Röntgen Fluoreszenz (μ -XRF) Elementkartierung. Diese sulfidischen Stromatolithe sind die bis dato ältesten erhaltenen Biofilm Strukturen.

Ein vermeintliches Problem in der Interpretation ergibt sich aus der Tatsache, dass die älteste molekulare Biosignatur in einem Kerogen identifiziert wurde, das aus einem hydrothermalen Gang stammt, der bei seiner Bildung subaquatische Basalte durchschlagen hat. Hydrothermale Gänge, die viel organisches Material enthalten, sind ein typisches Phänomen früharchaischer Gesteinsserien (Lindsay 2005). Aufgrund des geologischen Kontextes stellt sich hier unweigerlich die Frage, wie biologisches organisches Material in diese Systeme gelangt sein kann. Wir erklären dieses Phänomen durch eine „Hydrothermale Pumpe“ (Duda et al. 2018): Biologisches Material (z.B. „mariner Schnee“, und Organik benthischer mikrobieller Matten) wird

oberflächennah in hydrothermalen Fluiden angereichert und dann durch Konvektion in der ozeanischen Kruste umverteilt. Solche Umverteilungsprozesse sind auch in modernen hydrothermalen Systemen bekannt (Reinhardt et al. 2019).

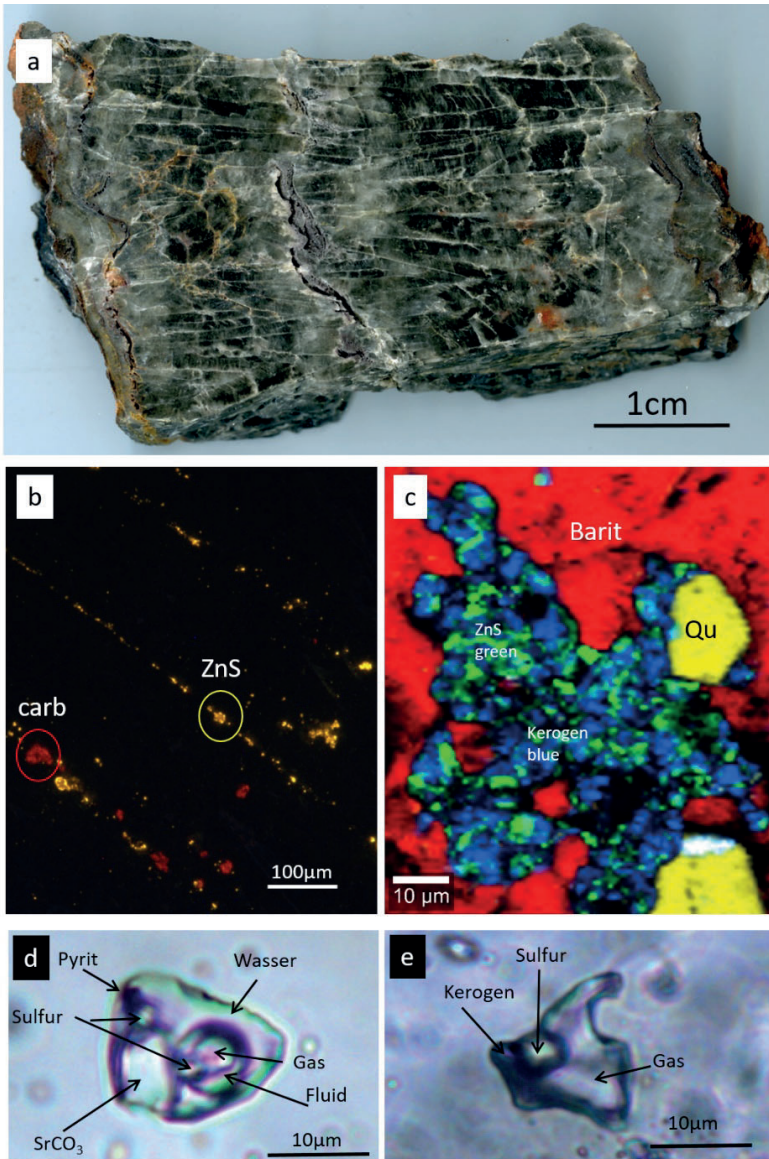


Abb. 3. „Black Barite“ Fazies der Dresser Formation. a: Schwarz-graue Barit-Kristalle der gebankten Barit-Fazies, die angereichert sind an Sulfiden, Kerogen, Fluid- und Fest-Einschlüssen. Ritzt man den Barit, werden H_2S -Gase freigesetzt. b: Mineralische Festeinschlüsse

im Barit (Kathodenlumineszenz Bild). Karbonate lumineszieren rot, Sphalerit (ZnS) luminesziert gelb-orange. c: Raman-spektroskopische Molekülkartierung eines Sphalerit-Einschlusses. Grün: ZnS; Rot: Barit; Blau: Kerogen; Gelb: Quarz. d: Mikroskopisches Bild eines Fluideinschlusses mit Wasser, Pyrit, Schwefel, Strontianit (SrCO_3) und Gaseinschlüssen (CO_2 84%; H_2S 16%). e: Mikroskopisches Bild eines Fluideinschlusses mit Kerogen, nativen Schwefel und Gas (CO_2 76%, H_2S 23,5%, CH_4 0,5%). (weitere Daten in Mißbach et al. 2021)

Organische Strukturen („mikrobielle Fossilien“)

Aus archaischen Cherts (Hornstein, mikrokristalliner Quarz, sedimentäre Kieselgesteine) wurden mehrfach spektakuläre organische Strukturen beschrieben, die aufgrund ihrer filamentösen Morphologien als „mikrobielle Fossilien“ interpretiert wurden (z.B. Apex Chert, Pilbara-Westaustralien, Schopf et al. 1993, 2002, 2018). Die Strukturen sind morphologisch allerdings nicht so klar definiert, wie häufig dargestellt (eigene Untersuchungen), und so gibt es erhebliche Zweifel, ob es sich wirklich um Fossilien handelt (Brasier et al. 2002, 2005, 2015). Versuche, einen biologischen Ursprung der Filamente mittels räumlich hochaufgelöster $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen des an sie gekoppelten organischen Materials zu bestätigen (Schopf 2018) sind gescheitert, da die ermittelten Isotopien zwar im Bereich biologischer Kohlenstofffixierung liegen, aber eben auch durch abiotische Synthese erklärt werden könnten (s.o.). Zudem besteht die interessante Möglichkeit, dass das organische Material zwar biologischen Ursprungs ist, dann aber durch hydrothermale Prozesse umverteilt und erst im Zuge diagenetischer Prozesse reorganisiert wurde. Ein solcher Zusammenhang erscheint nicht zu unwahrscheinlich: Rouillard et al. (2018) haben experimentell gezeigt, dass abiotische Reorganisationsprozesse zur Ausbildung solcher Pseudofossilien („Biomorpha“) führen kann. In diesem Falle wäre das organische Material per se eine Biosignatur, die filamentöse Struktur allerdings nicht. Viele der aus früharchaischen Gesteinen beschriebenen mikrobiellen Fossilien müssen daher auf ihre eigentliche hin Natur untersucht werden.

Sedimentäre Evidenzen für Leben – Mikrobialithe & Stromatolithe

Mikrobialithe (fossilisierte mikrobielle Systeme) zeichnen in vielen Fällen Stoffwechselaktivitäten von diversen Mikroben nach und können daher wichtige Einblicke in frühestes mikrobielles Leben geben. Mikrobialithe, die sich durch einen schichtigen Aufbau auszeichnen, werden als Stromatolithe bezeichnet. Diese entstehen durch die Mineralisation mikrobieller exopolymerer Substanzen (EPS), z.B. saure carboxylierte Polysaccharide oder durch das Einfangen und Einbinden von sedimentären Partikeln („Trapping and Binding“), wobei sich beide Prozesse nicht gegenseitig ausschließen (Arp et al. 1999, Reitner et al. 2000, Ionescu et al. 2014).



Abb. 4. Dolomitischer Stromatolith, 3,35 Mrd.J. alte Strelley Pool Formation, Pilbara, Shaw River, Westseite. Basis des Stromatolith ist flächig laminiert, die Toplage zeigt typische coniforme Wuchsformen. Es handelt sich um die ältesten akzeptierten karbonatischen Stromatolithe. Weitere Daten in Viehmann et al. (2020)

Nutman et al. (2016) haben karbonatische laminierte Strukturen in 3,7 Mrd. J. alten Gesteinen des Isua-Grünsteingürtels in Westgrönland beschrieben und diese als Stromatolithe interpretiert. Sollte diese Interpretation stimmen, würde es sich um die ältesten Stromatolithe auf der Erde handeln. Leider gibt es aber auch in diesem Fall erhebliche Zweifel (Allwood et al. 2018; van Zuilen 2018). Zum einen handelt es sich nur um eine dünne Lage, die scharf-konische Strukturen aber keine deutliche Lamination aufweist. Zum anderen handelt es sich um hoch-metamorphe Gesteine (Amphibolit-Fazies), so dass eine Strukturbildung durch metamorphe und tektonische Prozesse wahrscheinlich erscheint. Aufgrund der enormen Bedeutung der möglichen Stromatolithe wurde die Lokalität von einem internationalen Wissenschaftler-Team erneut besucht, darunter auch Mark van Zuilen. Die entsprechenden Geländebeobachtungen sowie erste erhobene Analysedaten bestätigen die vorgebrachten Zweifel an der Interpretation als Stromatolithe; es scheint sich in der Tat eher um ein Produkt abiotischer und geologischer Prozesse zu handeln.

Die ältesten validierten Stromatolithe finden sich in der ca. 3,5 Mrd. J. alten Dresser Formation (Pilbara Kraton, Westaustralien). Diese weisen primär eine sulfidische Natur auf (Pyrit & Sphalerit) und werden aufgrund morphologisch-textureller

Kriterien und Schwefel-Isotopensignaturen als Produkt sulfatreduzierender Mikroorganismen angesehen (Phillipot 2007, 2009; van Kranendonk 2008; Reitner & Duda 2022) (Abb. 2a-c). Sie sind eng verbunden mit Barit (Schwerspat), der in der Dresser Formation dunkelgrau vorliegt (Abb. 3a) und erhebliche Mengen an H_2S und Corg beinhaltet („Black Barite“). Im Barit sind Fluide, Gas- und Mineralien eingeschlossen, die während der Präzipitation des Barits (BaSO_4) eingebaut wurden (Abb. 3 a-e). Barit ist ein schwerlösliches Sulfat, das durch spätere geologische Prozesse nur unwesentlich beeinflusst wurde. Die Einschlüsse im Barit sind somit primär und somit ein direktes Fenster in die Umweltbedingungen der archaischen Welt. Die geochemischen und Isotopen-geochemischen Untersuchungen ergaben u.a. den ersten Nachweis einer mikrobiell gesteuerten Sulfatreduktion und gekoppelte anaerobe Methanoxidation. In den Fluid- und Gaseinschlüssen befinden sich eine hohe Diversität von kleinen organischen Molekülen, Kerogen, H_2S , CH_4 , CO_2 , H_2O , Essigsäure usw. die zum Teil Produkte eines mikrobiellen Stoffwechsels darstellen (Missbach et al. 2021) (Abb. 3 a-e).

Die ältesten karbonatischen Stromatolithe sind aus der rund 3,4 Mrd. Jahre alten Strelley Pool Formation bekannt (ebenfalls Pilbara Kraton, Westaustralien (van Kranendonk 2003; Allwood 2006, 2007; Viehmann et al. 2020) (Abb. 4). Die Mineralogie dieser Stromatolithe ist dolomitisch und stellt den ältesten robusten Hinweis auf eine EPS-gesteuerte Karbonatfällung dar. Interessant ist auch, dass die Dolomite relativ schwere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von bis zu +3,5‰ aufweisen (eigene Analysen). Dies könnte darauf hinweisen, dass das leichte ^{12}C durch aktive biologischer Kohlenstofffixierung in der Biomasse von Primärproduzenten angereichert und gleichzeitig im umgebenden Fluid abgereichert wurde – ein klassischer Ausdruck photoautotropher Aktivität.

Neben den karbonatischen Stromatolithen umfasst die Strelley Pool Formation auch eine verkieselte Mikrobialith-Fazies, die z.T. deutliche laminae Fenstergefüge aufweist (Duda et al. 2016) (Abb. 5a-d). Dünnschliffmikroskopische und Raman-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass organisches Material in dieser Fazies in Lagen konzentriert und unmittelbar mit Pyrit assoziiert ist (Abb. 5d). Die Pyritkristalle weisen oft framboidale („Himbeer-förmige“) Wuchsformen auf – ein typisches Kennzeichen mikrobieller Sulfatreduktion, und der früheste Befund dieser Art (Duda et al. 2016). Dies unterstreicht deutlich, dass nicht nur die Identifizierung, sondern auch die paläobiologische Interpretation von Mikrobialithen eine große Herausforderung darstellt.

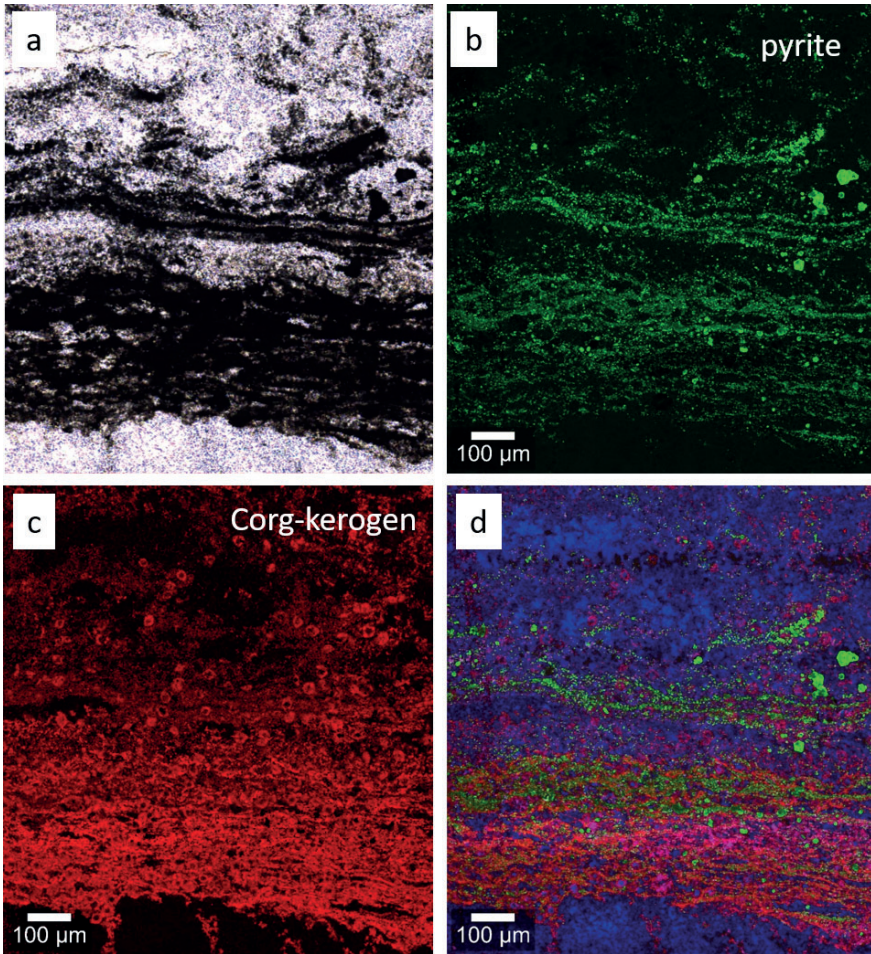


Abb. 5. „Black Chert“ (mikrokristalliner Quarz) Stromatolith der 3,35 Mrd.J. alten Strelley Pool Formation, Pilbara, Shaw River, Westseite. a: Der „Black Chert“ zeigt eine deutliche dunkle Laminierung. b-d (Raman-spektroskopische Kartierung von a): Die dunklen Laminae bestehen aus Pyrit Lagen (grün) (b) und körnigen und lagenförmigen Kerogen mit zellulären Relikt-Strukturen (rot) (c). In Abbildung d sind die Raman-spektroskopischen Kartieregebnisse überlagert und zusammengesetzt und zeigen deutlich die enge Beziehung von organischen Kohlenstoff (rot-pink: Kerogen) und den Pyrit Kristallen (grün). Die mikrokristalline Quarz Matrix ist blau. Es handelt sich um ein hervorragend erhaltenes mikrobielles Mattensystem aus sulfatreduzierenden Mikroben. (Weitere Daten in Duda et al. 2016)

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass erhebliche Zweifel an der Biogenizität der 3,7 Mrd. Jahre alten „Stromatolithe“ aus dem Isua-Grünsteingürtel in Westgrönland bestehen. Die sulfidischen Stromatolithe der rund 3,5 Mrd. Jahre alten Dresser

Formation auf „Black Barite“-Lagen sind die bis dato die ältesten erhaltenen komplexen Stromatolith-Biofilm-Strukturen und wurden maßgeblich durch mikrobielle Sulfat-reduktion gebildet. Die Fluid- und Festeinschlüsse in den „Black Barite“-Präzipitaten zeigen die ersten Hinweise auf eine mikrobielle Sulfatreduktion gekoppelt mit anaerober Methan-Oxidation. Die ca. 3,35 Mrd. Jahre alte Strelley Pool Formation enthält die ältesten karbonatischen Stromatolithe, die vermutlich durch anaerobe photoautotrophe Mikroben gebildet wurden.

Im Archaikum um 3,5-3,35 Mrd. Jahren besteht somit bereits eine komplexe mikrobielle Welt aus planktonischer und benthischer anaerober Photosynthese, Sulfatreduktion, Methanogenese und Methanoxidation, mikrobiellen Eisenstoffwechsel (z.B. Photoferrotrophie) und vermutlich einem heterotrophen mikrobiellen Stoffwechsel.

Dank

Der westaustralische Geologische Dienst in Perth stellte dankenswerter Weise Bohrkernmaterial zur Verfügung (PDP 2b und 2c, Bewilligungen P954 und P1014).

Dieser Text war eine Vorlage für verschiedene Vorträge der Autoren z. B. in Bad Honnef 2020 (Joachim Reitner, Mark von Zuilen, Joti Rouillard & Jan-Peter Duda: Was sind die ältesten validen Lebensspuren auf unserem Planeten? „Bio“-Signaturen in den ältesten Gesteinen der Erde – eine kritische Betrachtung) und der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen.

Referenzen

Allwood, A.C., M.T. Rosing, D.T. Flannery, J.A. Hurowitz, C.M. Heirweh (2018): *Reassessing evidence of life in 3,700-million-year-old rocks of Greenland*. Nature 563, 241–244.

Allwood, A.C., M.R. Walter, I.W. Burch, B.S. Kamber (2007): *3.43 billion-year-old stromatolite reef from the Pilbara Craton of Western Australia: Ecosystem-scale insights to early life on Earth*. Precambrian Research, 158, 198–227.

Allwood, A.C., M.R. Walter, B.S. Kamber, C.P. Marshall, I.W. Burch (2006): *Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia*. Nature, 441, 714–718. PMID: 16760969.

Arp, G., V. Thiel, A. Reimer, W. Michaelis, J. Reitner (1999): *Biofilm exopolymers control microbialite formation at hot springs discharging into alkaline Pyramid Lake, Nevada, USA*. Sedimentary Geology, 126: 159-176.

Bell, E.A., P. Boehnke, T.M. Harrison, W.L. Mao (2015): *Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon*. PNAS, 112, 14418-14521.

Brasier, M., O.R. Green, J.F. Lindsay, N. McLoughlin, A. Steele, C.A. Stoakes (2005): *Critical testing of Earth's oldest putative fossil assemblage from the ~3.5 Ga Apex chert, Chinaman Creek, Western Australia*. Precambrian Research, 140, 55–102.

Brasier, M., J. Antcliffe, M. Saunders, D. Wacey (2015): *Changing the picture of Earth's earliest fossils (3.5–1.9 Ga) with new approaches and new discoveries*.- PNAS, 112, 4859-4864.

- Brasier, M., N. McLoughlin, O.R. Green, D. Wacey (2006): *A fresh look at the fossil evidence for early Archaean cellular life*. Phil. Trans. Roy. Soc. B: Biological Sciences, 361, 887–902.
- Brasier, M., O.R. Green, A.P. Jephcoat, A. Kleppe, M.J. Van Kranendonk, J.F. Lindsay, A. Steele, N.V. Grassineau (2002): *Questioning the evidence for Earth's oldest fossils*. Nature 416, 76–81.
- Duda, J.-P., V. Thiel, T. Bauersachs, H. Mißbach, M. Reinhardt, N. Schäfer, M.J. van Kranendonk, J. Reitner (2018): *Ideas and perspectives: hydrothermally driven redistribution and sequestration of early Archaean biomass – the “hydrothermal pump hypothesis”*. Biogeosciences 15: 1535–1548.
- Duda, J.-P., M. van Kranendonk, V. Thiel, D. Ionescu, H. Strauss, N. Schäfer, J. Reitner (2016): *A rare glimpse of Paleoproterozoic life: Geobiology of an exceptionally preserved microbial mat facies from the 3.4 Ga Strelley Pool Formation, Western Australia*. PLoS One, 11(1): e0147629.
- Fischer, F., H. Tropsch (1926): *Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Erste Mitteilung)*. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 59 (4), 830–831.
- Ionescu, D., S. Spitzer, A. Reimer, D. Schneider, R. Daniel, J. Reitner, D. De Beer, G. Arp (2014): *Calcium dynamics in microbialite-forming exopolymer-rich mats on the atoll of Kiritimati, Republic of Kiribati, Central Pacific*. Geobiology 13: 170–180.
- Lepland, A., van Zuilen, M., Arrhenius, G., Whitehouse, M. J., Fedo, Chr. M. (2005): *Questioning the evidence for Earth's earliest life – Akilia revisited*.- Geology 33, 77–79
- Lindsay, J.M., M.D. Brasier, N. McLoughlin, O.R. Green, M. Fogel, A. Steele, S.A. Mertzman (2005): *The problem of deep carbon – An Archaean paradox*. Precambrian Res., 143, 1–22.
- Love, G.D., C.E. Snape, A.D. Carr, R.C. Houghton (1995): *Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydrolysis*. Org. Geochem., 23, 981–986.
- McCullom, T.M., J.S. Seewald (2006): *Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions*. Earth Planet. Sci. Lett., 243, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.027>.
- Mißbach, H., J.-P. Duda, N.K. Lünsdorf, B.C. Schmidt, V. Thiel (2016): *Testing the preservation of biomarkers during experimental maturation of an immature kerogen*. Int. J. Astrobiol., 15, 165–175.
- Mißbach, H., B.C. Schmidt, J.P. Duda, N.K. Lünsdorf, W. Goetz, V. Thiel (2018): *Assessing the diversity of lipids formed via Fischer-Tropsch-type reactions*. Organic Geochemistry 119, 110–121.
- Mißbach, H., Duda, J.-P., van den Kerkhof, A.M., Lüders, V., Pack, A., Reitner, J., Thiel, V. (2021): *Ingredients for microbial life preserved in 3.5 billion-year-old fluid inclusions*.- Nature Communications 12, article number 1101
- Mojzsis, S.J., G. Arrhenius, K.D. McKeegan, T.M. Harrison, A.P. Nutman, C.R.L. Friend (1996): *Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago*. Nature 384, 55–59.
- Nutman, A.P., V.C. Bennett, C.R.L. Friend, M.J. van Kranendonk & A.R. Chivas (2016): *Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures*. Nature 537, 535–538.
- Philippot, P., M. van Zuilen, K. Lepot, C. Thomazo, J. Farquhar, M. van Kranendonk (2007): *Early Archaean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate*. Science 317 1534–1535.

- Phillipot, P., M. van Kranendonk, M. van Zuilen, K. Lepot, N. Rividi, Y. Teitler, C. Thomazo, M.-M. Blanc-Valleron, J.M. Rouchy, E. Grosch, M. de Witt (2009): *Early traces of life investigations in drilling Archean hydrothermal and sedimentary rocks of the Pilbara Craton, Western Australia and Barberton Greenstone Belt, South Africa*. C.R.Palevol 8, 649-663.
- Reinhardt, M., W. Goetz, J.P. Duda, C. Heim, J. Reitner, V. Thiel (2019) *Organic signatures in Pleistocene cherts from Lake Magadi (Kenya) – implications for early Earth hydrothermal deposits*. Biogeosciences, 16, 2443-2465.
- Reitner, J., J. Paul, G. Arp, D. Hause-Reitner (1996): *Lake Thetis domal microbialites - a complex framework of calcified biofilms and organomicrites (Cervantes, Western Australia)*. In: J. Reitner, F. Neuweiler, F. Gunkel, Globale und regionale Steuerungsfaktoren biogener Sedimentation, Gött. Arb. Geol. Paläont. SB2, 85-89.
- Reitner, J., V. Thiel, H. Zankl, W. Michaelis, G. Wörheide, P. Gautret (2000): *Organic and Biochemical Pattern in Cryptic Microbialites*. In: R.F. Riding, S.M. Awramik, Microbial Sediments, Springer, 149-160.
- Reitner, J. & J-P. Duda (2022): *“Bio”-Signatures in den ältesten Gesteinen der Erde*.- Naturwiss. Rundschau 75, 60-69
- Rosing M.T. (1999): *13C-depleted carbon microparticles in >3700-Ma sea-floor sedimentary rocks from West Greenland*. Science 283, 674–676.
- Rouillard, J., J.-M. García-Ruiz, J. Gong, M. van Zuilen (2018): *A morphogram for silica-witherite biomorphs and its application to microfossil identification in the early earth rock record*. Geobiology, 16, 279-296.
- Schidlowski, M. (1988): *A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks*. Nature, 333, 313-318.
- Schidlowski, M. (2001): *Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept*. Precambrian Res. 106, 117–134.
- Schidlowski, M., P.W.U. Appel, R. Eichmann, C.E. Junge (1979): *Carbon isotope geochemistry of the 3.7 × 10⁹-yr-old Isua sediments, West Greenland: implications for the Archean carbon and oxygen cycles*. GCA, 43, 189-199.
- Schopf, J.W., A.B. Kudryavtsev, D.G. Agresti, T.J. Wdowiak, A.D. Czaja (2002): *Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils*. Nature, 416, 73–76.
- Schopf, J.W. (1993): *Microfossils of the Early Archean Apex Chert: new evidence of the antiquity of life*. Science, 260, 640–646.
- Schopf, J.W., K. Kitajima, M.J. Spicuzza, A.B. Kudryavtsev, J.W. Valley (2018): *SIMS analyses of the oldest known assemblage of microfossils document their taxon-correlated carbon isotope compositions*. PNAS, 115, 53-58.
- Ueno, Y., K. Yamada, N. Yoshida, S. Maruyama, Y. Isozaki, (2006): *Evidence from fluid inclusions for microbial methanogenesis in the Early Archean era*. Nature, 440, 516–519.
- van Kranendonk, M.J., P. Philippot, K. Lepot, S. Bodorkos, F. Pirajno (2008): *Geological setting of Earth's oldest fossils in the ca. 3.5 Ga Dresser Formation, Pilbara Craton, Western Australia*. Precambrian Research 167 (1-2), 93-124.

- Viehmann, S., Reitner, J., Tepe, N., Hohl, S.V., van Kranendonk, M., Hofmann, T., Koeberl, Chr., Meister, P. (2020): *Carbonates and cherts as archives of seawater chemistry and habitability on a carbonate platform 3.35 Ga ago: Insights from Sm/Nd dating and trace element analysis from the Strelley Pool Formation, Western Australia*. Precambrian Research 344, <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105742>
- van Zuilen, M. (2007): *Stable isotopes ratios as biomarker on Mars*. Space Sci. Rev. 135:221–232.
- van Zuilen, M. (2018): *Proposed early signs of life not set in stone*. Nature, 563, 190-191.
- van Zuilen, M., A. Lepland, J. Teranes, J. Finarelli, M. Wahlen, G. Arrhenius (2003): *Graphite and carbonates in the 3.8 Ga old Isua Supracrustal Belt, southern West Greenland*. Precambrian Research, 126, 331-348.
- van Zuilen, M., A. Lepland, G. Arrhenius (2002): *Reassessing the evidence for the earliest traces of life*. Nature 418, 627–630.