

**Zeitschrift:** Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern  
**Herausgeber:** Naturforschende Gesellschaft in Bern  
**Band:** 70 (2013)

**Artikel:** Ursprung und turbulente Geschichte der Atmosphäre  
**Autor:** Nägler, Thomas  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-389791>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.05.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

THOMAS NÄGLER<sup>1</sup>

## Ursprung und turbulente Geschichte der Atmosphäre

### Zusammenfassung des Vortrags vom 6. März 2012

*Unsere Luft, das lernen wir schon in der Schule, besteht aus 78% Stickstoff (N<sub>2</sub>), 21% Sauerstoff (O<sub>2</sub>), etwa 1% Edelgasen, dazu aus Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und anderen Gasen in sehr kleinen Konzentrationen.*

*Dass der CO<sub>2</sub>-Gehalt (zurzeit 0,04%) zunimmt, ist wohl – neben dem Wetterbericht – das Hauptthema aus dem Bereich Atmosphäre, von dem wir regelmässig hören. Es geht dabei um die Gegenwart und – geologisch gesprochen – um die allerjüngste Vergangenheit der Atmosphäre und um das Klima der nahen Zukunft. Aber ganz abgesehen von dieser aktuellen Entwicklung ist die Erdatmosphäre grundsätzlich einzigartig in unserem Sonnensystem. War das von Anfang an so oder gab es in der Geschichte der Atmosphäre eine stetige Entwicklung oder gar dramatische Änderungen? Woher kommt der freie Sauerstoff (O<sub>2</sub>) in unserer Atmosphäre, der in den Atmosphären unserer Nachbarplaneten fast vollständig fehlt?*

*Die sowohl hoch-modernen wie auch hoch-komplexen Methoden der Erforschung der Atmosphären-Geschichte sollen hier nicht Thema sein. Im Blickpunkt stehen die Meilensteine der Atmosphärenentwicklung und ihre direkten Spuren, die man in den Gesteinen finden kann. Daher gebe ich häufig «ca.»-Werte an und habe die Angabe von Literatur und die Diskussion von Hypothesen, die nur von wenigen Wissenschaftlern unterstützt werden, auf ein Minimum beschränkt.*

Unser Sonnensystem hat sich vor ca. 4,56 Milliarden Jahren durch die Zusammenballung von Überresten (Staubwolke) einer Supernova (Sternenexplosion) gebildet. Dieses Material enthielt schon alle Elemente, die heute in den Planeten vorhanden sind. Bei der Bildung der Planeten entstanden durch Aufheizung und Entgasung der flüchtigen Bestandteile Gashüllen, also Atmosphären.

Die unterschiedlichen Atmosphärendrücke von Venus (= 93 bar) und Mars (= 0,006 bar, d.h. 0,006 Mal so viel wie auf der Erde) machen deutlich, dass ein direkter Vergleich dieser Atmosphären mit derjenigen der Erde schwierig wird. Es fällt aber auf, dass 1. fast kein Sauerstoff vorhanden ist (Venus = 0,0001%, Mars = 1,6%) und dass 2. das dominante Gas Kohlendioxid (Venus 97%, Mars = 95%) und nicht Stickstoff ist, wie auf der Erde.

<sup>1</sup> Prof. Dr. Thomas Nägler, Institut für Geologie, Universität Bern

Schon vor rund 4,5 Milliarden Jahren erfuhr aber die Proto-Erde eine besondere Wende: Nach dem heutigen Stand des Wissens ist der Mond aus einer Kollision der Proto-Erde mit einem anderen Körper von der Grösse des Mars entstanden. Bei dieser Kollision entstanden gewaltige Temperaturen, die dazu führten, dass die wahrscheinlich bereits vorhandene erste Atmosphäre aus dem Gravitationsfeld der Erde entwich.

Über diese erste Atmosphäre können wir daher wenig Aussagen machen. Wenn ich später von früher Erdatmosphäre schreibe, bezieht sich das also immer schon auf die zweite. Diese bildete sich erst nach der Kollision und Mondbildung durch weitere Entgasung der Erde (Vulkanismus). Dabei ist zu beachten, dass etwa 10% der heutigen Erdmasse erst nach der Bildung des Mondes durch Meteoriteneinschläge dazugekommen sind. Die grösste Klasse von Meteoriten, die sogenannten Chondriten, besitzen einen Anteil an flüchtigen Substanzen wie Wasser, Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen. Die Aufschmelzung des meteoritischen Materials setzte diese flüchtigen Substanzen frei. Massenbilanzrechnungen zeigen, dass die relativen Häufigkeiten der flüchtigen Bestandteile der Erde (sie finden sich v.a. in der Atmosphäre, Hydrosphäre und als  $\text{CO}_2$  in Karbonatgesteinen, siehe unten) im Wesentlichen denen der Chondriten gleich sind. Aufgrund der Mengenverhältnisse der flüchtigen Substanzen zu metallischem (nicht oxidiertem) Eisen und Kohlenwasserstoffen («Teer», reduzierter Kohlenstoff) in den Chondriten müssen die austretenden Gase, und damit die frühe Erd-Atmosphäre, stark reduzierend gewesen sein, das heisst, ganz ohne freien Sauerstoff. Letzterer würde sofort an Kohlenstoff und Eisen gebunden (Oxidation). Als Hauptbestandteile kommen Methan ( $\text{CH}_4$ ), Kohlen-monoxid und -dioxid ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) in Frage. Die genaue Zusammensetzung ist aber nicht eindeutig geklärt. Zum Teil können auch Kometeneinschläge zur Bildung der Erdatmosphäre beigetragen haben. Kometen bestehen vorwiegend aus Wassereis, Trockeneis ( $\text{CO}_2$ ), CO-Eis und Methan.

Aus den ersten ca. 500 Millionen Jahren der Erde sind keine Gesteine erhalten und damit auch keine Spuren, die direkt Rückschlüsse auf die Atmosphäre zuliesse. Die ältesten noch vorhandenen Gesteine haben ihren Ursprung bei ca. 4 Milliarden Jahren. Welche Spuren der Atmosphäre können wir in Milliarden Jahre alten Gesteinen zu finden hoffen? Bei dieser Frage geht es uns heute ähnlich wie bei der Erforschung des Mars: Wir müssen nach Spuren flüssigen Wassers suchen. Zum einen ist flüssiges Wasser eine Grundbedingung für (späteres) Leben. Aber schon rein physikalisch birgt sein Auftreten (eine) wichtige Information: Wasser kann nur in einem eingeschränkten Bereich von Druck und Temperatur flüssig sein. Bei einem Druck von einem bar ist bekanntlich Wasser flüssig von 0–100 °C. Bei 86 bar (etwas weniger als auf der Venus) ist Wasser bis 300 °C flüssig. Der Schmelzpunkt von Eis ist aber nur minim unter Null, also fast gleichbleibend.

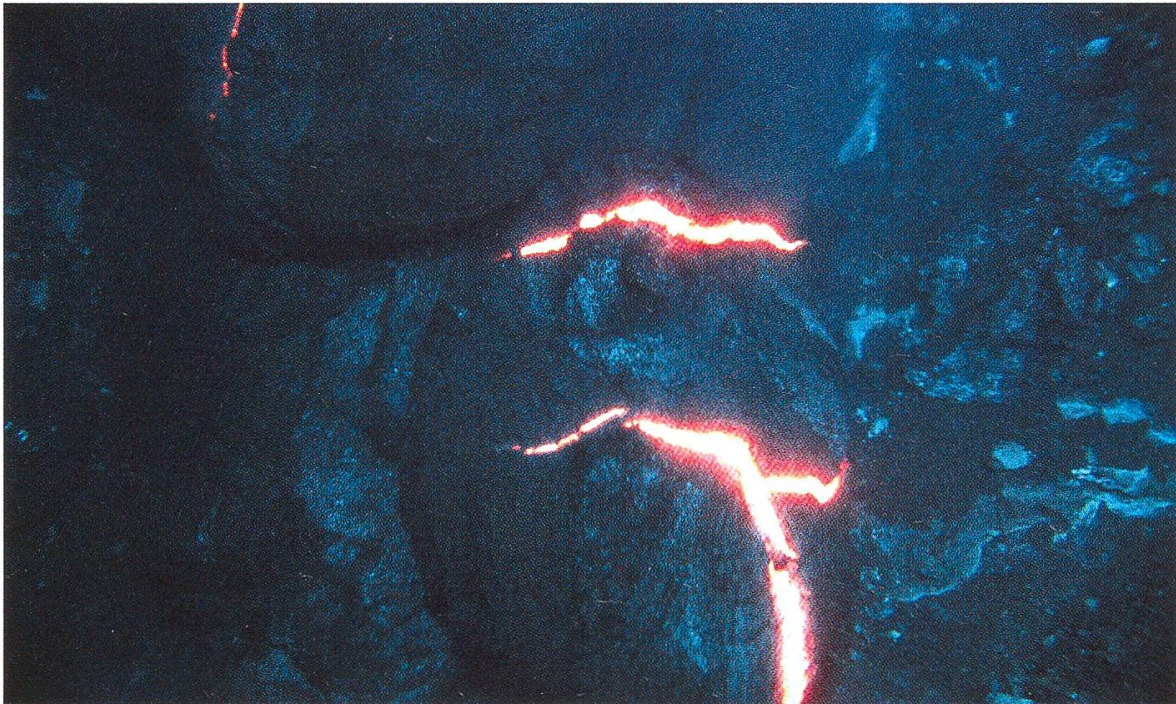
Spuren von flüssigem Wasser finden wir schon in Gesteinen der jungen Erde: So gibt es schon sehr früh Konglomerate, also Sedimentgesteine, die zum grossen Teil aus gerundeten Komponenten (Kies/Geröll) bestehen. Diese sind durch den

Transport der Gesteinsbruchstücke im Wasser (Fluss/Brandung) entstanden. Konglomerate, die älter als 3,2 Milliarden Jahre sind, findet man zum Beispiel in den Sedimenten des Barberton-Grünsteingürtels (Südafrika). Die Konglomerate des Isua Grünsteingürtels (Grönland) sind gar 3,7 Milliarden Jahren alt (Fedo et al., 2001). Als Randnotiz sei vermerkt, dass erst vor Kurzem ein Foto eines gerundeten Gesteinsbrockens, aufgenommen auf dem Mars, genau aus diesem Zusammenhang heraus für grosses Aufsehen gesorgt hat. ([www.nasa.gov/mission\\_pages/msl/multimedia/pia16156.html](http://www.nasa.gov/mission_pages/msl/multimedia/pia16156.html)). Des Weiteren gibt es in den Grünsteingürteln vulkanische Gesteine, deren Erscheinungsform auf flüssiges Wasser schliessen lassen: Basaltströme, die als Kissenlaven (pillow basalt) abgelagert sind (Abb. 1). Diese spezielle Form entsteht auch heute (Abb. 2), etwa auf Hawaii oder Samoa, wenn eine Lava sich in Wasser ergiesst, der Strom durch die schnelle Abkühlung zerreisst und die entstehenden «Kissen» noch etwas weiterrollen, bevor sie fest werden. Im Innern des Kissens kühlt die Lava wesentlich langsamer ab. Kissenlaven gelten daher als sicheres Indiz für subaquatischen Vulkanismus.

Soweit wäre dann ja schon alles fast «wie heute», d.h. Temperaturen im Bereich, in dem flüssiges Wasser vorkommt. Die Sache hat aber einen entscheidenden



Abbildung 1: ca. 3,4 Milliarden Jahre alte Kissenlava (Pillow Basalt), Barberton-Grünsteingürtel (Südafrika). Rot gefärbt durch Verwitterung. Kissenlava entsteht subaquatisch durch schnelle Abkühlung der Oberflächen der noch fliessenden Lava (siehe Abbildung 2). Kissenlaven gelten daher als sicheres Indiz für subaquatischen Vulkanismus, und somit für Wasser.



*Abbildung 2:* Beispiel einer modernen (rezenten) Kissenlava, (West Mata, Samoa). Die Risse in der durch das Wasser schockgekühlten Oberfläche der Kissen erlauben einen Blick auf die noch glühend heiße Lava im Inneren.

Mit freundlicher Genehmigung von NSF (National Science Foundation) und NOAA (National Oceanic and atmospheric administration).

Haken: Aus der Astrophysik wissen wir, dass unsere Sonne vor 4,5 Milliarden Jahren ca. 30% weniger Energie zur Erde gesandt hat (SAGAN & MULLEN, 1972). Wären also die Umweltbedingungen wie heute gewesen, sollte bei diesem enormen Energiedefizit die ganze Erde überfrozen gewesen sein – flüssiges Wasser wäre ein Ding der Unmöglichkeit gewesen. Was hat also die Erde vor dieser Eiskatstrophe bewahrt, wie wurde flüssiges Wasser ermöglicht?

Wenn wir davon ausgehen, dass die frühe Atmosphäre reduzierend war und vor allem Kohlenstoffverbindungen enthielt, dann muss es einen gewaltigen Treibhauseffekt gegeben haben. Modellrechnungen zeigen, dass vor 4,5 Milliarden Jahren  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke zwischen 0,1 und 10 bar (etwa 250 bis 25 000 Mal die heutige Konzentration) nötig waren, um die Erdoberfläche im Bereich zwischen 0 und 90 °C zu halten (siehe KASTING, 1993). Selbst vor rund 4 Milliarden Jahren (also etwa dem Alter des Issua Grünsteingürtels) war immer noch eine 200 Mal grössere Menge  $\text{CO}_2$  als heute nötig, um Wasser flüssig zu halten. Diese hohen  $\text{CO}_2$ -Drücke haben ihre Entsprechung in dem, was wir heute von der Venus wissen. Hätten wir heute noch diese hohen  $\text{CO}_2$ -Drücke, wäre die Erde steril: Mit der heutigen Sonneneinstrahlung ergäben sich lebensfeindlich hohe Temperaturen. Die  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre der Venus hat heute Temperaturen von über 400 °C. Andere Modellrechnungen gehen von geringeren  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in der frühen Erdatmosphäre aus, aber dafür von erhöhten Methan-Gehalten (CHYBA, 2010).

Wo findet sich heute all dieser Kohlenstoff? Abschätzungen von Kohlenstoffreservoirs der heutigen Erde zeigen ein eindeutiges Bild: In der Atmosphäre befinden sich 600 Gigatonnen (Gt), im Ozeanwasser total etwa 40 000 Gt (fast ausschliesslich als  $\text{CO}_2$ ). 12 000 000 Gt reduzierter Kohlenstoff befinden sich in Sedimenten und Sedimentgesteinen mit organischen Stoffen wie Öl, Kohle und feinverteiltem Graphit. Die grösste Menge Kohlenstoff befindet sich aber als Karbonat (oxidiertes Kohlenstoff) in Sedimenten und Sedimentgesteinen (Kalke  $\text{CaCO}_3$ , Dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), und zwar 48 000 000 Gt (RESTALLACK, 2003). Die gesamte heutige Biomasse wirkt mit ungefähr 600 Gt im Vergleich dazu nicht gerade imposant.

Massenbilanz-Rechnungen zeigen, dass die Bildung der Karbonatgesteine im Verlauf der Erdgeschichte den gesamten Kohlenstoff, der in einer Uratmosphäre so hoch konzentriert war, auf das heutige Mass reduziert haben kann. Wie funktioniert das?

Kohlendioxid aus der Atmosphäre löst sich im Niederschlag, der dadurch leicht angesäuert wird und die Verwitterung von Silikatgesteinen an der Erdoberfläche beschleunigt. Das aus den Silikatgesteinen gelöste Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) reagiert dann mit dem im Wasser gelösten Kohlendioxid (im Ozean als Hydrogencarbonat [ $\text{HCO}_3^-$ ] vorliegend) zu Kalziumkarbonat (Kalk,  $\text{CaCO}_3$ ), sei es abiogen durch Ausfällung oder biogen durch den Aufbau von Schalen und Skelettmaterial. Auf diese Weise wird der Kohlenstoff effektiv aus der Atmosphäre entfernt und am Ende in Kalksteinen gespeichert. Der Kreislauf kann über geologische Zeiträume teilweise wieder geschlossen werden, dann nämlich, wenn Kalkgestein durch Subduktion in grosse Tiefen in der Erdkruste gerät. Als Folge der steigenden Temperaturen reagiert Kalk mit Silikatmineralen (aus dem Nebengestein, oder auch Tonminerale im Kalkgestein) und das Kohlendioxid kann erneut als Gas bei vulkanischen Aktivitäten in die Atmosphäre austreten. Über lange Zeiträume von Millionen oder Milliarden Jahren ist dieser Verwitterungszyklus wesentlich entscheidender für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion in der Atmosphäre als die Photosynthese. Letztere ist hingegen absolut entscheidend bei der Freisetzung von Sauerstoff.

Wie kommt es nun aber in Anbetracht sich ändernder Sonneneinstrahlung zu einer solchen Temperaturkonstanz, dass immer flüssiges Wasser vorhanden war? Bei hohem  $\text{CO}_2$ -Gehalt und hohen Temperaturen wird die chemische Verwitterung verstärkt und vermehrt Kalzium aus Silikatgesteinen gelöst. Das führt (s. o.) zu einer Reduktion des  $\text{CO}_2$ -Gehalts, also einer Reduktion des Treibhauseffekts. Durch die Abkühlung können sich Eisschilde bilden, und dadurch wird die Albedo (die Reflektion des Sonnenlichts zurück ins All) stark erhöht. Schreiten die Abkühlung und Eisflächenbildung jedoch weiter voran, wird die Erdkruste teilweise abgedeckt, es kann also weniger Kalzium durch Verwitterung freigesetzt werden und dadurch wird der Atmosphäre weniger  $\text{CO}_2$  entzogen. Also reichert sich das  $\text{CO}_2$  aus vulkanischen Tätigkeiten in der Atmosphäre an, erhöht den Treibhauseffekt und trägt so zur Erwärmung der Erdoberfläche bei. Dieser Thermostateffekt hat wohl die

Oberflächentemperatur im Bereich des flüssigen Wassers gehalten (für die postulierten, wenigen sporadischen globalen Vereisungen und deren Beendigung sei als Einstieg auf [www.snowballearth.org](http://www.snowballearth.org) oder Wikipedia, ‹Schneeball Erde› verwiesen).

Wann das Leben auf der Erde entstanden ist, ist immer noch ein Punkt starker Diskussionen in den Wissenschaften. Fossilfunde belegen, dass es sicher schon seit 3,4 Milliarden Jahren Leben gibt (Strelley Pool Chert, Pilbara, Australien, 3,43 Milliarden Jahre, ALLWOOD ET AL., 2006, WACEY ET AL., 2011). Andere Indizien gehen noch deutlich weiter zurück, sind aber umstritten. Auch der Beginn der oxygenen Photosynthese (bei der also  $O_2$  freigesetzt wird) ist nicht eindeutig geklärt. Das erste Auftreten von Cyanobakterien (früher Blaugrün-Algen genannt) wird heute auf etwa 2,9 Milliarden angesetzt (NISBET ET AL., 2007). Wichtige Indizien sind «organische Fossilien», also Moleküle, die durch Cyanobakterien generiert wurden und sich in Sedimenten erhalten haben (Pilbara, Australien: 2700 Ma; [BROCKS ET AL., 1999]).

Zudem beschreiben KAZMIERCZAK & ALTERMANN (2002) fossile Cyanobakterien in 2,6 Milliarden Jahre alten Schichten mit Stromatolithen (Nauga Formation, Prieska, Südafrika). Stromatolithen sind Gebilde, die durch das Wachstum von Mikrobematten entstehen. Durch die Tätigkeit der Organismen wird Kalk ausgefällt, der sie dann bedeckt. Das Weiterwachsen der Mikrobematten und das erneute Ausfällen des Kalks führt zu den lagenartigen Kalkstrukturen, die fossil erhalten blieben. Schon die Strelley Pool Cherts (s.o.) sind wohl durch Mikrobematten entstanden, der Zusammenhang mit Cyanobakterien und damit der Photosynthese ist aber erst ab 2,7 Milliarden Jahren klar. Besonders grosse, 2,6 Milliarden Jahre alte Stromatolithen finden sich in Südafrika («Giant stromatolites» Transvaal Supergroup, Abb. 3)

Allerdings hat sich erst vor ca. 2,4 Milliarden Jahren freier Sauerstoff aus der Photosynthese in signifikanten Mengen ( $\geq 2\%$ ) in der Atmosphäre angereichert. In Flusssedimenten, die älter sind, kann man noch gerundete Körner von Pyrit (und anderen Sulfidmineralen) finden. In einer Atmosphäre mit freiem Sauerstoff würden diese Minerale beim Transport durch Oxidation zerstört. Ein weiteres Indiz für fehlenden Sauerstoff in der Atmosphäre kommt von Paläoböden. Deren mineralogische und chemische Zusammensetzung erlaubt Rückschlüsse auf die Atmosphärenzusammensetzung zur Zeit der Bodenbildung. Diese deuten für Alter vor 2,4 Milliarden Jahren auf reduzierende Bedingungen hin und für Alter jünger als 2 Milliarden Jahre auf oxydierende Bedingungen (siehe HOLLAND, 1999). Der Übergang von der frühen reduzierenden zur oxidierenden Atmosphäre ist derzeit ein Forschungsschwerpunkt in den Erdwissenschaften. Dabei sind vor allem neue Isotopenmethoden von grosser Bedeutung (FARQUHAR ET AL., 2007; VOEGELIN ET AL., 2010).

Der Durchbruch von Sauerstoff in die Atmosphäre vor ca. 2,4 Milliarden Jahren («Great Oxydation Event» genannt) kam somit erst mit 300 Millionen Jahren



Abbildung 3: 2,6 Milliarden Jahre alte «Giant Stromatolites» in Dolomiten der Malmani Gruppe, Transvaal Supergruppe, Südafrika. Stromatolithe sind biogene Gebilde, die (auch heute noch) durch das Wachstum von Mikrobenmatten entstehen. Bei der Bildung dieser aussergewöhnlich grossen Stromatolithe waren schon Cyanobakterien beteiligt, d.h., sie stellen einen Beleg für Photosynthese vor 2,6 Milliarden Jahren dar.

Verspätung nach dem Auftreten der Cyanobakterien. Der Hauptgrund dürfte in den reduzierenden Umgebungsbedingungen liegen. Vor allem im Ozean gelöstes zweiwertiges Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) wurde zu schwer löslichem dreiwertigem ( $\text{Fe}^{3+}$ ) oxidiert und bildete grosse Lagerstätten von Eisenoxid in den sogenannten «Banded Iron Formations». Die Redoxbedingungen im Ozean haben so noch eine ganze Weile den durch die Photosynthese freiwerdenden Sauerstoff im Ozeanwasser wieder aufgebraucht.

Seit 2,4 Milliarden Jahren haben wir also auf der Erde eine oxidierende (sauerstoffhaltige) Atmosphäre. Wann genau eine Sauerstoff-Konzentration ähnlich der heutigen erreicht wurde, ist noch nicht endgültig geklärt, es war aber spätestens im Devon. Bei den Fischen gab es da erste hochentwickelte Räuber, deren höherer Stoffwechsel auch auf entsprechende «heutige»  $\text{O}_2$ -Konzentrationen schliessen lässt. Davor, vom Kambrium (ab 541 Millionen Jahre) bis zum Devon, lag der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre wohl zwischen 10 und 20%. Eine wesentliche Ursache für hohe Sauerstoffgehalte ab Devon war die Entwicklung der Gefäss-



pflanzen auf dem Land, mit bis 100 m hohen Bäumen (Archaeopteris, oberes Devon (ab 385 Millionen Jahre) bis unteres Karbon, nicht zu verwechseln mit Archeopterix...).

Der einzige Zeitabschnitt mit O<sub>2</sub> über 30%, also deutlich höher als heute, reichte vom Karbon bis ins untere Perm (330 bis etwa 270 Millionen Jahre, s. BERNER & CANFIELD, 1989).

Zum Schluss noch eine Anmerkung zur Klimafrage: Das oben Geschriebene zeigt, dass die Erde und das Leben enorme Änderungen in der Atmosphärenzusammensetzung überdauert haben. Was also ist die Gefahr unserer CO<sub>2</sub>-Produktion und damit der Klimaerwärmung? Die Erde und das Leben sind nicht in Gefahr – «unsere Welt», im Sinne von «unsere Kultur» und «unser Wohlstand», hingegen schon. Das Klima der letzten 10 000 Jahre war aussergewöhnlich stabil. In dieser Zeit sind alle Hochkulturen des homo sapiens entstanden. Schon kleinere Klimakatastrophen haben Hochkulturen zum Verschwinden gebracht. Klimaschwankungen können uns darum nicht gleichgültig sein, auch wenn die Erde schon ganz anderes erlebt hat.

## Referenzen

- ALLWOOD, A.C., WALTER, M.R., KAMBER, B.S., MARSHALL, C.P., BURCH, I.W., 2006. Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *nature*, 441 (7094): 714–718.
- BERNER, R.A., CANFIELD, D.E., 1989. A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.* 289: 333–361.
- BROCKS, J.J., LOGAN, G.A., BUICK, R., SUMMONS, R.E., 1999. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science*, 285, 1033–1036.
- CHYBA, C.F., 2010. Countering the Early Faint Sun. *Science*, 328, 1238–1239.
- FARQUHAR, J., PETERS, M., JOHNSTON, D.T., STRAUSS, H., MASTERSON, A., WIECHERT, U., KAUFMAN, A.J., 2007. Isotopic evidence for Mesoarchaean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature* 449, 706–709.
- FEDO, C.M., MYERS, J.S., APPEL, P.W.U., 2001. Depositional setting and paleogeographic implications of earth's oldest supracrustal rocks, the >3.7 Ga Isua Greenstone belt, West Greenland, *Sedimentary Geology*, 141–142, 61–77.
- HOLLAND, H.D., 1999. When did the Earth's atmosphere become oxic? A Reply. *The Geochemical News*, 100, July 1999, 20–22.
- KASTING, J.F., 1993. Earth's early atmosphere. *Science* 259, 920–926.
- KAZMIERCZAK J., ALTERMANN W., 2002. Neoproterozoic biomineralization by benthic cyanobacteria. *Science* 298: 2351.
- NISBET E.G., GRASSINEAU N.V., HOWE C.J., ABELL P.I., REGELOUS M., NISBET R.E.R., 2007. The age of Rubisco: the evolution of oxygenic photosynthesis. *Geobiology*, Volume: 5, Issue: 4, Pages: 311–335.
- RESTALLACK, G.J., 2003. Soils and Global Change in the Carbon Cycle over Geological Time, in: *Treatise on Geochemistry*, chapter 5.18, Volume 5: Editors-in-Chief: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian, Elsevier/Pergamon, Oxford, 2003.
- SAGAN, C., MULLEN, G. Earth and Mars. *Evolution of Atmospheres and Surface Temperatures*. *Science* 177, 52–56 (1972).
- WAGEY D., KILBURN M.R., SAUNDERS M., CLIFF J. & BRASIER M.D., 2011. Microfossils of sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia. *Nature Geoscience* 4, 698–702.
- VOEGELIN A.R., NÄGLER T.F., BEUKES N.J. and LACASSIE J.P., 2010. Molybdenum isotopes in late Archean carbonate rocks: implications for early Earth oxygenation. *Precambrian Res.* 182, 70–82.