

Evolução Microbiana no Precâmbrico: Evidência Química e Morfologia *

Hans D. Pflug ^a

Resumo

Apresentamos neste artigo as evidências actualmente disponíveis, tanto químicas como morfológicas, da existência de vida no Precâmbrico, com especial referência ao inter-relacionamento da actividade microbiana e acumulação biomineral. Microestruturas orgânicas fósseis podem ser detectadas, com microscópio óptico, em secções finas de rocha, e examinadas com o microscópio electrónico de transmissão (MET) em secções desmineralizadas. A sua análise química é feita com microsondas e microscópios espectrofotométricos. Na base destes estudos, está a interacção de microrganismos com a formação de minerais em calcedónias, carbonatos e sedimentos ferrosos, que pode ser traçada até tempos recuados do Arcaico, há cerca de 3800 milhões de anos (MA).

Introdução

Os sedimentos Precâmbrios oferecem um registo contínuo de partículas com carbono, desde o seu aparecimento há 3800 MA. Estas partículas podem ser vistas em secções finas e secções desmineralizadas de rocha, e analisadas "in situ" com microsondas e microscópios espectrofotométricos (Fig. 1).

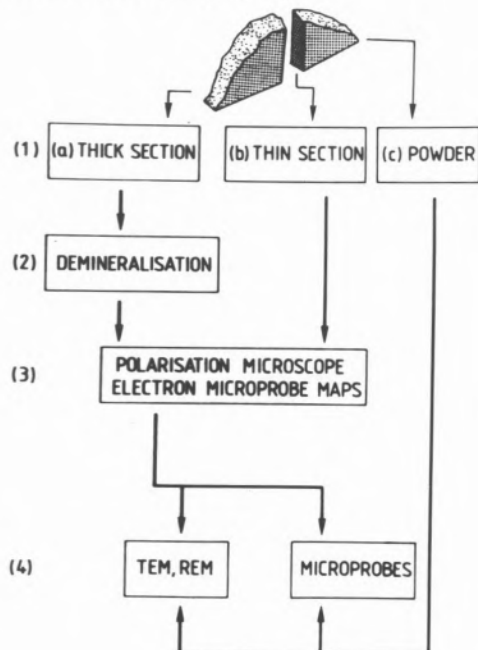


Fig. 1
Técnica experimental

Uma característica destas partículas com carbono é a sua composição química complexa, compreendendo tanto compostos de carbono como compostos inorgânicos tais como carbonatos metálicos, óxidos e sulfatos (Figs. 2, 3). Pode mostrar-se que a maioria destes compostos inorgânicos são "biominerais" produzidos directa ou indirectamente pela actividade vital dos organismos em causa. Todos os organismos conhecidos uti-

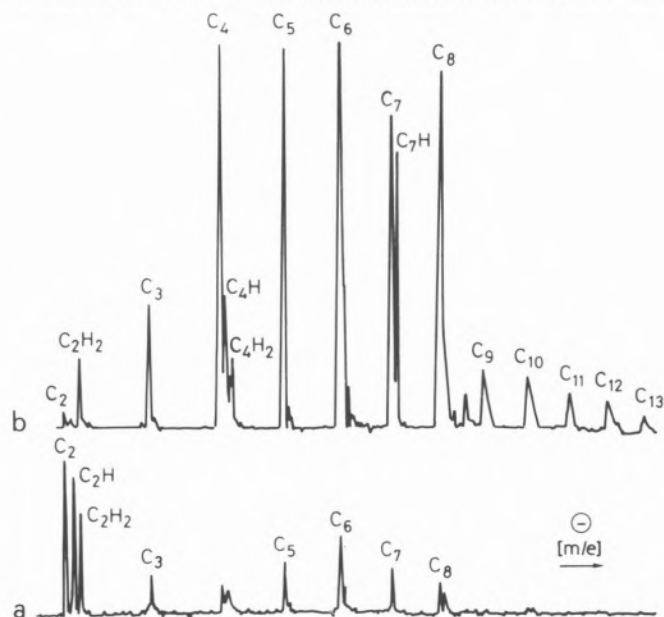


Fig. 2

Dois espectros de massa Laser (a,b) da parede celular da *Huronispora microreticulata* na calcedónia de Swartkoppie, África do Sul (Ca. 3400 MA). Campo de medida ca. 1µm de diâmetro; iões negativos

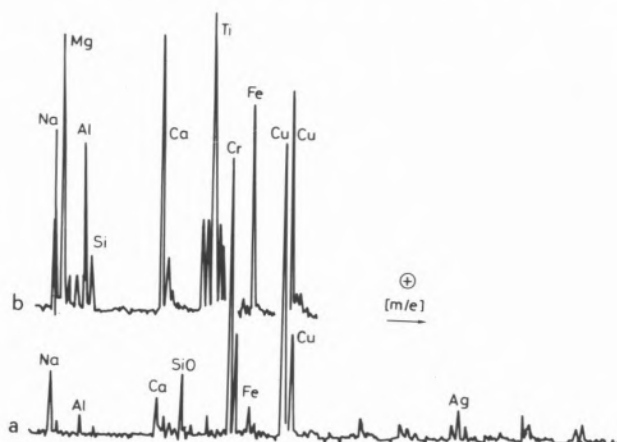


Fig. 3

Espectro de massa Laser dos espécimens da fig. 2 com iões positivos

* Tradução de Jorge Magalhães.

^a Universidade de Giessen, RFA.

lizam complexos organo-metálicos na sua organização celular. Estes metais podem ser capturados em "traps" intracelulares, tais como metalotioninas, ou em redes macromoleculares extracelulares tais como a parede celular e a parede celulósica. Certos micróbios conseguem imobilizar grandes quantidades de metais na sua superfície celular formando agregados de complexos metálicos insolúveis. Tal adsorção ocorre quando os iões carregados positivamente são atraídos para os li-

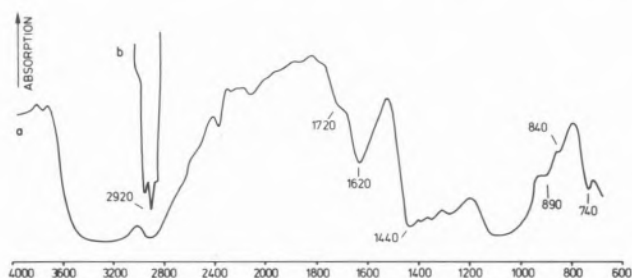


Fig. 4

Espectro I.V. de *Huroníspora* desmineralizada b: alta sensibilidade

gandos e biopolímeros carregados negativamente (OLSON, 1983). Após a deposição e enterramento da célula morta, os metais podem reagir com H_2S produzido por bactérias sulfato-redutoras e formar sulfetos metálicos. Este enriquecimento em metais, tem especial interesse porque conduz à formação de depósitos minerais sedimentares. O registo geológico destes depósitos minerais e a história evolutiva dos micróbios aparecem universalmente correlacionados (Fig. 9)

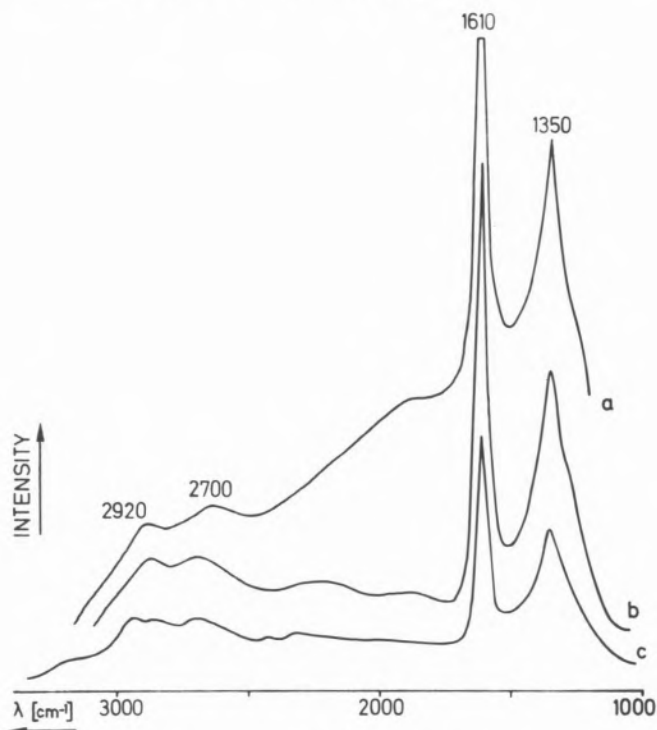


Fig. 5

Laser Raman de *Huroníspora* antes (a) e depois (b, c) da desmineralização

Técnica experimental

Focamos o nosso interesse na porção de matéria orgânica enclausurada em precipitados minerais formados quando da sedimentação. Nestes casos, o material fica

isolado pela estrutura cristalina e pode resistir com uma subsequente alteração relativamente pequena. Tal preservação é comum em jaspes os quais são precipitados químicos de sílica e constituem actualmente o quartzo de grão fino. Estas rochas oferecem a melhor hipótese de conservação de fósseis moleculares do Precâmbrico. As modernas microsondas e microscópios espectrofotométricos permitem a análise não destrutiva da matéria orgânica incluída em cristais minerais. O bombardeamento laser de posições microscópicas, liberta moléculas ou fragmentos moleculares que são passados de seguida num espectrómetro de massa (Figs. 2-6).

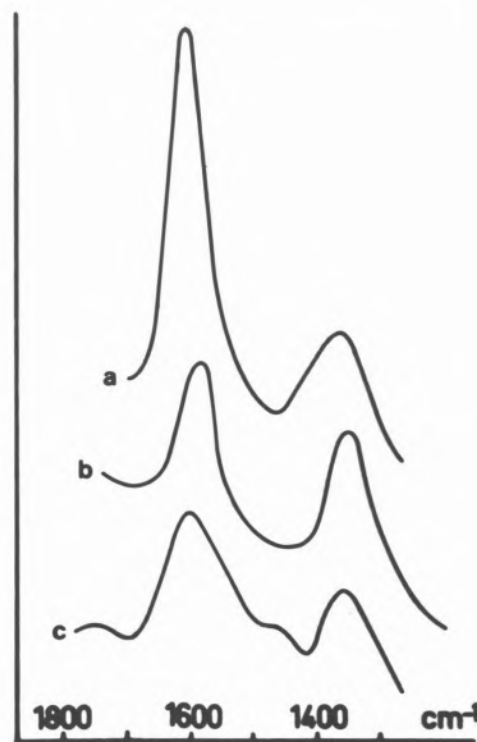


Fig. 6

Laser Raman da parede da *Isuasphaeres*

Tabela 1

Lista de Técnicas Analíticas Aplicadas

Technique	Instrument	Spot of measurement (μm diam.)
1. Laser Raman	MOLE (J.S.A. Jobin Yvon)	1 - 5
2. Infrared absorption	NanoSpec/30 IR (Nanometrics)	33
3. UV/visible absorption	UMSP I (Zeiss)	1 - 5
	UV-microscope (Leitz)	
4. Laser Mass Spectroscopy	LAMMA (Leybold)	1 - 5
5. Electron microprobe	AMR 1600 T/WDX2A (Leitz/MICROSPEC)	1 - 5

O maior sucesso de tal análise é o correlacionamento da evidência morfológica de microfósseis enclausurados em cristais com os dados químicos. Isto é absolutamente necessário porque os microfósseis preservados em sedimentos antigos não são, normalmente, mais do

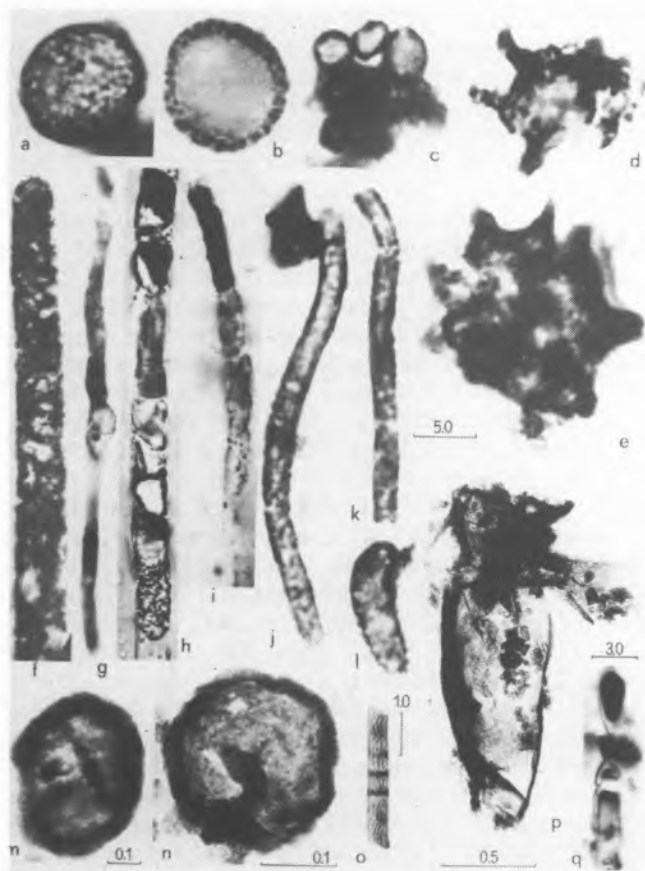


Fig. 7

- a, b. *Huronispora microreticulata*
 c. *Bavlinella* sp.
 d. *Acrifax falcatus*
 e. *Emicristidium barghoorni*
 f, g. *Microstruturas filamentosas incertas*
 h. *Gunflintia grandis*
 i-k. *Gunflintia minuta*
 l. *Archaeorestes schreibersensis*
 m, n. *microstruturas esféricas incertas*
 o. *microstrutura em tubo*
 p, q. *Ramsaysphaera ramses*

que simples esferas ou filamentos faltando os detalhes morfológicos característicos de fósseis mais recentes. Frequentemente assemelham-se a bactérias ou outros organismos unicelulares, mas é muitas vezes discutível se tais estruturas simples se podem distinguir de formas similares de origem não biológica. É surpreendente notar que, apesar de milhares de tais espécimens terem sido estudados, descritos e interpretados como evidência de vida passada apenas algumas descrições dão informação, ainda que rudimentar, da sua composição química. Na maioria dos casos nem mesmo se sabe se existe material orgânico contido nas estruturas. Assim, faltando evidências definidas tanto microquímicas como ultraestruturais, é muitas vezes difícil, se não impossível, identificá-los com entidades biológicas. Um esquema da técnica experimental utilizada com êxito nos estudos realizados, é dado na Fig. 1. São selecionadas para análise amostras de rocha compacta e não erodida. As amostras de rocha são seccionadas em duas metades (topo da Fig. 1). De um lado do corte central (1B) tira-se uma secção fina com cerca de 30 μ m. Da superfície oposta do corte (1A), prepara-se uma secção espessa para desmineralização. A secção fina (1B) é observada em microscópio de luz polarizada e analisada com microsondas.

No microscópio óptico, a secção fina (1B) revela as

condições iniciais das partículas, no que respeita à sua distribuição e arranjo na matriz mineral. Deve ter-se cuidado especial com as fendas abertas, uma vez que podem conter contaminantes. É possível, por comparação localizada das duas secções de rocha 1A e 1B, detectar as mudanças morfológicas que ocorrem durante o processo de desmineralização. Por forma a evitar tal problema, faz-se a desmineralização "in situ" numa membrana filtrante de diâmetro de poro de 0,01 μ m. É então exposta a vapores de HF e HCl e como resultado deste tratamento, os minerais presentes (ou a maior parte deles) são dissolvidos e removidos através dos poros do filtro. As partículas orgânicas não são afectadas pelo tratamento e permanecem no filtro sem (ou com muito pequena) alteração das suas posição e estrutura originais (Figs. 7,8). A secção desmineralizada pode ser imediatamente analisada num microscópio óptico usando o filtro como suporte. A preparação para o MET não é complicada.

Ocorrência

Estromatólitos são sedimentos de carbonato laminados produzidos principalmente por bactérias que precipitam CaCO_3 e compactam sedimentos. Conjuntos microbianos deste tipo, aparecem no início dos registos de rocha não metamorfoseada com cerca de 3600 MA prolongando-se até à actualidade. Como se pode ver por analogias modernas, a estrutura laminada é forma-

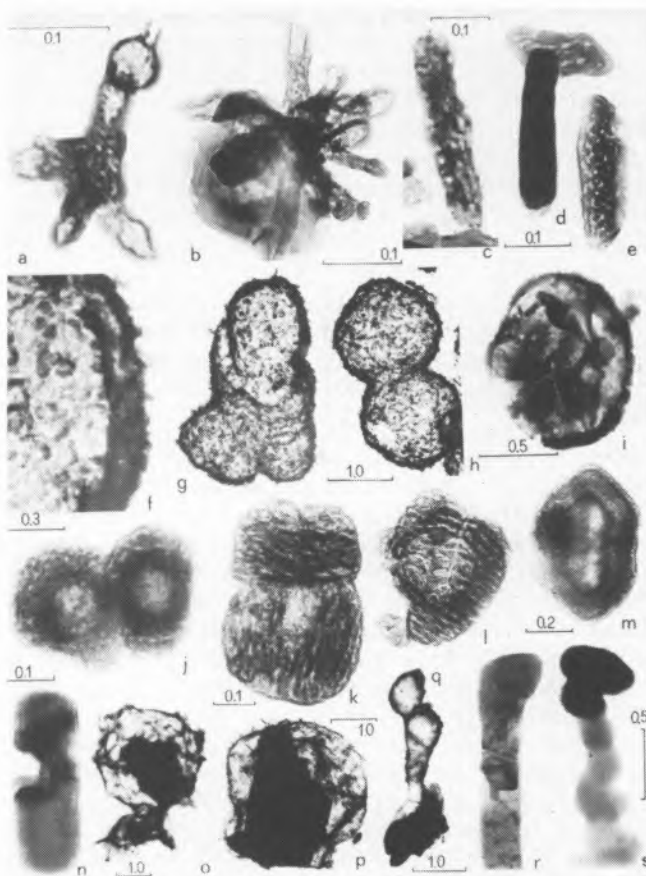


Fig. 8

- Microstruturas orgânicas do Precâmbrico*
 a, b. do carbonato de cobre da Zâmbia
 c. das FFB de Gunflint
 d, e. da barite da fig. 3
 f, h. *Bavlinella* sp.
 i, o, p. *Ramsaysphaera ramses*
 k. incerta de FFB de Gunflint
 j, l-n, q-s. incertas de FFB de Isua

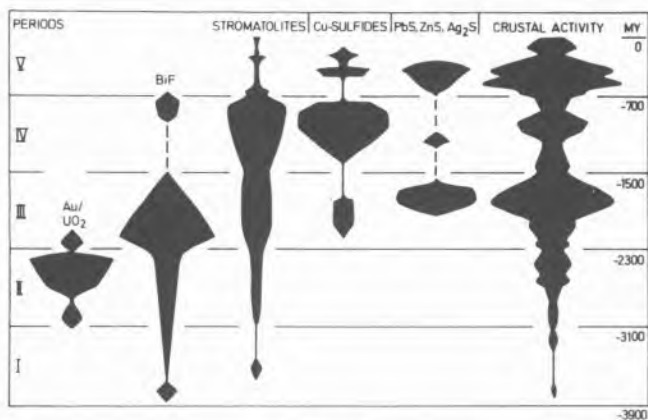


Fig. 9
Distribuição cronológica de biominerais

da por populações alternadas de microrganismos fotossintetizadores com e sem produção de oxigênio (e.g. bactérias fotossintéticas verdes e purpura, cianobactérias e flexibactérias) (COHEN ET AL. 1984). CIANO-BACTÉRIAS filamentosas e tipo coccus têm a maior probabilidade de litificar e a sua estrutura ser preservada no sedimento.

Análises mostraram que cerca de 2 a 4% do carbono orgânico da concentração inicial de 18% é preservada na rocha final. Descobriu-se que a fracção de carboidratos está representada por vários furanos e duas 3-hidroxipentanolactonas, o que aponta para a presença de pentose (xilose?) e deoxihexose (BOON, 1984). Encontramos um estromatólito bem preservado na sequência rochosa de Bulawayo na África do Sul, com cerca de 2700 MA. Em estruturas finas, encontramos incrustadas microestruturas esféricas mineralizadas com quartzo e dolomite (L. A. NAGY ET AL., 1976). Exames no MET mostram que se assemelham ao gênero *Bavlinella* o qual é interpretado como um grupo fóssil de cianobactérias planctônicas produtores de endósporos (Figs. 7c, 8f-h).

Foram encontrados furaldeído e benzonitrilo na matéria orgânica das estruturas de Bulawayo e considerados como produtos de decomposição de carboidratos, proteínas e ácidos gordos (SKLAREW & NAGY, 1979).

Adicionalmente, identificaram-se isoprenóides regulares acíclicos C_{14} - C_{20} , nomeadamente pristano e fitano (Mc KIRDY & HAHN, 1983). Potenciais precursores bioquímicos incluem a cadeia lateral de fitol (C_{20}) da clorofila e ésteres da membrana da Archaeobactéria.

Formações ferrosas em bandos (FFB) consistem em lâminas alternadas de calcedónia e minerais ferrosos como magnetite (Fe_3O_4) e hematite (Fe_2O_3). A estrutura parece derivar da alternância de lâminas ricas em O_2 e H_2S , comparável à encontrada nos estromatólitos. Há evidências crescentes de que as FFB são produto tanto da fotossíntese microbiana com produção de O_2 como da acumulação metálica microbiana. Presume-se, neste contexto, que as bactérias ferrosas reagem com o aceitador de O_2 , Fe^{2+} , em solução e depois depositam precipitados ferrosos trivalentes e/ou trivalentes-divalentes, juntamente com outros resíduos resultantes da biomassa. O O_2 livre necessário vem provavelmente da fotossíntese da cianobactéria, mas também pode haver outros sistemas envolvidos no processo (CLOUD, 1984).

Estruturas que se assemelham a cianobactérias esféricas ou filamentosas são muito comuns nas FFB do Pre-

câmbrico (Figs. 7a, b, f-o, 4i-p, r, s). Há também muitas informações da existência de bactérias que formam precipitados de ferro, tais como as do tipo Metallogenium entre outras (CLOUD, 1984). A mais antiga sequência rochosa com este tipo de facies encontra-se em Isua (3800 MA), na Gronelândia Ocidental, e constitui o mais antigo sedimento conhecido na Terra. As FFB de Isua contêm microsferas com carbono que em algumas áreas constituem 5% da rocha. Muitas delas assemelham-se aos Huronísporos de Gunflint (Figs. 7a, b) que são geralmente tomados como cianobactéria.

Gunflint: O espectro típico de infra-vermelho é mostrado na Fig. 4 e foi obtido de uma colônia de Huronísporos desmineralizada antes da medição. A banda larga e assimétrica centrada a 3400 cm^{-1} está relacionada com grupos OH (fenólico, alcoólico e carboxílico). O grupo de sinais entre 2850 e 3050 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações C-H. O ombro fraco no lado das altas frequências desta banda, é devido provavelmente à banda de "stretching" da ligação C-H aromática a 3030 cm^{-1} . Este sinal compreende as bandas de vibração de "stretching" de grupos metilo e metileno saturados (Fig. 4.b). A banda mais forte de metileno aparece a 2920 cm^{-1} e outra frequência de metilenos a 2855 cm^{-1} . A depressão fraca entre 1700 e 1730 cm^{-1} e parte da banda de 1620 cm^{-1} são atribuídos ao oxigênio com ligação dupla.

A absorção na região de 1735 cm^{-1} é característica de grupos carbonilo de cadeia aberta, enquanto que na área de 1700 cm^{-1} pode ser devida a arilcetonas. As bandas a menores frequências representam estruturas de "bending". O vale a 1440 cm^{-1} pode ser devido a C- CH_3 assimétrico ou metilenos. O dubleto na região 1380 - 1360 cm^{-1} pode ser indicativo de átomos de carbono terminais de ácidos gordos microbianos. A absorção entre 1400 e 1040 cm^{-1} inclui o "stretching" C-O e "bending" OH. A depressão plana a 890 cm^{-1} indica hidrogênio isolado, a de 840 cm^{-1} dois hidrogênios adjacentes e a de 740 cm^{-1} quatro hidrogênios adjacentes. O espectro no seu todo é comparável com espectros conhecidos de querogénios (DURAND, 1980).

O espectro de Raman da parede celular e cápsula de Huronísporos é caracterizado por picos a 1610 , 1350 e 2700 cm^{-1} (Fig. 5). A linha forte a 1350 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de N-O assimétrico do grupo NO_2 , a linha mais fraca a 1600 cm^{-1} é característica da ligação dupla C=C aromática. A primeira harmónica da linha de 1350 cm^{-1} é observada a 2700 cm^{-1} . O espectro tem o aspecto geral de um espectro Raman de

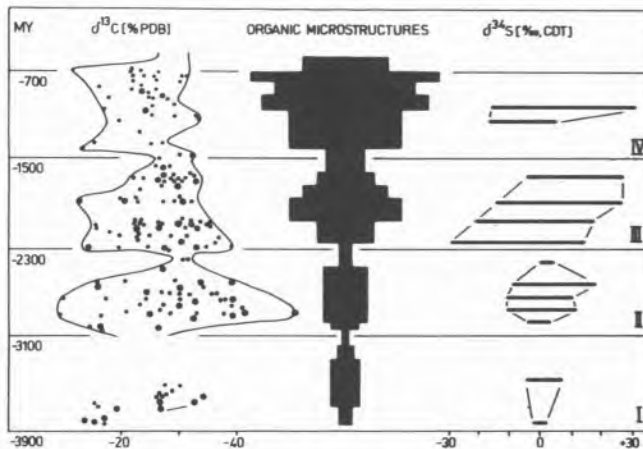


Fig. 10
Distribuição cronológica de microestruturas orgânicas

ressonância. É muito frequente obter-se este tipo de espectro com produtos em que é possível grande deslocalização de electrões. Neste caso, a fraca intensidade do pico a 2960 cm^{-1} também é devida a este efeito, se ele for atribuível a vibrações "stretching" CH.

Isua: De acordo com o espectro de Raman e o espectro de massa Laser, a matéria com carbono da Isuasphaera presente em amostras não erodidas é constituída principalmente por uma elevada percentagem de querogénio e/ou carbono amorfo. É possível que, adicionalmente, esteja presente alguma grafite (Fig. 6). O espectro de Raman da grafite é caracterizado por uma linha forte e muito fina a 1580 cm^{-1} que é claramente diferente da banda alargada que usualmente aparece a cerca de 1595 cm^{-1} no espectro da Isuasphaera. Encontra-se outra diferença na banda de 1360 cm^{-1} a qual aparece mais estreita e melhor separada no espectro da grafite que no da Isuasphaera. Assim, podemos considerar a grafite como fazendo parte de alguma da matéria fóssil. Como é sabido, a matéria orgânica rica em oxigénio produz carbono que não pode ser transformado em grafite. No mais elevado grau de catagénese, este material transforma-se em carbono praticamente puro. Os CH aromáticos e radicais livres tendem a desaparecer, contudo não há crescimento cristalino (DURAND, 1980).

Outro tipo de estruturas que aparecem com abundância nas FFB de Isua são os tubos "estojo" (Figs. 8 r-s) empacotados em camadas. Há lugares onde corpos esféricos ou em forma de barril (Figs. 8 m, n) estão enclausurados nos tubos. O espectro de massa Laser destes tubos indica a presença de uma grande quantidade de matéria orgânica misturada com ferro e algum cobre (PFLUG, 1984). Estruturas similares têm sido encontradas noutras formações ferrosas do Precâmbrico e relacionadas com bactérias ferrosas do grupo *Sphaerotilus/Leptothrix* (MUIR, 1978). As modernas *Sphaerotilus* natans podem acumular ferro, cobre, magnésio e outros metais na sua camada externa (BRIERLEY & BRIERLEY, 1983). Os alcanos obtidos da matéria orgânica de Isua foram considerados conter matéria microbiana singenética (McKIRDY & HAHN, 1982).

Os depósitos de ouro/uranite de Witwatersrand na África do Sul com cerca de 2600 MA contém matéria orgânica concentrada em pequenos polos. Foram repetidamente detectadas estruturas semelhantes a líquens e bactérias (HALLBAUER, 1975). As esferas e filamentos são muitas vezes incrustados de ouro, óxido de urânio e sílica. É sugerido que estas substâncias foram trazidas, quer em solução quer na forma de colóides orgânicos e então precipitados por micróbios locais (DEXTER et al., 1983). Os recentes *Saccharomyces cerevisiae* e *Pseudomonas aeruginosa* conseguem acumular 10 a 15% do seu peso seco em urânio (BRIERLEY & BRIERLEY, 1983).

Depósitos estafirmes de cobre: As microestruturas do Arcaico contém grandes porções de cobre nas suas camadas envolventes e em facies de sulfito ferroso, encontram-se grandes quantidades de sulfito de cobre. Contudo, grandes depósitos minerais de cobre servem como marco do Proterozóico recente o qual se seguiu ao período principal das FFB (FOLINSBEE, 1982; MEYER, 1985). Assim, os dois elementos ferro e cobre cobrem respectivamente os períodos III e IV da história da Terra (Fig. 5).

Microestruturas fósseis semelhantes a algas, fungos e bactérias foram encontradas nos depósitos de carbona-

to de cobre da Zâmbia com cerca de 700 MA (BINDA, 1976) (Figs. 8a, b). O depósito de cobre Nonesuch de White Pine, Michigan (~1000 MA) contém o espectro completo de hidrocarbonetos incluindo os isoprenóides acíclicos C_{15} - C_{20} (McKIRDY & HAHN, 1982). De acordo com as observações, a matéria orgânica deve ter desempenhado um papel significativo no controle da mineralização em cobre do sedimento (KELLY & NISHIOKA, 1985).

Conclusões e Sumário

A interacção de micróbios com a formação de estromatólitos e depósitos minerais, pode ser seguida até tempos remotos do Arcaico. Alguns destes facies apresentam uma evidente dependência com o tempo e abarcam períodos que coincidem com passos importantes na evolução da atmosfera e biosfera terrestres (Figs. 9, 10).

A principal altura de formação de cobre estratiforme coincide com o início da diversificação de fitoplankton eucariótico há cerca de 1100 a 650 MA (período IV na Fig. 9). Em biologia moderna, encontramos a maioria dos enzimas de cobre em eucariotas. Apenas poucas proteínas de cobre como as azurina e plastocianina estão presentes em certos procariotas aeróbicos que requerem uma atmosfera rica em oxigénio (OCHIAI, 1983). De facto, argilas vermelhas e outros sedimentos oxidados espalham-se bastante no período IV. Ao mesmo tempo, procariotas de morfologia mais elaborada começam a aparecer em estromatólitos. São conhecidas algumas argilas do período III, o qual foi dominado pelas FFB. Estas mostram que a atmosfera se tornou gradualmente mais oxigenada a partir desta altura. O fitoplankton eucariótico mais antigo foi encontrado nas FFB de Gunflint e data de há cerca de 2000 MA (Figs. 7d, e).

A maioria dos depósitos de pirite/ouro/uranite, aparece em sedimentos com 2300 a 2600 MA (período II), pois a sua deposição requer condições não oxidantes. A existência de bactérias sulfato-redutoras com 3200 MA é indicada pela razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ das pirites sedimentares. (Fig. 10). A ocorrência generalizada de barite nos sedimentos do Arcaico sugere que o sulfato estava presente no oceano de há 3500 MA. Isto pode significar que o ciclo biológico do enxofre, incluindo sulfato reductores, estava completo por esta altura e portanto é mais antigo do que o determinado pelos registos isotópicos. Também pode sugerir que a primeira introdução de sulfato em grande escala no meio ambiente se deve à actividade de bactérias sulfurosas fotossintéticas e que o sulfato contido em sedimentos antigos provém desta fonte. Em alternativa, pode ter vindo da atmosfera mas a oxidação do M_2S ou SO_2 vulcânico parece um mecanismo insuficiente para produzir tão grande quantidade de sulfatos (SCHIDLOWSKI, 1983). A razão isotópica do carbono da matéria orgânica de Isua mostra um desvio de $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ (Fig. 6). Schidlowski, interpretou esta razão isotópica como tendo sido alterada pela metamorfização indicando que os processos biológicos ocorreram há 3800 MA. Uma vez que o deslocamento isotópico apresentado é consistente com um reequilíbrio isotópico em resposta às condições metamórficas do sedimento, é razoável assumir que a marca isotópica da fixação autotrófica de carbono se estende até 3800 MA. Assim, na falta de prova em contrário, somos forçados a concluir que a vida na Terra é consideravelmente mais antiga que as mais an-

tigas rochas conhecidas bem como o advento da fotoautotrofia.

Referências

- BINDA, P. L.: Preliminary observations on the palynology of the Precambrian Katanga sequence, Zâmbia. — *Geol. Mijnbouw* **51**, 315-319 (1976).
- BOON, J. J.: Tracing the origin of chemical fossils in microbial mats: Biogeochemical investigations of Solar Lake cyanobacterial mats using analytical pyrolysis methods. In: *Microbial mats: Stromatolites* (Y. COHEN, R. W. KASTENHOLZ, H. O. HALVORSON eds.), p. 313-343, New York, Alan R. Liss Inc. 1984.
- BRIERLEY, J. A., BRIERLEY, C. L.: Biological accumulation of some heavy metals, biotechnical applications. In: *Biomineralization and metal accumulation* (P. WESTBROEK, E. W. DE JONG eds.), p. 499-509, Dordrecht, D. Reidel P. C. 1983.
- CLOUD, P.: The Cryptozoic biosphere: Its diversity and Geological significance. — *Proc. 27th Internat. Geol. Congr.* **5**, 173-198 (1984).
- COHEN, Y., KASTENHOLZ, R. W., HALVORSON, H. O.: *Microbial mats: Stromatolites*. — New York, Alan R. Liss Inc. 1984.
- DEXTER-DYER GROSOFKY, B.: Microbial role in Witwatersrand gold deposition. In: *Biomineralization and biological metal accumulation* (P. WESTBROEK, E. W. DE JONG eds.), p. 495-498, Dordrecht, D. Reidel, P. C. 1983.
- DURAND, B.: *Kerogen*. — Paris, Technip 1980.
- FOLINSBEE, R. E.: Variations in the distribution of mineral deposits with time: In: *Mineral deposits and the evolution of the biosphere* (H. D. HOLLAND, M. SCHIDLOWSKI eds.), p. 219-236, Berlin, Springer 1982.
- HALLBAUER, D. K.: The plant origin of the Witwatersrand "carbon". — *Min. Sci. Engng.* **7**, 111-131 (1975).
- JACOBSEN, J. B. E.: Copper deposits in time and space. — *Minerals Sci. Engng.* **7**, 337-370 (1975).
- KELLY, W. C., NISHIOKA, G. K.: Precambrian oil inclusions in late veins and the role of hydrocarbons in copper mineralization at White Pine, Michigan. — *Geology* **13**, 334-337 (1985).
- McKIRDY, D. M., HAHN, J. H.: Composition of kerogen and hydrocarbons in Precambrian rocks. In: *Mineral deposits and the evolution of the biosphere* (H. D. HOLLAND, M. SCHIDLOWSKI eds.) p. 123-154, Berlin Springer 1982.
- MEYER, Ch.: Ore metals through geologic history. — *Science* **227**, 1421-1428 (1985).
- MUIR, M. D.: Microenvironments of some modern and fossil iron — and manganese — oxidizing bacteria. In: *Environmental biogeochemistry and geomicrobiology* (W. E. KRUMBEIN ed.) **3**, 937-944 Ann Arbor Mich., Ann Arbor Sci. Pub. 1978.
- NAGY, L. A., ZUMBERGHE, J. E.: Fossil microorganisms from the approximately 2800-2500 million-year-old Bulawayo stromatolites: Application of ultramicrochemical analyses. — *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **73**, 2973-2976 (1976).
- OCHIAI, E.: Inorganic chemistry of earliest sediments. In: *Cosmochemistry and the origin of life* (C. PONNAMPERUMA ed.), p. 235-276, Dordrecht, D. Reidel, P. C. 1983.
- OLSON, B. H.: Microbial mediation of biogeochemical cycling of metals. In: *Applied environmental geochemistry* (I. THORNTON ed.), p. 201-229, London, Academic 1983.
- PFLUG, H. D.: Early geological record and the origin of life. — *Naturwissenschaften* **71**, 63-68 (1984).
- SCHIDLOWSKI, M.: Biologically mediated isotope fractionation: Biogeochemistry, geochemical significance and preservation in the Earth's oldest sediments. In: *Cosmochemistry and the origin of life* (C. PONNAMPERUMA ed.), p. 277-322, Dordrecht, Reidel, P. C. 1983.
- SKLAREW, D. S., NAGY, B.: 2,5 Dimethylfuran from the $\sim 2.7 \times 10^9$ -yr-old Rupemba Belingwe stromatolite, Rhodesia: Potential evidence for remnants of carbohydrates. — *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 10-14 (1979).
- UDEL'NOVA, T. M., GNILOVSKAYA, M. B., BOYCHENKO, Ye. A.: Concentration of polyvalent metals in fossil algae. — *Doklady Akad. Nauk. SSR* **260**, 741-743 (1981).
- WALTER, M. R., HEYS, G. R.: Links between the rise of Metazoa and the decline of stromatolites. — *Precambrian Research* **29**, 149-174 (1985).