

УДК 550.42: 551.71/.72 (477)

DOI <https://doi.org/10.32782/geotech2025.39.01>**Деміхов Ю.М., Верховцев В.Г., Мусич О.Г., Борисова Н.М., Кравчук З.М.**

Деміхов Ю. М., кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0002-3576-6570, y_demikhov@ukr.net

Верховцев В.Г., доктор геологічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділом, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0002-1015-6725, Verkhovtsev@ukr.net

Мусич О.Г., доктор філософії (біологія), старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0003-3874-741X, nad79eva@ukr.net

Борисова Н.М., провідний інженер, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0002-7169-1430, IGNS_Borysova@nas.gov.ua

Кравчук З.М., провідний інженер, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0002-6093-488X, IGNS_Kravchuk@nas.gov.ua

ІЗОТОПНО-ГЕОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ВИНИКНЕННЯ ЖИТТЯ НА ЗЕМЛІ В РАНЬОМУ ДОКЕМБРІЇ

Час появи життя та кисню на Землі є дискусійним. З метою пошуку ознак наявності життя й еволюції зовнішніх оболонок Землі, зокрема часу появи в атмосфері кисню, було проведено комплексне ізотопно-геохімічне дослідження порід та гідротермального флюїду родовищ докембрію Українського щита та порід Криворізьської надглибокої свердловини. Об'єкти, у яких було досліджено вміст H_2O і CO_2 та ізотопний склад вуглецю CO_2 у газово-рідких включеннях у кварці, піриті й польових шпатах у системі олігоклаз, ортоклаз-мікроклін-альбіт, належать до двох регіонів (мегаблоків) Українського щита й одночасно характеризують три вікові групи – мезоархейську, неоархейську та палеопротерозойську. Отримані результати дали змогу виявити еволюцію екзогенних процесів та ознаки наявності життя в зовнішніх оболонках Землі, зокрема часу появи в атмосфері кисню. Свідченням наявності життя вважається зменшення вмісту важкого вуглецю ^{13}C у речовині. Згідно з нашими даними, лише починаючи з палеопротерозою спостерігається зменшення вмісту ^{13}C в CO_2 гідротермального флюїду, яке характерне для біогенного походження. Імовірним поясненням цього явища може бути зміна кількості кисню у верхніх оболонках Землі, що збігається з відомою оцінкою еволюції вмісту кисню в атмосфері Землі. Встановлено послідовне зменшення як вмісту вуглекислого газу, так і вмісту важкого вуглецю ^{13}C у ньому в гідротермальних флюїдах мінералоутворення золото- та урановорудних систем Українського щита від мезоархею до палеопротерозою. Підтверджено, що Велика киснева подія, тобто збільшення вмісту кисню в атмосфері Землі і відбулася в палеопротерозої між 2550 та 2000 млн років тому. Показано, що зменшення вмісту вуглекислого газу в гідротермальному флюїді докембрію відбулось у неоархеї між 2700 та 2550 млн років тому, тобто раніше збільшення в палеопротерозої вмісту кисню в атмосфері (Великої кисневої події) та утворення величезних покладів карбонатів.

Ключові слова: архей, протерозой, Велика киснева подія, гідротермальний флюїд, ізотопний склад.

Вступ

Час появи життя Землі точно невідомий, але зрозуміло, що життя на нашій планеті з'явилося досить рано. Земля сформувалася $4,60 \pm 0,05$ млрд років тому, але від перших 700–800 млн років її існування в земній корі залишилися замало слідів. Головне – не збереглися осадові породи, у яких можна було б виявити сліди життя. Але встановлено, що гідросфера з'явилася дуже рано. Про це свідчить, наприклад, ізотопний склад кисню кристалів циркону віком 4,2–4,4 млрд років, які виявлені в Західній Австралії (Valley та ін., 2005). Будова й ізотопний склад цих кристалів дають змогу припустити, що вони сформувалися в присутності води.

Публікації на тему. В умовах Землі переважну кількість осадового вуглецю вміщують два резерuari: карбонати й органічна речовина, з переважним включенням ^{12}C в органічну речовину і збагаченням

карбонатної речовини ізотопом ^{13}C (Schidlowski та ін., 1983; Schidlowski, 1988).

Найбільш раннім свідченням наявності життя вважається полегшений ізотопний склад вуглецю з графітових включень у кристалах апатиту, знайдених у Гренландії у покладах віком 3,8 млрд років. У цих графітових включеннях підвищено вміст легкого ізотопу вуглецю ^{12}C , що може бути результатом життєдіяльності автотрофів – організмів, здатних синтезувати органіку з CO_2 . Проте під час деяких геологічних процесів фракціонування ізотопів вуглецю може відбуватися й без участі живих організмів. Тобто ізотопний склад графіту міг змінитися і за відсутності живих організмів. У роботах Шидловського (Schidlowski та ін., 1983; Schidlowski, 1988; Schidlowski, 1983) на основі аналізу великого фактичного матеріалу з ізотопного складу вуглецю гірських порід серії Ісуа в Гренландії показано, що життя на Землі виникло 3,5, а, можливо, 3,8 млрд років тому.

Час появи кисню та його кількість в атмосфері Землі також не менш дискусійні (Yang та ін., 2002). Та попри десятиліття інтенсивного дослідження немає єдиної думки. Діапазон поточних оцінок понад млрд років – від 3,8 (Rosing, Frei, 2004) до 2,35 (Kirschvink, Kopp, 2008) млрд років тому – майже третина історії Землі. Проблема, зокрема, обумовлена можливістю різних шляхів видалення кисню з атмосфери й окислення компонентів гірських порід, які можуть бути або біотичними, або абіотичними, і окислення може відбуватися як з вільним киснем, так і без нього.

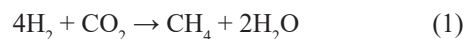
Holland (Holland, Heinrich, 2006) вважав, що O_2 був відсутній або присутній у дуже низькій кількості в атмосфері до ~2,3 млрд років тому, після чого він швидко зростає у тому, що стало відомо як «Велика киснева подія». Найдавнішими незаперечними ознаками ціанобактерій є скам'янілості, знайдені в скелях з островів Белчер на півночі Канади, які датуються лише 2,1 млрд років тому. Тож можна припустити наявність ціанобактерій 2,4 млрд років тому і перше значне підвищення рівня кисню в атмосфері. Під час цієї «великої події збагачення киснем» рівень піднявся приблизно з 1 відсотка від сьогоденного рівня до, можливо, 10 відсотків. У роботі (Lane, Nick, 2011) зроблено припущення, що ціанобактерії існували за деякий час до цієї події, тобто приблизно з 2,7 млрд років тому.

Метою дослідження було вивчення ізотопно-геохімічного складу гірських порід та гідротермальних флюїдів золото- і урановорудних систем раннього докембрію Українського щита у зв'язку з пошуком ознак наявності життя й еволюції екзогенних процесів у зовнішніх оболонках Землі, зокрема часу появи в атмосфері кисню.

Об'єкти дослідження та їх характеристика. Об'єкти, у яких було досліджено вміст H_2O і CO_2 та ізотопний склад вуглецю CO_2 у газово-рідких включеннях (ГРВ) в кварці, піриті й польових шпатах у системі олігоклаз, ортоклаз-мікроклін-альбіт, належать до двох регіонів (мегаблоків) Українського щита й одночасно характеризують три вікові групи – мезоархейську, неоархейську та палеопротерозойську. Об'єкти мезо- та неоархейського віку представлені родовищами золота Сурської і Чортомлицької структур Середньопридніпровської граніт-зеленокам'яної області (Сергіївське, Балка Золота, Балка Широка) (Monakhov та ін., 1999; Фомін та ін., 2018). Об'єкти неопротерозойського віку представлені родовищами золота й урану Інгульського мегаблоку (Східно-Юр'ївське родовище золота, Новокозятинівське, Ватутинське та Северинівське родовища урану). Загальний віковий діапазон розвитку родовищ становить 3200–1750 млн років. Також залучені результати ізотопно-геохімічного дослідження порід Криворізької надглибокої свердловини (КНГС), вік яких – у межах 3200–2800 млн років (Бобров та ін., 2011; Фомін та ін., 2018).

Якщо виходити з результатів порівняльно-генетичних досліджень, то першими з живих істот були археї-метаногени, які отримували енергію, відновлюючи вуглекислий

газ до метану за допомогою молекулярного водню (реакція 1): Відновлення двоокису вуглецю до рівня вуглеводу (CH_4) за допомогою біологічних процесів та за участю найбільш поширених неорганічних відновників (реакції 2–4) наведено за (Schidlowski, 1983).



Реакція 1 протікала самостійно (хемосинтез), а для протікання реакцій 2–4 потрібна світлова енергія (фотосинтез) (Schidlowski, 1983).

Оскільки головна риса геохімії ізотопів вуглецю – розподіл ізотопів між карбонатами й органічною речовиною, основну увагу під час розрахунку середнього ізотопного складу земної кори приділено встановленню кількісних співвідношень між карбонатним і органічним вуглецем у різних сферах їх поширення. (Schidlowski та ін., 1983; Schidlowski, 1983). Шидловський та ін. вважають, що оскільки, постійність значень осадового $\delta^{13}C_{\text{карб}} \approx 0$ ‰ спостерігається із часу утворення порід серії Ісау, то відносні пропорції відновленого й окисленого вуглецю з того часу не змінилися, тобто цикл вуглецю на Землі стабілізувався починаючи з $3,7 \times 10^9$ років тому (Schidlowski та ін., 1979). Із цього випливає, що починаючи з $3,7 \times 10^9$ років тому життя на Землі існувало в об'ємі, рівному сучасному. Загалом зібрані дані ізотопів вуглецю свідчать про надзвичайно раннє походження життя на Землі, оскільки вплив органічного вуглецю на геохімічний вуглецевий цикл можна простежити майже до $3,5 \times 10^9$ років (Schidlowski та ін., 1975).

Отримані результати. Наші дані щодо ізотопного складу вуглецю (Фомін та ін., 2020) показують для 88 докембрійських карбонатів Українського щита середнє значення $\delta^{13}C_{\text{карб}} = -2,3$ ‰, тобто теж близьке до значень осадового карбонату $\delta^{13}C_{\text{карб}} \approx 0$ ‰. Але треба мати на увазі, що вивчені карбонати несуть ознаки більшого або меншого ступеня гідротермально-метасоматичних перетворень.

Як раніше відмічалось, полегшений ізотопний склад графіту вважається показовим фактором наявності життя. Наші результати визначення ізотопного складу вуглецю графіту з дніпровського комплексу Криворізької надглибокої свердловини підтверджують можливість наявності життя вже починаючи з 3200 млн років, згідно з визначенням віку (Бобров та ін., 2011), $\delta^{13}C$ якого перебуває в межах $-21,0 \dots -22,2$ ‰ за 3 визначеннями, а графіт гданцівської світи віком 2100 млн років характеризується ще легшим ізотопним складом вуглецю $\delta^{13}C$ в межах $-21,3 \dots -31,3$ ‰ за 9 визначеннями. Широкий діапазон значень $\delta^{13}C$ графіту, ймовірно, відображає різний вік порід едукту, різні РТ умови метаморфізму, а отже, різний ступінь гомогенізації матеріалу за

загальної відповідності отриманих результатів значенням $\delta^{13}\text{C}$ біогенної речовини. В узагальнюючій роботі Хефса (Hoefs, 2015) показано наявність зсуву у бік більш високого вмісту важкого ізоотопу вуглецю в графітах зі збільшенням ступеня метаморфізму порід.

Водночас, згідно з нашими даними, лише починаючи з палеопротерозою ($< 2,5 \times 10^9$ р.) спостерігається збільшення вмісту ^{12}C в CO_2 гідротермального флюїду, яке характерне для біогенного походження (рис.), що збігається з оцінкою еволюції вмісту кисню в атмосфері Землі (Lyons та ін., 2014). Згідно з припущенням Шидловського та ін. (Schidlowski та ін., 1975; Schidlowski та ін., 1979) життя, що з'явилося в повному об'ємі, починається з $3,7 \times 10^9$ років тому, тобто загальна кількість органічної речовини на той час відповідала сучасним величинам. Зміна органічної речовини в безкисневих умовах (анаеробні умови) – це розщеплення складних органічних сполук на більш прості, за відсутності кисню, зазвичай за допомогою мікроорганізмів. Цей процес може охоплювати різні види розщеплення, як-от гліколіз, бродіння, денітрифікація тощо, утворення вуглекислого газу без доступу кисню за цих процесів обмежене. Легкий ізоотоп ^{12}C переважно залишається в рештках органічної речовини. Вплив на ізоотопний склад вуглецю CO_2 гідротермальних флюїдів, виражений у збільшенні в ньому легких ізоотопів, починається лише в протерозої. Імовірним поясненням цього явища може бути зміна кількості кисню у верхніх оболонках Землі. Поява достатньої кількості кисню могла привести до окиснення органічної речовини і збільшення ^{12}C у вуглекислому газі.

Порівнюючи мольну частку CO_2 у гідротермальному флюїді (рис.) (родовища 3), вік якого, за даними (Бобров та ін., 2011), між 3000–2700 млн років, та (родовища 4), ізоотопний вік руд якого, судячи з досліджень галеніту, не молодше 2550 млн років (Lane, Nick, 2011; Фомін та ін., 2003), можна дійти висновку, що зменшення вмісту CO_2 в ньому відбулось після мезонеоархею, тобто в неоархеї.

Ізотопний склад О та Si архейських кремнів свідчить про те, що температура океану зазвичай перевищувала 40°C і, можливо, досягала 80°C . Ізотопні дані кисню в поєднанні з результатами геологічних і седиментологічних досліджень демонструють, що анклави синседиментних і дуже ранніх діагенетичних кремнів широко збереглися в Свaziлендській надгрупі 3,5–3,2 млрд років тому в зеленокам'яному поясі Барбертон, Південна Африка. Низькі значення $\delta^{18}\text{O}$ цих кремнів вказують на надзвичайно високу температуру океану $55\text{--}85^\circ\text{C}$ (Knauth, Lowe, 2003).

Існує думка, що висока температура океану в археї унеможливила інтенсивний розвиток ціанобактерій, а отже, продукування помітної кількості кисню. І лише в протерозої чи, можливо, наприкінці неоархею ≤ 2700 млн років, коли відбулося зниження мінералізації та температури океану разом із великим похолоданням, пов'язаним із неопротерозойськими зледеніннями, почався розвиток ціанобактерій та збільшення

кисню в атмосфері (Knauth, 2005). Крім того, згідно з геологічними й палеомагнітними даними (Som та ін., 2012) у археї (близько 2700 млн років) відбулася помітна інтенсифікація тектоніки плит і з'явився перший суперконтинент Кенорленд, що призвело до утворення в океанічній корі серпентинітового слою (Condie, 2011), з можливим поглинанням вуглекислого газу, оскільки відомо, що гідратація ультраосновних порід супроводжується його поглинанням (Oskierski та ін., 2021).

Оскільки розчинність газів сильно зменшується зі збільшенням температури та мінералізації води, то океан в археї був безкисневим і в ньому переважали анаеробні мікроби. Перше значне зниження температури та мінералізації океану, ймовірно, відбулося в неоархеї і обумовлене розвитком тектоніки плит (Lewis та ін.,

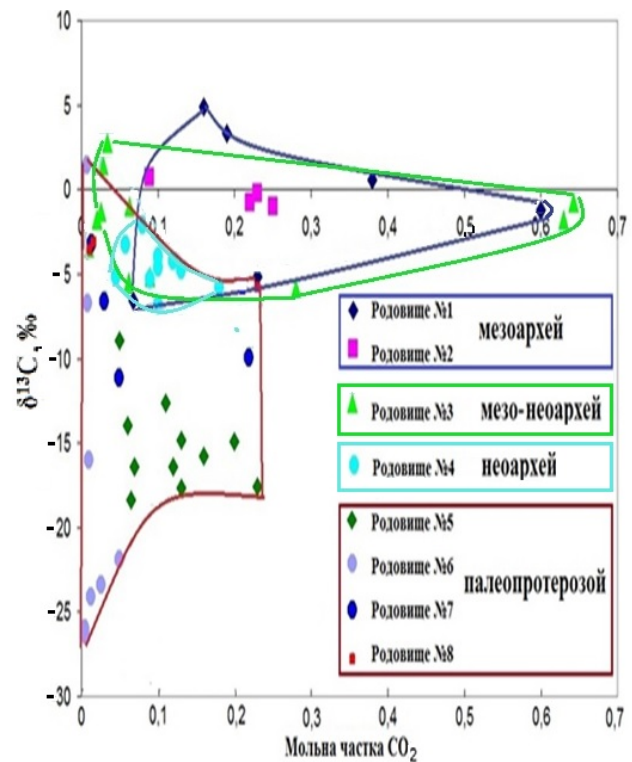


Рис. Співвідношення величин мольної частки CO_2 і $\delta^{13}\text{C}$ флюїдних включень у мінералах докембрійських родовищ золота й урану Українського щита. Номери родовищ відповідають: **Мезоархей** 1. Сергіївське родовище, *Аи-колчедан тип руд*, Сурська структура. 2. Родовища Сергіївське та Балка Золота, *Аи-Ві-Те тип руд*, Сурська структура. **Мезонеоархей** 3. Балка Широка, *Аи-Fe тип руд*, Чортимлицька структура. **Неоархей** 4. Балка Широка, *Аи-Ag-Pb-Zn тип руд*, Чортимлицька структура. **Палеопротерозой** (Інгальський мегаблок): 5. Східно-Юрійське родовище, (*Аи*) малосульфідна золото-кварцова формація. 6. Новокосятинівське родовище (U), 7. Ватутінське родовище (U), 8. Северинівське родовище (U). Номери родовищ однакові на всіх рисунках. Лінії обмежують значення в мінералах: синя в мезоархейських, блакитна в мезонеоархейських і коричнева в палеопротерозойських родовищах УЩ.

2024). Зниження мінералізації в цей час разом із похолоданням поліпшило розчинність газів в океані і привело до зниження вмісту CO_2 в атмосфері, а отже, в мінералоутворювальному флюїді, який утворюється з метеорної води (Taylor, 1974). Це припинило панування анаеробів і створило умови для розвитку ціанобактерій.

Такий сценарій палеоклімату й еволюції гідросфери та атмосфери добре узгоджується з результатами вмісту та ізотопного складу вуглецю CO_2 , отриманими під час ізотопно-геохімічного дослідження флюїду родовищ Українського щита. Зниженням мольної долі вуглекислого газу в ГРВ спостерігається в неoarхеї, зі збереженням значень вмісту важкого ізотопу вуглецю ^{13}C , характерних для карбонатів архею. Полегшення ізотопного складу вуглецю до $\delta^{13}\text{C} \leq -25\%$, обумовлене процесами окислення киснем, спостерігається лише в протерозої.

Висновки

1. Ізотопний склад вуглецю графіту в археї з родовищ Українського щита, що лежить у діапазоні $\delta^{13}\text{C} -21,0 \dots -22,2\%$, підтверджує можливу наявність життя вже починаючи з 3200 млн років.

2. Зменшення вмісту CO_2 в гідротермальному флюїді відбулось у неoarхеї між 2700 та 2550 млн років тому, тобто раніше збільшення вмісту кисню в атмосфері.

3. Збільшення вмісту ^{12}C в CO_2 гідротермального флюїду спостерігається лише з палеопротерозою ($< 2,5 \times 10^9$ р.), яке характерне для біогенного походження.

4. Виявлено еволюцію екзогенних процесів та ознаки наявності життя в зовнішніх оболонках Землі, зокрема часу появи в атмосфері кисню, у ранньому докембрію. Лише починаючи з палеопротерозою спостерігається зменшення вмісту ^{13}C в CO_2 гідротермального флюїду, яке характерне для біогенного походження.

5. Встановлено послідовне зменшення як вмісту вуглекислого газу, так і вмісту важкого вуглецю ^{13}C у ньому в гідротермальних флюїдах мінералоутворення золото- та урановорудних систем Українського щита від мезоархею до палеопротерозою.

6. Підтверджено, що збільшення вмісту кисню в атмосфері Землі відбулося в палеопротерозої між 2550 та 2000 млн років тому.

Література

- Бобров О. Б., Степанюк Л. М., Паранько І. С., Пономаренко О. М., Шумлянський Л. В., Дьбій Б. Генезис та вік циркону із «латівського» горизонту Криворізької серії Українського щита. *Мінералогічний журнал*. 2011. № 1. С. 30–40. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/62829>.
- Фомин Ю. А., Деміхов Ю. Н., Верховцев В. Г., Борисова Н. Н., Чупринова С. Ф. Карбонати рудних родовищ раннього докембрію центральної частини українського щита. *Геохімія техногенезу*. 2020. № 3(31). С. 112–122. <https://doi.org/10.15407/geotech2020.31.112>.
- Фомин Ю. О., Деміхов Ю. М., Верховцев В. Г., Борисова Н. М. Флюїди мінералоутворення як індикатор еволюції зовнішніх оболонок раннього докембрію Землі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2018. № 7. 72–76. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/143375>.
- Condie, K.C. (2011), *Earth as an evolving Planetary System*. Elsevier, Second Edition, Elsevier/Academic Press, 578 p.

<https://www.amazon.com/Earth-as-Evolving-Planetary-System/dp/0123852277>.

- Hoefs, J. (2015), *Stable Isotope Geochemistry*. Springer International Publishing Switzerland: 389 p. http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/63863/1/Jochen%20Hoefs_2015.pdf
- Holland, Heinrich D. (2006), The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society: Biological Sciences*, 361 (1470): 903–915. DOI: 10.1098/rstb.2006.1838.
- Kirschvink, J.L. & Kopp, R.E. (2008), Paleoproterozoic icehouses and the evolution of oxygen mediating enzymes: the case for a late origin of Photosystem-II. *Phil. Trans. R. Soc.*, 363: 2755–2765. DOI: 10.1098/rstb.2008.0024.
- Knauth, L. Paul, Lowe, Donald (2003), High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *Geological Society of America Bulletin*: 115. 5. 566–580. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(2003\)115<0566:HACTIF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(2003)115<0566:HACTIF>2.0.CO;2).
- Knauth, L. Paul. (2005), Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219: 1–2, 11, 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.10.014>.
- Lane, Nick (2011), First breath: Earth's billion-year struggle for oxygen. *New Scientist*. No. 2746. <https://www.newscientist.com/article/mg20527461-100-first-breath-earths-billion-year-struggle-for-oxygen/>.
- Lewis, J. Alcott, Craig, Walton, Noah, J. Planavsky, Oliver, Shorttle, Benjamin, J.W. Mills (2024), Crustal carbonate build-up as a driver for Earth's oxygenation *Nature Geoscience*, 17: 458–464. <https://www.nature.com/articles/s41561-024-01417-1>.
- Lyons, T.W., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J. (2014), The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*: Iss., 506: 307–315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>.
- Monakhov, V.S., Sukach, V.V., Kostenko, O.V., Malykh, M.M. (1999), Gold-bearing factors of the Middle Dnieper granite-greenstone Area of Ukrainian Shield (for Sursk greenstone structure). *Мінерал. журн.*, 21 (4): 20–31.
- Oskierski, Hans C., Turvey, Connor C., Wilson, Siobhan A., Dlugogorski, Bogdan Z., Mohammednoor, Altarawneh, et al. (2021), Mineralisation of atmospheric CO_2 in hydromagnesite in ultramafic mine tailings – Insights from Mg isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 309: 191–208. <https://hal.science/hal-03377454v1>.
- Rosing, M.T. & Frei, R. (2004), U-rich Archaean sea-floor sediments from Greenland – indications of 3700 Ma oxygenic photosynthesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217: 237–244. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00609-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00609-5).
- Sanjoy, M. Som, David, C. Catling, Jelte, P. Harnmeijer, Peter, M. Polivka, Roger, Buick (2012), Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints. *Nature*, 484: 359–362. <https://www.nature.com/articles/nature10890>.
- Schidlowski, M. (1983), Evolution of photoautotrophy and early atmospheric oxygen levels. *Precambrian research*, 20 (2–4): 319–335. DOI: 10.1016/S0166-2635(08)70249-4.
- Schidlowski, M.A. (1988), 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333: 313–318. DOI: 10.1038/333313a0.
- Schidlowski, M. Appel, P.W.U. Eichmann, R. Junge, C.E. (1979), Carbon isotope geochemistry of the 3.7 x 10^9 -yr-old Isua sediments, West Greenland: implications for the Archaean carbon and oxygen cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (2): 189–199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90238-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90238-2).
- Schidlowski, M., Hayes, J.M., Kaplan, I.R. (1983), Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulphur, hydrogen and nitrogen. Earth's earliest biosphere: its origin and evolution, *Princeton University Press, Princeton*, 7: 149–186.
- Schidlowski, M. Eichmann, R., Junge, C.E. (1975), Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget.

Precambrian Research, 2 (1): 1–69. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(75\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0301-9268(75)90018-2).

22. Taylor, H.P. (1974), The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ Geol.*, 69: 843–883. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.843>.

23. Valley, J.W., Lackey, J.S., Cavosie, A.J., Clechenko, C.C., Spicuzza, M.J., Basei, M.A.S., Bindeman, I.N., Ferreira, V.P., Sial, A.N., King, E.M., Peck, W.H., Sinha, A.K., Wei, C.S. (2005), 4.4 billion years of crustal maturation: Oxygen isotopes in magmatic zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 150: 561–580. DOI: 10.1007/s00410-005-0025-8.

24. Yang, Wenbo, Holland, Heinrich D., Rye, Rob. (2002), Evidence for low or no oxygen in the late Archean atmosphere from the ~2.76 Ga Mt. Roe #2 paleosol, Western Australia: Part 3. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (21): 3707–3718. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00673-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00673-1).

Reference

1. Bobrov, O.B., Stepaniuk L.M., Paranko I.S., Ponomarenko O.M., Shumlianskyi L. V., Diuim B. (2011), Henezys ta vik tsyrkonu iz “lativskoho” horyzontu Kryvorizkoi serii Ukrainskoho shchyta. *Mineralohichnyi zhurnal*, 1: 30–40. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/62829>.

2. Fomin, Yu.O., Demikhov, Yu.M., Verkhovtsev, V.H., Borysova, N.M. (2018), Fluidy mineraloutvorennya yak indykator evoliutsii zovnishnikh obolonok rannoho dokembrii Zemli. *Dopov. Nats. akad. nauk Ukr.*, 7: 72–76. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/143375>.

3. Fomyn, Yu.A., Demykhov, Yu.N., Verkhovtsev, V.H., Borysova, N.N., Chuprynova, S.F. (2020), Karbonaty rudnykh rodovyskh rannoho dokembrii tsentralnoi chastyny ukrainiskoho shchyta. *Heokhimiia tekhnohenezu*, 3 (31): 112–122. <https://doi.org/10.15407/geotech2020.31.112>.

4. Condie, K.C. (2011), *Earth as an evolving Planetary System*. Elsevier, Second Edition, Elsevier/Academic Press, 578 p. <https://www.amazon.com/Earth-as-Evolving-Planetary-System/dp/0123852277>.

5. Hoefs, J. (2015), *Stable Isotope Geochemistry*. Springer International Publishing Switzerland: 389 p. http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/63863/1/Jochen%20Hoefs_2015.pdf.

6. Holland, Heinrich D. (2006), The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society: Biological Sciences*, 361 (1470): 903–915. DOI: 10.1098/rstb.2006.1838.

7. Kirschvink, J.L. & Kopp, R.E. (2008), Paleoproterozoic icehouses and the evolution of oxygen mediating enzymes: the case for a late origin of Photosystem-II. *Phil. Trans. R. Soc.*, 363: 2755–2765. DOI: 10.1098/rstb.2008.0024.

8. Knauth, L. Paul, Lowe, Donald (2003), High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *Geological Society of America Bulletin*: 115. 5. 566–580. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(2003\)115<0566:HACTIF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(2003)115<0566:HACTIF>2.0.CO;2).

9. Knauth, L. Paul. (2005), Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219: 1–2, 11, 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.10.014>.

10. Lane, Nick (2011), First breath: Earth's billion-year struggle for oxygen. *New Scientist*. No. 2746. <https://www.newscientist.com/article/mg20527461-100-first-breath-earths-billion-year-struggle-for-oxygen/>.

11. Lewis, J. Alcott, Craig, Walton, Noah, J. Planavsky, Oliver, Shorttle, Benjamin, J.W. Mills (2024), Crustal carbonate build-up as a driver for Earth's oxygenation *Nature Geoscience*, 17: 458–464. <https://www.nature.com/articles/s41561-024-01417-1>.

12. Lyons, T.W., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J. (2014), The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*: Iss., 506: 307–315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>.

13. Monakhov, V.S., Sukach, V.V., Kostenko, O.V., Malykh, M.M. (1999), Gold-bearing factors of the Middle Dnieper granite-greenstone Area of Ukrainian Shield (for Sursk greenstone structure). *Мінерал. журн.*, 21 (4): 20–31.

14. Oskierski, Hans C., Turvey, Connor C., Wilson, Siobhan A., Dlugogorski, Bogdan Z., Mohammednoor, Altarawneh, et al. (2021), Mineralisation of atmospheric CO₂ in hydromagnesite in ultramafic mine tailings – Insights from Mg isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 309: 191–208. <https://hal.science/hal-03377454v1>.

15. Rosing, M.T. & Frei, R. (2004), U-rich Archean sea-floor sediments from Greenland – indications of 3700 Ma oxygenic photosynthesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217: 237–244. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00609-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00609-5).

16. Sanjoy, M. Som, David, C. Catling, Jelte, P. Harnmeijer, Peter, M. Polivka, Roger, Buick (2012), Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints. *Nature*, 484: 359–362. <https://www.nature.com/articles/nature10890>.

17. Schidlowski, M. (1983), Evolution of photoautotrophy and early atmospheric oxygen levels. *Precambrian research*, 20 (2–4): 319–335. DOI: 10.1016/S0166-2635(08)70249-4.

18. Schidlowski, M.A. (1988), 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333: 313–318. DOI: 10.1038/333313a0.

19. Schidlowski, M. Appel, P.W.U. Eichmann, R. Junge, C.E. (1979), Carbon isotope geochemistry of the 3.7 x 10⁹-yr-old Isua sediments, West Greenland: implications for the Archean carbon and oxygen cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (2): 189–199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90238-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90238-2).

20. Schidlowski, M., Hayes, J.M., Kaplan, I.R. (1983), Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulphur, hydrogen and nitrogen. Earth's earliest biosphere: its origin and evolution, *Princeton University Press, Princeton*, 7: 149–186.

21. Schidlowski, M. Eichmann, R., Junge, C.E. (1975), Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. *Precambrian Research*, 2 (1): 1–69. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(75\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0301-9268(75)90018-2).

22. Taylor, H.P. (1974), The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ Geol.*, 69: 843–883. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.843>.

23. Valley, J.W., Lackey, J.S., Cavosie, A.J., Clechenko, C.C., Spicuzza, M.J., Basei, M.A.S., Bindeman, I.N., Ferreira, V.P., Sial, A.N., King, E.M., Peck, W.H., Sinha, A.K., Wei, C.S. (2005), 4.4 billion years of crustal maturation: Oxygen isotopes in magmatic zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 150: 561–580. DOI: 10.1007/s00410-005-0025-8.

24. Yang, Wenbo, Holland, Heinrich D., Rye, Rob. (2002), Evidence for low or no oxygen in the late Archean atmosphere from the ~2.76 Ga Mt. Roe #2 paleosol, Western Australia: Part 3. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (21): 3707–3718. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00673-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00673-1).

ISOTOPIC-GEOCHEMICAL ASPECTS OF THE OCCURRENCE OF LIFE ON EARTH IN THE EARLY PRECAMBRIAN

Demikhov Yu.M., Verkhovtsev V.G., Musich O.G., Borisova N.M., Kravchuk Z.N.

Demikhov Yu.M., PhD (Geology, Mineralogy), Senior Research Fellow, Head of laboratory, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0002-3576-6570, y_demikhov@ukr.net

Verkhovtsev V.G., D.Sc. (Geology), Senior Research Fellow, Head of department, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0002-1015-6725, Verkhovtsev@ukr.net

Musich O.G., PhD (Biology), Senior Researcher, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0003-3874-741X, nad79eva@ukr.net

Borisova N.M., Lead Engineer, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0002-7169-1430, IGNS_Borysova@nas.gov.ua

Kravchuk Z.N., Lead Engineer, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0002-6093-488X, IGNS_Kravchuk@nas.gov.ua

The time of the appearance of life and oxygen on Earth is debatable. In order to search for signs of the presence of life and the evolution of the Earth's outer shells, in particular the time of the appearance of oxygen in the atmosphere, a comprehensive isotopic and geochemical study of rocks and hydrothermal fluid from the Precambrian deposits of the Ukrainian Shield and rocks from the Kryvyi Rih ultra-deep well was conducted. The objects in which the content of H₂O and CO₂ and the isotopic composition of CO₂ carbon in gas-liquid inclusions (GLI) in quartz, pyrite and feldspars in the oligoclase, orthoclase-microcline-albite system were studied belong to two regions (megablocks) of the Ukrainian Shield and simultaneously characterize three age groups – Mesoarchean, Neoarchean and Paleoproterozoic. The results obtained allowed us to identify the evolution of exogenous processes and signs of the presence of life in the Earth's outer shells, in particular the time of the appearance of oxygen in the atmosphere. Evidence of the presence of life is considered to be a decrease in the content of heavy carbon ¹³C in matter. According to our data, only starting from the Paleoproterozoic, a decrease in the content of ¹³C in the CO₂ hydrothermal fluid, which is characteristic of biogenic origin, is observed. A probable explanation for this phenomenon may be a change for amount of oxygen in the upper shells of the Earth. This coincides with the known estimate of the evolution of the oxygen content in the Earth's atmosphere. A consistent decrease in both the content of carbon dioxide and the content of heavy carbon ¹³C in it in the hydrothermal fluids of mineral formation of gold and uranium ore systems of the Ukrainian Shield from the Mesoarchean to the Paleoproterozoic has been established. It has been confirmed that the Great Oxygen Event, i.e. an increase in the oxygen content in the Earth's atmosphere, occurred in the Paleoproterozoic between 2550 and 2000 million years ago. It has been shown that a decrease in carbon dioxide content in Precambrian hydrothermal fluid occurred in the Neoarchean between 2700 and 2550 million years ago, i.e. before the increase in atmospheric oxygen content in the Paleoproterozoic (the Great Oxygen Event) and the formation of huge carbonate deposits.

Key words: Archean, Proterozoic, Great Oxygen Event, hydrothermal fluid, isotopic composition.