

Wann kam das Leben an Land?

Mit einem Hightech-Laborgerät auf Isotopen-Spurensuche in Afrika

Michael Wiedenbeck¹, Sami Nabhan^{2,3}

¹ Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

² FB Geowissenschaften, Freie Universität Berlin

³ Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Detailed geological mapping in the Barberton Mountains of north-eastern South Africa has identified units once deposited on a river flood plain. Investigations using an optical microscope have found structures that strongly suggested they developed within a soil profile, and these units had been previously dated to an age of 3.22 billion years. Within these soil horizons we found pyrite grains (FeS₂) which contained rounded cores, and these most likely resulted from abrasion during river transport. These cores are commonly overgrown by pyrite rims that have well expressed morphologies. Furthermore, trace element data indicate these rims crystallized on the grain cores at or near the time of soil formation. Using a Secondary Ion Mass Spectrometer, a highly advanced analytical technology, we found that the sulphur isotopic composition of the pyrite cores is consistent with a magmatic origin. In contrast, the rim forming pyrite has a ³⁴S/³²S isotope ratio which is some 20 ‰ lower, indicative of a biological processing of sulphur. Our results demonstrate that biological processes were already taking place outside of the marine environment at 3.22 billion years ago, which is 400 million years earlier than previously documented.



Wie entwickelte sich das frühe Leben auf der Erde?

Wann ist das Leben auf der Erde entstanden? Wie schnell hat sich das Leben über den Erdball verteilt? Ab wann konnte sich das frühe Leben aus dem aquatischen in einen terrestrischen Lebensraum ausbreiten? Trotz jahrhundertelanger Forschung sind diese grundlegenden Fragen der Erdgeschichte noch zu klären. Der Zeitabschnitt vor der Entstehung komplexer Lebensformen mit festen Bauteilen, wie Schalen, Zähne, Knochen sowie Pflanzenteile und Sporen, wurde von Mikroorganismen dominiert. Daher steht die paläontologische Forschung zu diesem Zeitabschnitt vor einer besonderen Herausforderung: einfache Organismen ohne Hartteile bleiben nur selten als Fossilien erhalten.

Bereits aus dem Zeitalter des Silurs, vor etwa 443 bis 419 Mio. Jahren, sind Spuren der ersten Gefäßpflanzen in Gesteinen zu finden. Zur Mitte des Devons, vor etwa 400 bis 380 Mio. Jahren, hat diese neue Lebensart das Festland erobert und dabei die Ökologie der terrestrischen Welt komplett verändert. Aber wie sah das Festland vor diesem gewaltigen Entwicklungssprung aus? Die ersten Landpflanzen aus dem Zeitalter des mittleren Ordoviziums vor etwa 473 Mio. Jahren sind nur als Sporen bekannt. Diese weniger als 0,05 mm großen Fossilien wurden aus einem Tonstein gewonnen, welcher sich damals in einer küstennahen Zone ablagerte. Diese von ihrem Aufbau recht einfache Pflanzengruppe hat sich vermutlich aus Grünalgen entwickelt (Mishler und Churchill, 1985), eine Revolution, die dem Anfang des Paläozoikums vor rund 500 Mio. Jahren zugeordnet wird. Vor dieser Ära waren die Kontinente nur durch karge Landschaften geprägt.

Links: Ein Blick auf die Barberton-Gebirgskette in der Republik Südafrika, unweit der Grenze zu Swasiland. Diese trockene Landschaft birgt eines der ältesten und am besten erhaltenen geologischen Terrains der Erde unter sich – den Barberton-Grünsteingürtel. Diese Berglandschaft ist von mächtigen Lagen vulkanischer Gesteine dominiert, die von Kilometer mächtigen Ablagerungen sedimentärer Gesteine durchzogen sind. (Foto: S. Nabhan, FSU Jena)

View of the Barberton Mountains of the Republic of South Africa near the border to Swaziland. This dry landscape preserves some of the oldest and least altered rocks on Earth. Known to geologists as the Barberton Greenstone Belt, this terrain is dominated by elongated bands of volcanic deposits that are intercalated with kilometer-thick packages of sedimentary rocks.

Die Flusslandschaft von Barberton

Das Barberton-Gebirge in Südafrika weist gut erhaltene, sedimentäre Ablagerungen mit eingebetteten vulkanischen Sequenzen auf, mit einem Alter zwischen 3,55 und 3,21 Mrd. Jahren. Gefördert durch die Helmholtz-Allianz für „Planetenentwicklung und Leben“, hat die Freie Universität Berlin im Jahr 2012 ein Projekt für eine detaillierte Auskartierung von geologischen Einheiten innerhalb des Barberton-Gebirges gestartet. Im Fokus stand die Stratigraphie der Moodies Group, einer etwa 3,5 km mächtigen Abfolge von überwiegend quarzhaltigem Sandstein, Siltstein und Konglomerat. Diese Gesteine lagerten sich teilweise in einem marinen und teilweise in einem terrestrischen Milieu ab. Dank der detaillierten stratigraphischen Kartierung im Bereich der Stolzberg-Synklinale (Abb. 1) konnte ein klares Bild der geologischen Entwicklung des jüngeren Abschnitts des Barberton-Gebirges gewonnen werden. Sedimentäre Strukturen im unteren Bereich der 2 km mächtigen Stolzberg-Abfolge weisen eindeutig darauf hin, dass dieser Teil der Moodies Group als Überflutungsebene einer kontinentalen Flusslandschaft entstanden ist (Nabhan *et al.*, 2016a). Mikrotexturen belegen zudem an mehreren Stellen Vorkommen strukturierter Bodenprofile.

Bei lichtmikroskopischen, petrographischen Untersuchungen an den Paläoböden der Moodies Group konnte bei mehreren Proben das Eisensulfidmineral Pyrit (FeS_2) festgestellt werden. Eine wichtige Beobachtung an dieser Stelle war, dass viele dieser Pyritkörner abgerundete Kernbereiche haben. Eine solch abgerundete Kristallmorphologie ist typisch für einen Kristall, der mechanischen Abrieb während des Flusstransports erfahren hat – diese Kerne sind also detritischen Ursprungs. Die geologische Kartierung im Raum der Stolzberg-Synklinale deutet sowohl auf erodierte Eisensulfidkristalle aus älteren Sedimentschichten hin, als auch auf Pyrit aus magmatischen Gesteinen.

Besonders interessant war jedoch der Umstand, dass die Mehrheit der Pyritkörner mit einem Kristallsaum – ebenfalls aus Pyrit – überwachsen sind (Abb. 2A). Anhand einer Auskartierung der Spurenelementverteilung mittels einer Elektronenmikrosonde (Abb. 2B und 2C) konnte festgestellt werden, dass die detritischen Kerne einen gleichmäßig niedrigen Gehalt an Nickel sowie Kobalt haben. Im Gegensatz dazu weisen die überwachsenden Säume einen viel höheren und variableren Spurenelementgehalt auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Säume aus spurenelementreichem Porenwasser entstanden sind. Ein Gebiet mit einem hohen Vorkommen an ultramafischen Gesteinen, wie sie im Barberton-Grünsteingürtel zu finden sind, wäre erwartungsgemäß reich an den Elementen Nickel und Kobalt.



Kontakt: M. Wiedenbeck
(michael.wiedenbeck@gfz-potsdam.de)

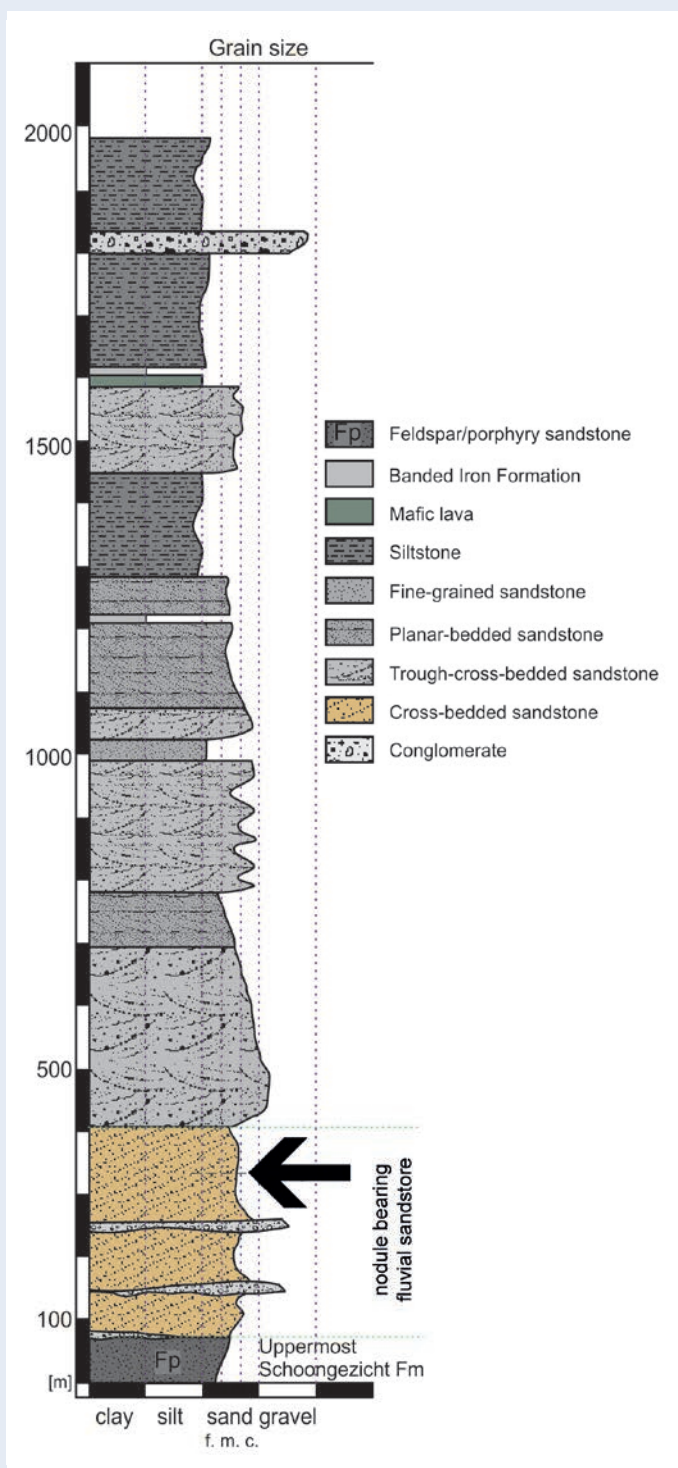


Abb 1: Stratigraphisches Profil der Moodies Group in der Stolzburg-Synklinale. Fokus der hier vorgestellten geochemischen Untersuchungen war ein Paläoboden, der etwa 350 m oberhalb der Basis des Profils zu finden ist (Pfeil).

Fig. 1: Stratigraphic profile of the Moodies Group in the vicinity of the Stolzburg Syncline. The focus of our geochemical investigation was the palaeosol located roughly 350 m above the base of this section (arrow).

Verschiedene Eigenschaften lassen vermuten, dass sich dieses Vorkommen in einer idealen Umgebung für die Entwicklung früher Lebensformen gebildet hat und dessen Erforschung ermöglicht: Erstens ist das Entstehungsalter der Proben gut bekannt, es liegt bei 3,22 Mrd. Jahren (Heubeck et al., 2013). Die genaue Feldkartierung sowie das Gefüge der Proben unter dem optischen Lichtmikroskop weisen zudem eindeutig darauf hin, dass dieser Teil der Moodies Group von einem Flusssystem gebildet wurde. Die untersuchten Proben stammen aus der Flutebene eines solchen Ablagerungsmilieus. Zudem lassen sich die internen Strukturen der meisten Sulfidkörner kaum anders als detritische Kerne mit darauf gewachsenen Säumen interpretieren. Zuletzt gibt es klare Argumente dafür, dass die Säume zur Zeit der Bodenbildung entstanden sind.

Hightech-Laboranalytik

Im unteren Teil der Moodies Group Südafrikas sind also Pyritkörner in Paläoböden zu finden, die mit Kristallsäumen aus Pyrit überwachsen sind. Dabei ist interessant, aus welchen Isotopen sich die Säume zusammensetzen. Denn wenn der Schwefel einen biologischen Prozess durchlaufen hat, wird sich dies erwartungsgemäß in den Isotopenwerten niederschlagen.

Schwefel besitzt insgesamt vier stabile Isotope: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S und ^{36}S . Diese kommen in der Natur mit einer Häufigkeit von je etwa 95,0 %, 0,8 %, 4,2 % und 0,02 % vor. Die zwei häufigsten Isotope ^{32}S und ^{34}S kommen mit einem Verhältnis von etwa 22,6 zu 1 vor. Das Verhältnis kann in der Natur um mehrere Prozent (entspricht mehreren Zehner Promille) variieren. Diese Verschiebung kann durch geologische Prozesse hervorgerufen werden, aber auch durch eine biogene Zyklierung des Schwefels, z. B. in einer schwefelhaltigen Lösung, in der Sulfationen in Fe_2S umgewandelt werden. Wie groß eine solche Verschiebung ist, hängt von vielen Faktoren ab, z. B. wie schnell dieser Vorgang ablief, ob er in einem offenem System stattfand (z. B. in Gesteinsporen, die noch mit Grundwasser durchgespült sind), oder ob die Produktion von Wasserstoffsulfid in den chemischen Prozess involviert war. Eine Verschiebung im Verhältnis von $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ von bis zu 50 ‰ (entspricht 5 %) ist durch eine biogene Transformationen durchaus denkbar.

Aber wie soll man die Isotope der Kerne der Pyritkristalle von denen der aufgewachsenen Säume unterscheiden? Diese Domänen zu unterscheiden ist eine Herausforderung, denn die aufgewachsenen Säume sind an den größten Stellen nur etwa 70 μm in der Breite. Zur Lösung dieser Frage steht am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ genau die richtige Technik in Form eines hochauflösenden Sekundärionen-Massenspektrometers (SIMS, siehe Toolbox Seite 49) zur Verfügung. Aufgrund der Beschaffungskosten und ihrer Komplexität sind weltweit nur wenige solcher Laborgeräte für die Geowissenschaften vorhanden, wobei Potsdam zu den insgesamt sechs Standorten in Europa zählt. Die SIMS-Methode setzt einen fein fokussierten Ionenstrahl ein, um ein kleines Loch in die polierte Oberfläche einer Probe zu bohren.

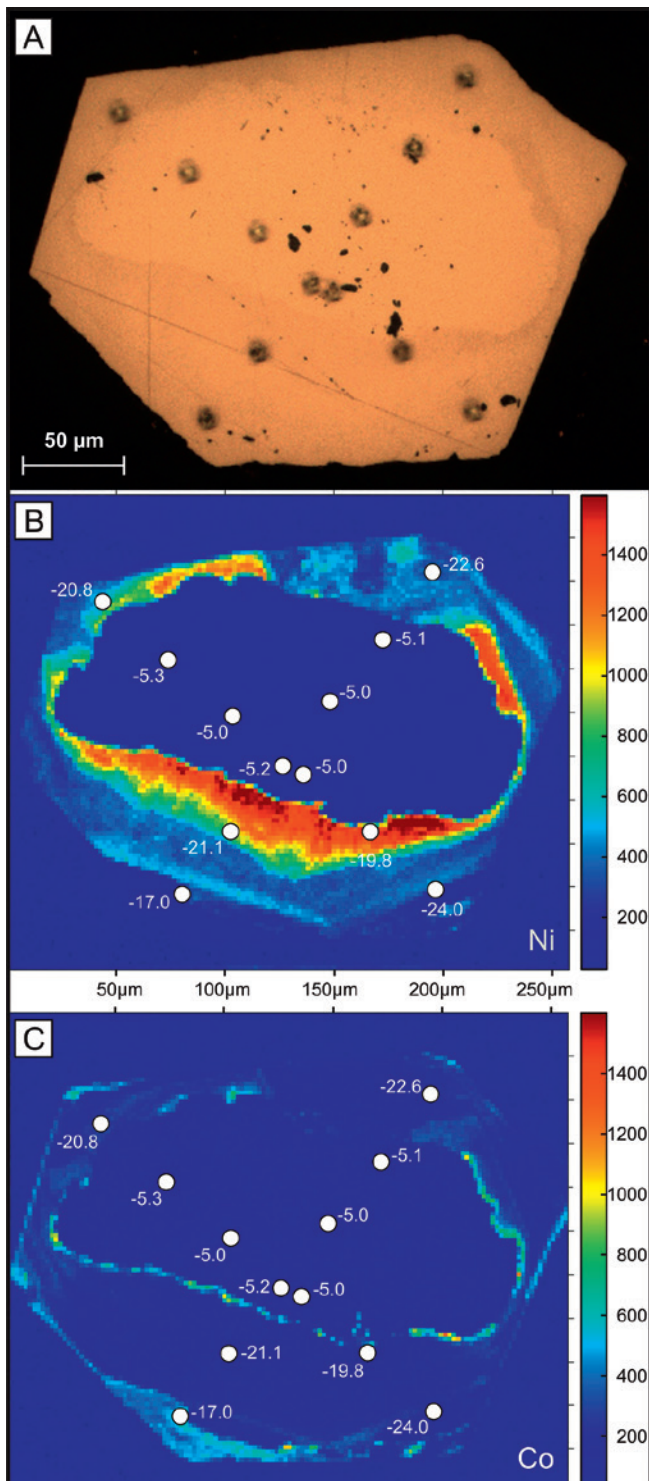


Abb 2: A) Auflichtmikroskopische Aufnahme eines Pyritkorns aus einer am GFZ mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, siehe Toolbox Seite 49) untersuchten Probe. Sichtbar sind die zwölf Löcher der SIMS-Schwefelisotopenmessungen. Der Farbunterschied lässt die Grenze des inneren Kernbereichs (heller) zum externen Saumbereich (dunkler) deutlich erkennen. B) Verteilungsbild des Nickelgehalts im gleichen Korn, gemessen mittels Elektronenmikrosonde. C) Verteilungsbild der Kobaltgehalte im gleichen Korn. Die Zahlen in B) und C) geben die SIMS- $\delta^{34}\text{S}$ -Messwerte von $-24,0$ (^{34}S abgereichert) bis $-5,0$ (^{34}S relativ angereichert) gegenüber dem international vereinbarten Nullpunkt der S-Isotopenmessskala an. Hier sieht man, dass im Kernbereich die Schwefelisotopie um 15 ‰ bis 20 ‰ reicher an ^{34}S ist als im Saumbereich. (Abbildung aus: Nabhan et al., 2016b)

Fig. 2: A) Reflected light photograph of a pyrite crystal from our SIMS investigation. Visible are 12 pits from individual SIMS sulphur isotope determinations. The visible colour difference clearly demarks the boundary between the core region (brighter) and the overgrowth rim region (darker). B) Nickel content distribution map from the same grain as acquired using an electron microprobe. The quantitative values indicate the SIMS $\delta^{34}\text{S}$ sulphur isotope ratio results ranging between $-24,0$ (^{34}S depleted) to $-5,0$ (^{34}S relatively enriched) with reference to the internationally agreed zero-point for the sulphur isotope scale. Clearly visible is that the core of the crystal has a $\delta^{34}\text{S}$ value some 15 ‰ to 20 ‰ enriched in ^{34}S as compared to the rim overgrowths. (Source: Nabhan et al., 2016b)

wird durch ein Magnetfeld geführt, wodurch die Laufbahnen der verschiedenen Ionenarten auf Basis ihrer Massen unterschiedlich abgelenkt werden. Zum Schluss des Prozesses wird die Zahl an ^{32}S - sowie ^{34}S -Ionen aufgezeichnet. Mit dieser Methode kann die Zusammensetzung eines winzig kleinen Bereichs eines Pyritkristalls bestimmt werden. In Zahlen gesprochen: die gesamte Messmenge ist unter einem Milliardstel Gramm; die Dauer einer Messung beträgt drei Minuten; die Genauigkeit der Isotopenbestimmung beträgt $\pm 0,2$ ‰.

Bei der Untersuchung zweier Proben aus dem Barberton-Gebirge mit dem SIMS am GFZ wurden insgesamt 228 Schwefelisotopenmessungen durchgeführt, davon 105 im Kernbereich sowie 105 Messungen im Randbereich und 18 Messungen im Kontaktbereich zwischen den beiden morphologischen Einheiten. Dieser Datensatz entspricht nur einigen Tagen Messzeit, woraus aber ein unerwartet klares Datenmuster entstanden ist. Die Messungen ergaben in den Kernbereichen ausschließlich ^{34}S -reiche Isotopenverhältnisse und in den Randbereichen ausschließlich ^{34}S -arme Isotopenverhältnisse. Der Unterschied zwischen den Einheiten lag wiederum bei gut 20 ‰, und dies bei einer Genauigkeit der Messmethode von $\pm 0,2$ ‰.

Im Fall der Schwefelisotopenbestimmung in Sulfidmineralien wird ein $^{133}\text{Cs}^+$ -Ionenstrahl eingesetzt, der auf einen Durchmesser von etwa 5 μm fokussiert wird. Die Cäsiumionen prallen mit einer Geschwindigkeit von 170 km pro Sekunde auf die Probe, und die daraus entstandenen Ionen werden in ein 6 m langes Massenspektrometer geleitet. Dieser „Sekundär“-Ionenstrahl

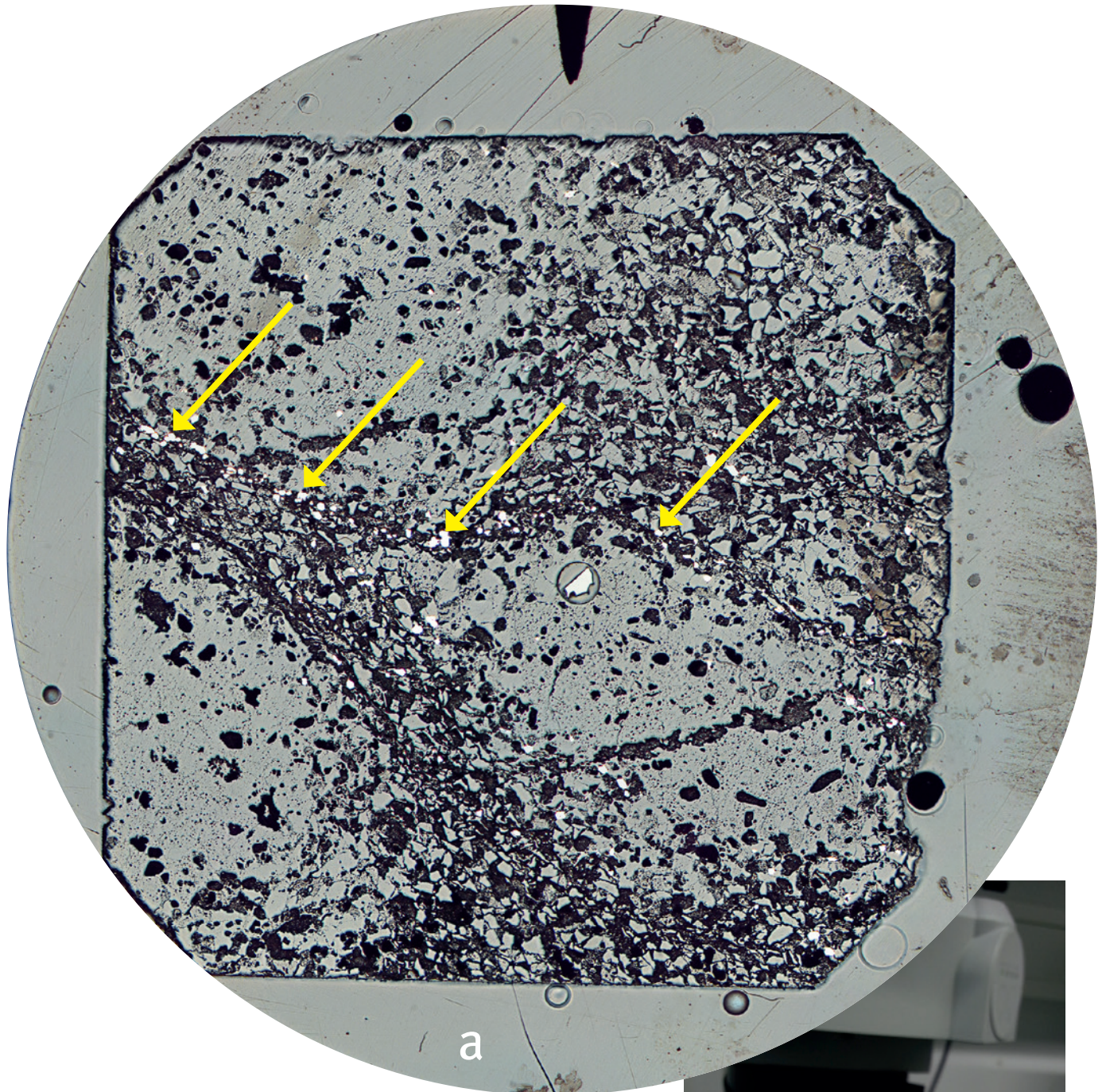
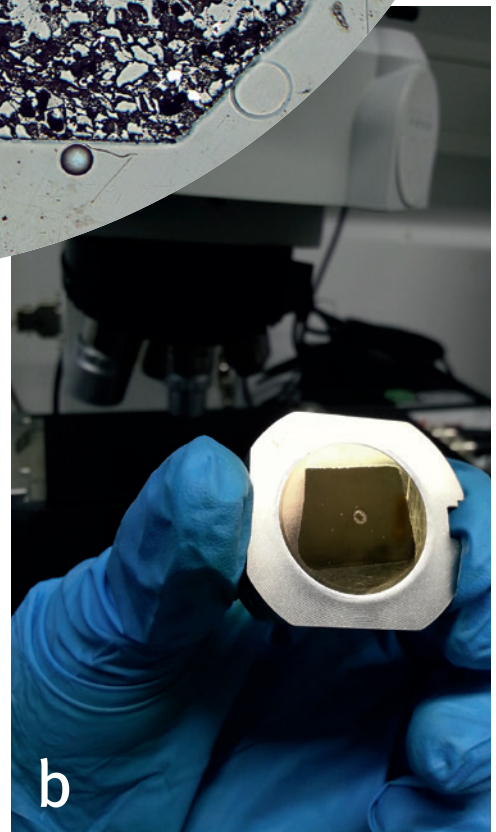
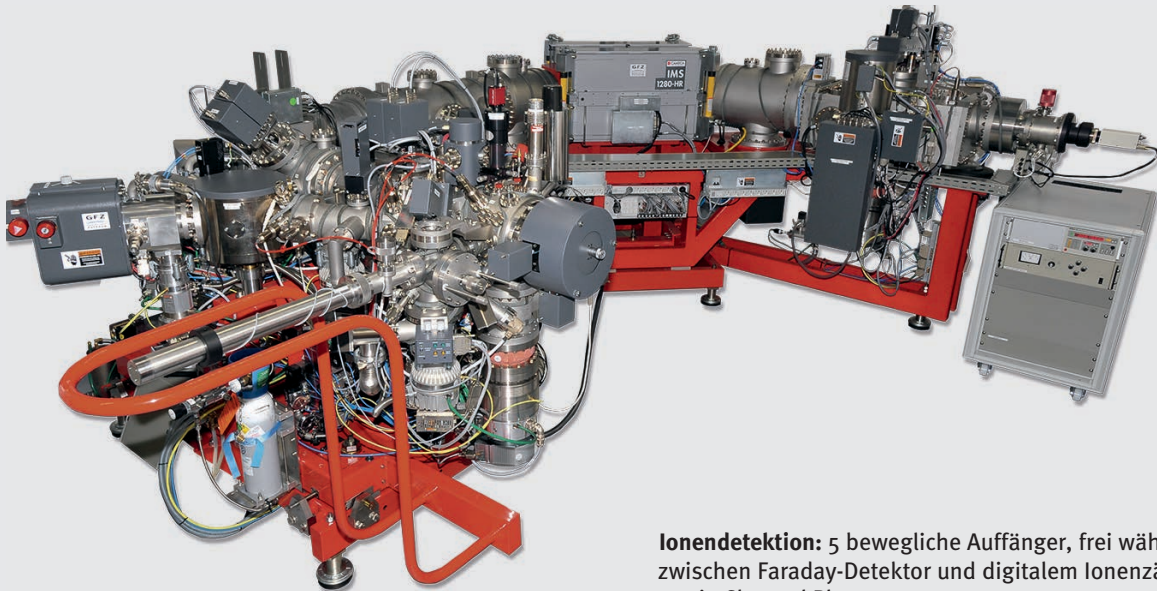


Abb. 3: a) Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Gesteinsprobe aus Barberton vor der SIMS-Messung – das Gesteinsbruchstück wurde in eine Epoxidharzscheibe eingebettet und danach poliert (Bild Durchmesser 25,4 mm). Die hell reflektierenden Körner (Pfeile) sind die zu analysierenden Pyritkristalle. In der Mitte ist eine eingearbeitete Kalibrierungsprobe zu sehen. b) SIMS-Probe in einem Edelstahlprobenträger. Diese Probe ist mit einer hauchdünnen Goldschicht beschichtet, um eine elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten.

Fig. 3: a) Reflected light photomicrograph of a Barberton sample before SIMS analysis – a rock piece is cast into a epoxy disk which was subsequently polished to a mirror surface (image diameter: 25.4 mm). The visible high reflectivity grains (arrows) are the iron sulphide crystals which are meant for analysis. In the middle a calibration sample which was added to the mount can be seen. Inset: photo of a SIMS sample positioned within a stainless steel sample holder. b) The sample has been coated with a very thin layer of gold, which is needed in order to make the sample electrically conductive.



Sekundärionen-Massenspektrometer Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS)



Anwendung: Präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen sowie Spurenelementkonzentrationen in festen Proben

Analysiertes Material: Feststoffe mit polierter Oberfläche

Ionisierung: Kinetische Wechselwirkung zwischen hochenergetischen Primärionen und Probenoberfläche

Massenseparation: Dreifache Fokussierung in elektrischen und magnetischen Sektorfeldern

Ionendetektion: 5 bewegliche Auffänger, frei wählbar zwischen Faraday-Detektor und digitalem Ionenzähler sowie Channel Plate

Probenpräparation: : Polierte Probe mit sauberer Oberfläche, die mit einem Goldfilm leitfähig gemacht wird

Probenmenge pro Messung: 4 bis 0,1 ng

Erreichbare Präzision im Isotopenverhältnis:
Bis zu 1:15 000

Erreichbare Nachweisgrenze: Spurenelementkonzentrationsbestimmung bis etwa 50 ng/g

Leben auf trockenem Boden

Die Veröffentlichung der Daten hat in den Geowissenschaften für einiges Aufsehen gesorgt. Die mit der SIMS-Technologie gemessenen Schwefelisotopenverhältnisse der Pyritsäume sind auf biologische Prozesse zurückzuführen. Damit ist belegt, dass im heutigen Südafrika im Boden einer Flusslandschaft vor rund 3,2 Mrd. Jahren frühe biochemische Vorgänge abgelaufen sind. Das wiederum bedeutet, dass das Leben gut 400 Mio. Jahre früher auf dem Land Fuß gefasst hat, als der bisherige Stand der Forschung vermuten ließ (Stüeken *et al.*, 2012). Zudem belegen die hier vorgestellten neuen Daten aus Barberton eine rasche Entwicklung der Vielfaltigkeit des Lebens innerhalb von „nur ein paar“ Hundert Millionen Jahren.

Literatur

- Heubeck, C., Engelhardt, J., Byerly, G. R., Zeh, A., Sell, B., Luber, T., Lowe, D. R. (2013): Timing of deposition and deformation of the Moodies Group (Barberton Green-stone Belt, South Africa): Very-high-resolution of Archaean surface processes. - *Precambrian Research*, 231, pp. 236–262, 10.1016/j.precamres.2013.03.021.
- Mishler, B. D., Churchill, S. P. (1985): Transition to a land flora: phylogenetic relationships of the green algae and bryophytes. - *Cladistics*, 1, 4, pp. 305–328, 10.1111/j.1096-0031.1985.tb00431.x.
- Nabhan, S., Luber, T., Scheffler, F., Heubeck, C. (2016a): Climatic and geochemical implications of Archaean pedogenic gypsum in the Moodies Group (~3.2 Ga), Barberton Greenstone Belt, South Africa. - *Precambrian Research*, 275, pp. 119–134, 10.1016/j.precamres.2016.01.011.
- Nabhan, S., Wiedenbeck, M., Milke, R., Heubeck, C. (2016b): Biogenic overgrowth on detrital pyrite in ca. 3.2 Ga Archaean paleosols. - *Geology*, 44, 9, pp. 763–766, 10.1130/G38090.1.
- Stüeken, E. E., Catling, D. C., Buick, R. (2012): Contributions to late Archaean sulphur cycling by life on land. - *Nature Geoscience*, 5, 10, pp. 722–725, 10.1038/ngeo1585.