

JÓZEF KAŻMIERCZAK, MICHAŁ GRUSZCZYŃSKI

Instytut Paleobiologii PAN

al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

BIOGEOLOGIA: PRÓBY INTEGRACJI NAUK O ŻYCIU I NAUK O ZIEMI

Biogeologia jako dyscyplina nauk przyrodniczych powstała w USA na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych. Impulsem do jej utworzenia był apel znanego amerykańskiego geochemika, W. P. Woodringa, skierowany do czołowych uczonych, reprezentujących główne dziedziny nauk przyrodniczych w USA, nawołujący do opracowania programu badawczego integrującego wyniki badań uzyskane w poszczególnych dziedzinach. Patronat nad tym przedsięwzięciem objęła National Academy of Sciences USA. Apel Woodringa został przyjęty przychylnie i w trakcie dwóch sympozjów odbytych w odstępie dziesięciu lat (1951 i 1961) została podjęta próba odpowiedzi na podstawowe pytania dotyczące początków życia na Ziemi (biogeneza i rozwój życia w prekambrze) oraz interakcji biosfery z litosferą, hydrosferą i atmosferą w kontekście ewolucji geologicznej Ziemi i innych planet Układu Słonecznego (WOODRING 1951, CLOUD i ABELSON 1961). Rezultatem konferencji z 1961 roku, znanej od nazwiska jej organizatora jako Woodring Conference, były nie tylko narodziny biogeologii, lecz przede wszystkim trwająca do dziś wielka fala interdyscyplinarnych projektów badawczych, których ukoronowaniem jest realizowany od kilku lat międzynarodowy program środowiskowy znany pod nazwą „Global Change”. Na szczególne wyróżnienie zasługują sukcesy badań biogeologicznych w opracowaniu modelu ewolucji wczesnej biosfery na tle geologicznej i geochemicznej ewolucji Ziemi (CLOUD 1972, 1976). Model ten, chociaż z pewnymi modyfikacjami, stanowi do dziś podstawę badań nad ewolucją życia w prekambrze, przede wszystkim nad mechanizmami prowadzącymi do wielkich innowacji biologicznych w odniesieniu do czasu geologicznego i planetarnych zmian środowiska, w tym szczególnie ewolucji chemicznej oceanu i atmosfery.

Podkreślić jednak należy, że będący przedmiotem badań biogeologii system sprzężeń zwrotnych w układzie biosfera — atmosfera — hydrosfera — litosfera nie jest z pewnością oryginalnym odkryciem uczestników Woodring Conference 1961. Opis materii Wszechświata złożonej z czterech przenikających się wzajemnie elementów: powietrza, ognia, wody i ziemi znaleźć już można u starożytnych Greków (np. Empedokles, 5 wiek p.n.e.). Koncepcja Ziemi jako superorganizmu kontrolującego zjawiska i procesy przebiegające na jej powierzchni została sformułowana ponad dwieście lat temu przez brytyjskiego geologa, JAMESA HUTTONA (1788). Nowoczesną wersję tej koncepcji stanowi hipoteza rosyjskiego

uczonego, V. I. VERNADSKY'EGO (np. 1929, 1930), twórcy biogeochemii, o ścisłych współzależnościach pomiędzy żywymi organizmami i ich fizycznym i chemicznym środowiskiem. Współczesną prezentację tej problematyki znaleźć można w książkach znanych geochemików, niemieckiego E. T. DEGENSA (1989) i amerykańskiego W. H. SCHLESINGERA (1991). Za dynamiczne rozwinięcie koncepcji Huttona można uznać zaproponowaną przez J. E. LOVELOCKA (1979, 1988) ideę Gai — ziemskiej biosfery, tworzącej razem z atmosferą, oceanami i litosferą żywy organizm, który homeostatycznie, w planetarnej skali, utrzymuje i optymalizuje biogeochemiczne i klimatyczne warunki niezbędne do utrzymania swojej egzystencji. Hipoteza superorganizmu Gai jest rozwijana obecnie szczególnie intensywnie w oparciu przede wszystkim o badania geomikrobiologiczne, jako koncepcja tak zwanego bioidu lub bioplanety przez W. E. KRUMBEINA (1986), KRUMBEINA i SCHELLNHUBERA (1990) i KRUMBEINA i LAPO (1996). Stopień personifikacji Ziemi funkcjonującej jako superorganizm jest u tych badaczy posunięty tak daleko, że całość procesów i zjawisk geologicznych związanych z obecnością biosfery proponują oni określić jako geofizjologię planety. Nie kwestionując biogeologicznego charakteru programu badawczego proponowanego przez twórców Gai i koncepcji do niej zbliżonych, większość biogeologów, jak i teoretyków nauk przyrodniczych uważa, że są one nazbyt metaforyczne, w znacznym stopniu tautologiczne i nie poddają się falsyfikacji (KIRCHNER 1989).

Interdyscyplinarny zakres badań biogeologicznych spróbujemy przedstawić poniżej na kilku przykładach dokonań polskich badaczy, którzy w ostatnim czasie aktywnie włączyli się w główny nurt tej dyscypliny.

WCZESNA EWOLUCJA OCEANU A EWOLUCJA ŻYCIA

W połowie lat 80-tych jeden z autorów, J. Kązmierzak, wspólnie z niemieckimi geochemikami z Instytutu Biogeochemii i Chemii Morza Uniwersytetu Hamburgskiego, E. T. Degensem, V. Ittekkotem i S. Kempe, rozpoczęli badania nad problemem chemicznej ewolucji wczesnego oceanu i jej implikacjami dla ewolucji systemów żywych w prekambry. Rezultatem tych badań jest opracowanie koncepcji, według której zmiany chemizmu wczesnego oceanu byłyby promotorem przełomowych zmian w organizacji systemów żywych, a także kontrolerem procesów biokalkyfikacyjnych w historii biosfery.

Zgodnie z tą koncepcją (KEMPE i DEGENS 1985, KEMPE i współaut. 1989, KEMPE i KĄZMIERCZAK 1994) wczesny ocean prekambryjski miałby w odróżnieniu od innych koncepcji, zakładających z reguły kwaśny odczyn wód oceanicznych, odczyn wysokozasadowy ($\text{pH} > 9$) i skład chemiczny podobny do tego, jaki cechuje większość dzisiejszych jezior sodowych, występujących z reguły w obszarach wulkanicznych. Jeziora te charakteryzują się wysoką zawartością Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2 , zaś bardzo niską Ca^{2+} i Mg^{2+} (KEMPE i współaut. 1989). Wynika z tego, że wczesny ocean był nie tylko wysokozasadowy lecz również wysokoalkaliczny. Wysoka alkaliczność „sodowego” oceanu była spowodowana głównie przez niezwykle wysoką koncentrację Na^+ i HCO_3^- . Malala ona w ciągu proterozoiku poprzez subdukcję wód porowych i wiązanie sodu w glino-krzemiany (przede wszystkim plagioklasy zbliżone składem do albitu) w strefie

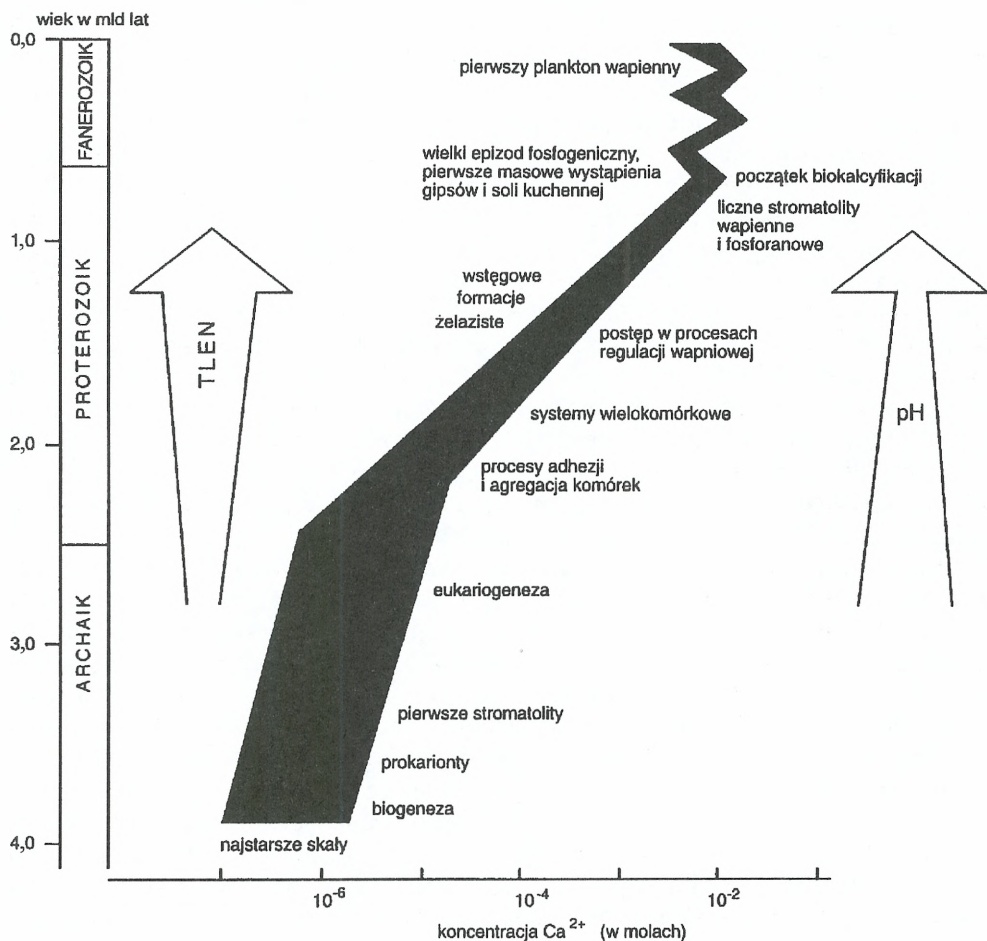
granodiorytowej oraz zwiększającą się masą osadów węglanowych i rezerwuaru? węgla pochodzenia organicznego. Wyliczenia stałych równowagi hipotetycznych reakcji sugerują, że rezultatem zmniejszającej się alkaliczności musiał być wzrost stężenia jonowego Ca^{2+} w wodzie morskiej w ciągu prekambriu, od wartości mniejszej niż 10^{-5} M we wczesnym archaiku, do większej niż 10^{-3} M pod koniec proterozoiku (rys. 1). Tak znaczne zmiany koncentracji wolnego jonu wapnia w wodach oceanicznych byłyby głównym czynnikiem promującym wielkie innowacje w ewolucji systemów żywych: organizację eukariotyczną, struktury syncycjalne, cenocytowe i polikariotyczne, agregacje komórkowe początkowo typu cenobialnego i kolonijnego, z których mogły rozwinąć się w końcu tkanowce. Narastający w czasie geologicznym stres wapniowy w środowisku zewnętrznym organizmów wywołał zwiększony napływ tego kationu do komórek i w konsekwencji rozwój złożonych systemów regulujących i stabilizujących poziom Ca^{2+} w cytosolu, takich jak na przykład różnorodne kanały wapniowe i kalcyproteiny. Zwiększony napływ Ca^{2+} do komórek został skompensowany zwiększonym tempem katabolicznego usuwania nadmiaru tegoż kationu, co w warunkach przesycenia środowiska życia (wody morskiej) węglanem wapnia doprowadziło w wielu grupach organizmów do wykształcenia pierwszych mineralnych struktur szkieletowych na przełomie prekambriu i kambriu (KAŹMIERCZAK i współaut. 1985, KAŹMIERCZAK i DEGENS 1986).

Przypomnieć tu trzeba, że wapń jest kationem pełniącym krytyczną rolę w systemie informacyjno-sygnalizacyjnym komórek eukariotycznych i jednocześnie głównym regulatorem podstawowych procesów życiowych we wszystkich systemach żywych (np. CAMBELL 1983, CARAFOLI 1987). Jednak jego nadmierny napływ do cytosolu prowadzi do zaburzeń funkcji komórkowych i musi zostać z komórek usunięty. Pojawienie się enzymatycznie kontrolowanych procesów biokalcyfikacyjnych na przełomie prekambriu i kambriu jest w świetle przedstawionej tu koncepcji rodzajem detoksykacyjnej reakcji wielu grup organizmów morskich na dramatycznie zwiększony w tym czasie poziom Ca^{2+} w otoczeniu komórek. W zależności od rodzaju systemu regulacyjnego, wykształconego przez poszczególne grupy organizmów, są stosowane różne sposoby usuwania nadmiaru wapnia. Jako nośniki Ca^{2+} mogą służyć na przykład takie biopolimery, jak proteoglikany, glikoproteiny i oligosacharydy. Biokalcyfikacja byłaby więc jedną ze strategii wykształconych przez systemy żywe w celu przeciwstawienia się stresowi wapniowemu środowiska, przy czym ostateczny charakter krystalograficzny wewnątrz- lub zewnątrzkomórkowego złożu mineralnego jest w znacznym stopniu zależny od polimeru, na którym epitaksjalnie odbywa się nukleacja i wzrost kryształów.

O tym, że wysoka alkaliczność węglanowa odgrywa decydującą rolę w dostępności wolnego Ca^{2+} dla organizmów morskich możemy się przekonać dzięki symulacjom komputerowym (KEMPE i KAŹMIERCZAK 1994). Wykazują one zależność pomiędzy koncentracją związanych (skompleksowanych) i wolnych jonów wapnia a alkalicznością węglanową (mierzoną sumą stężeń jonów dwuwęglanowego CO_3^{2-} i wodorowęglanowego HCO_3^-).

Jednym z dowodów na wysoką alkaliczność wód wczesnego oceanu jest powszechne występowanie złóż fosforytów na przełomie prekambriu i kambriu,

a przede wszystkim masowe pojawienie się w późnym prekambry (tzw. ryfeju) stromatolitów — zwapniałych przyżyciowo mat cyjanobakteryjnych.



Rys. 1. Krzywa przedstawiająca hipotetyczne zmiany koncentracji Ca^{2+} w wodzie morskiej w czasie geologicznym wynikające z modelu wczesnego alkalicznego (sodowego) oceanu. Obok krzywej są wskazane niektóre ważniejsze epizody biogeochemiczne i bioewolucyjne będące przypuszczalnie wynikiem zmian w koncentracji Ca^{2+} . Wyraźne załamanie krzywej w pobliżu granicy archaiku i proterozoiku odpowiada przyspieszonemu w tym czasie procesowi kratonizacji litosfery, to jest zwiększaniu powierzchni lądów i większemu dopływowi do mórz Ca^{2+} niesionego rzekami. Zygzakowaty kształt krzywej Ca^{2+} we fanerozoiku odzwierciedla wielkoskalowe zmiany w koncentracji Ca^{2+} związane z wielkimi cyklami biogeochemicznymi wywołanymi najprawdopodobniej periodycznymi zmianami aktywności oceanicznych stref ryftowych. Według KAŻMIERCZAKA i DEGENSA (1986) oraz KEMPEGO i KAŻMIERCZAKA (1994).

Zgodnie z badaniami, które przeprowadził BACHRA (1963) w warunkach dużego stężenia jonu wodorowęglanowego (HCO_3^-) następuje przesunięcie w proporcjach wytrącającego się węglanu wapnia (CaCO_3) i fosforanu wapnia

($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) w stronę tego ostatniego. Toteż w warunkach dramatycznego zwiększenia się koncentracji jonu wapniowego w wodzie i wysokiej koncentracji wodorowęglanu musiało dochodzić do wytrącania fosforanu wapnia na wielką skalę.

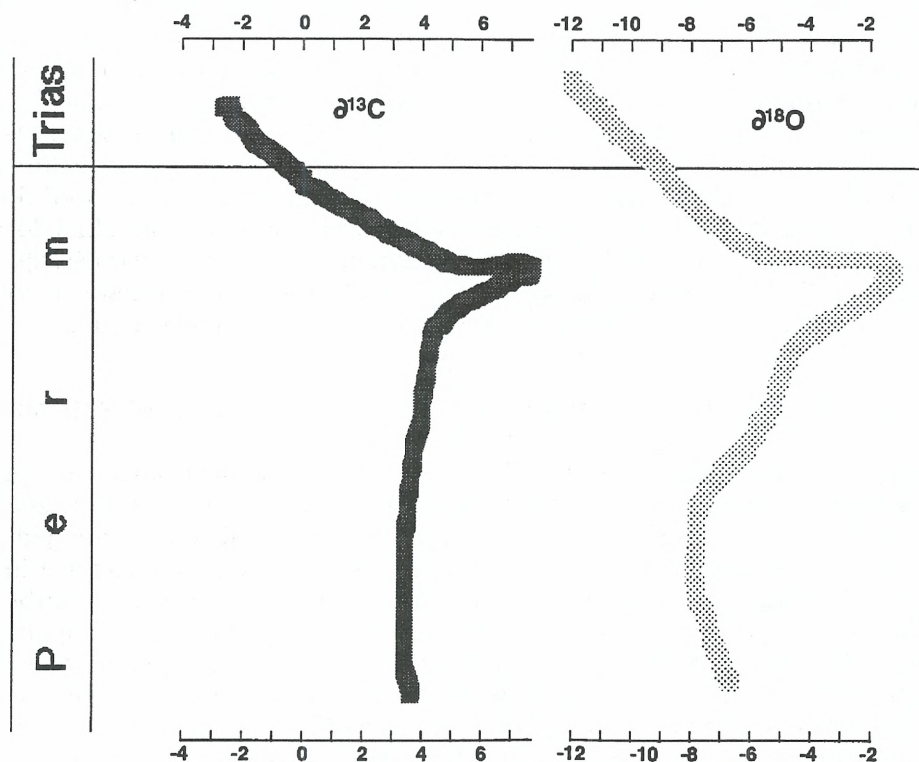
Stromatolity, laminowane struktury biosedymentacyjne, które szczególnie masowo występują w późnym prekambrze, to jest w okresie poprzedzającym pojawienie się pierwszych wyżej rozwiniętych, makroskopowych form życia, w późniejszych epokach geologicznych pojawiają się rzadziej. A od okresu kredowego (ok. 100 mln lat temu) stromatolity wapienne są znane głównie z osadów jeziornych i brakicznych (niepełnomorskich). Paradoks ten był dotychczas objaśniany hipotezą destrukcyjnej dla mat cyjanobakteryjnych troficznej konkurencji ze strony tkańkowców od chwili, kiedy te ostatnie pojawiły się z początkiem kambru na scenie ewolucyjnej. Jednakże szczegółowe badania hydrochemiczne współczesnych środowisk występowania stromatolitów wapiennych przypominających stromatolity prekambryjskie, w wypełnionym wodą morską jeziorze w kraterze wulkanu wyspy Satonda u wybrzeży Sumbawy (centralna Indonezja) i jeziorze Wan we wschodniej Turcji zdają się tłumaczyć owo zjawisko geologiczne zupełnie inaczej. Wspólną cechą obydwu badanych jezior jest ich, w stosunku do uśrednionej wody morskiej, wyraźnie podwyższona alkaliczność (w tym węglanowa) i znaczne przesycenie węglanem wapnia (obydwoma mineralogicznymi odmianami polimorficznymi tej soli, kalcytem i aragonitem), jak również węglanem wapniowo-magnezowym — dolomitom (CaMg_2CO_3) (KEMPE i współaut. 1991, KEMPE i KAŻMIERCZAK 1993). To decyduje, że maty cyjanobakteryjne występujące w obydwu jeziorach ulegają intensywnemu wapnieniu, produkując struktury analogiczne z wapiennymi stromatolitami z dawnych morskich formacji geologicznych. Warto w tym miejscu przypomnieć, że w najwcześniejszych formacjach geologicznych cyjanobakteryjne struktury stromatolitowe są charakterystycznymi i jedynymi makroskopowymi elementami biotycznymi.

WIELKIE WYMIERANIA A GEOCHEMICZNA STRATYFIKACJA DAWNYCH MÓRZ

Innym przykładem polskich dokonań w dziedzinie biogeologii jest próba wyjaśnienia przyczyn wielkich wymierań w geologicznej przeszłości naszej planety. Badania te zostały podjęte z początkiem minionej dekady przez jednego z autorów (M. Gruszczynskiego) wraz z A. Hoffmanem i K. Małkowskim z Instytutu Paleobiologii PAN i S. Hałasem z Instytutu Fizyki Uniwersytetu w Lublinie.

Zwykle do wytłumaczenia kryzysów biotycznych w historii Ziemi konstruuje się wieloskładnikowe modele jakościowe, które z reguły obejmują możliwie wiele czynników ziemskich, takich jak zmiany klimatu, transgresje i regresje morskie (zmiany poziomu morza eustatyczne i tektoniczne), globalne zmiany cyklu hydrologicznego (opady i charakter wietrzenia) i zaburzenia w przepływie mas węgla i siarki pomiędzy ich głównymi rezerwuarami sedymentacyjnymi (HOLSER 1984). W innych modelach za sprawców wielkich wymierań przyjmuje się siły pozaziemskie, deszcze komet, bombardowanie wielkimi meteorytami, czy wywołane tymi czynnikami długotrwałe opady kwaśnych deszczów przesycenych dwutlenkiem siarki i tlenkami azotu (SHOEMAKER i WOLFE 1986, McLAREN i GOODFELLOW 1990).

Jednym z największych, a może nawet największym kryzysem w historii życia było wymieranie fauny morskiej na przełomie permu i triasu (pogranicze ery paleozoicznej i mezozoicznej). Mając do dyspozycji kolekcje ramienionogów z sekwencji osadowych późnego permu i wczesnego triasu ze Spitsbergenu wspomnieni wyżej badacze przeprowadzili badania stosunków izotopowych węgla ^{13}C do ^{12}C i ^{18}O do ^{16}O w kalcytowych (stabilna mineralogiczna odmiana węglanu wapnia) muszlach ramienionogów (z rodziny Productacea) z sekwencji osadów sięgającej swoim zasięgiem wiekowym pogranicza permu i triasu. Uzyskane wyniki pozwoliły na skonstruowanie krzywych wiekowych, wyraźnie obrazujących gwałtowne zmiany wspomnianych stosunków izotopowych w najpóźniejszym permie (rys. 2). Owo zaburzenie zostało także stwierdzone w wielu profilach osadów pogranicza permu i triasu na różnych kontynentach (BAUD i współaut. 1989), świadcząc o globalnym charakterze badanego zjawiska. W celu wypracowania spójnego modelu tłumaczącego przyczynę zaburzenia izotopowego zapisanego w osadach Spitsbergenu i jego związków z wielkim wymieraniem permsko-triasowym, odniesiono się (GRUSZCZYŃSKI i współaut.



Rys. 2. Krzywe stosunków izotopów węgla i tlenu ($\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$) w muszlach ramienionogów z rodziny Productacea występujących w permsko-triasowej formacji Kapp Starostin, z zachodniej części Spitsbergenu. Sukcesja wyników izotopowych odwzorowuje krzywe charakteryzujące się gwałtownym, najpierw wzrostem a później spadkiem wartości izotopowych w późnym permie, co dało podstawę do stworzenia modelu stratyfikowanego oceanu. Rysunek zmodyfikowano za GRUSZCZYŃSKIM i współaut. (1989).

1989) do wyliczeń bilansu mas węgla o określonej kompozycji izotopowej ^{13}C do ^{12}C oddziaływujących na kompozycję izotopową związków węgla w obrębie oceanicznego systemu węglanowego (SPITZY i DEGENS 1985). Wyliczenia te, przy założeniu wielkości masy węgla w systemie węglanowym permskiego morza takiej jak we współczesnym oceanie, wykluczyły potencjalny wpływ wulkanizmu lądowego i podmorskiego na tak wielkie perturbacje stosunków izotopowych w badanym systemie węglanowym. Jedynym więc liczącym się procesem mogącym wywołać obserwowane zaburzenie w przebiegu krzywych izotopowych mogła być depozycja i utlenianie wielkich mas węgla organicznego. Ponieważ chodzi tu o masy rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu współczesnych biosfer, głównym rezerwuarem dla przepływu węgla organicznego musiał być ocean światowy. Przyjęto założenie, iż w permskim oceanie musiały istnieć baseny, w których kolumna wody była podzielona na dwie pionowe strefy (MAŁKOWSKI i współaut. 1989, HOFFMAN i współaut. 1991). Pierwsza z nich, obejmująca wody powierzchniowe, charakteryzowałaby się obecnością rozpuszczonego tlenu i przewagą produkcji nad remineralizacją. Druga natomiast strefa obejmująca wody głębsze, zwykle przydenne, cechowałaby się brakiem lub niedoborem wolnego tlenu, bakteryjnym utlenianiem materii organicznej w wyniku redukcji jonu siarczanowego (SO_4^{2-}), a także akumulacją produktów tegoż utleniania czyli dwutlenku węgla (CO_2) i siarkowodoru (H_2S). Taki strefowy układ, stratyfikacja chemiczna i tlenowa nawet bez czynników zewnętrznych, jest ze swej natury niestabilny. Wzrastająca podaż przyswajalnych związków fosforu i tlenu ze strefy redukcyjnej napędza produkcję pierwotną i przyrost biomasy. Prowadzi to do coraz większej depozycji materii organicznej, a co za tym idzie rozbudowy strefy redukcyjnej. Wiązałoby się to z podniesieniem temperatury wody i zwiększonym parowaniem w strefie utleniającej. To z kolei powodowałoby wzmożone skraplanie się pary wodnej w rejonach górzystych, intensywniejszy spływ wody z lądów i wymuszenie prądów termicznych (gęstościowych) w wodzie morskiej i w końcowym efekcie destratyfikację. Prowadzi to na samym początku do maksymalnego rozwoju biomasy organizmów morskich, a później do prawie całkowitej zagłady życia w wyniku inwazji dwutlenku węgla (CO_2), siarkowodoru (H_2S) i nadmiaru związków fosforu i azotu (MAŁKOWSKI i współaut. 1989). Toteż nie trzeba koniecznie uciekać się do skomplikowanych, wieloczynnikowych modeli, czy sił pozaziemskich, aby wyjaśnić niektóre katastrofy w rozwoju życia organicznego w dawnych morzach.

Istnienie stratyfikowanych układów morskich w przeszłości geologicznej może nie tylko tłumaczyć przyczyny niektórych wielkich wymierań lecz także termodynamicznych zmian w obrębie systemu węglanowego z tendencją do wytrącania się węglanu wapnia w czasie stratyfikacji i tendencją do rozpuszczania tegoż węglanu wapnia w czasie destratyfikacji. Ponadto w trakcie destratyfikacji dochodziłoby do tworzenia się nagromadzeń fosforytów, co w wypadku pogranicza permsko-triasowego jest w pełni udokumentowane geologicznie.

BIOGEOLOGY: AN ATTEMPT AT INTEGRATION OF LIFE AND EARTH SCIENCES

Summary

Biogeology is a new research field operating on the frontiers of geo- and biosciences. It was initiated as a research programme for solving the intriguing questions dealing with early beginning of life on Earth, and interrelationship of biosphere with lithosphere, hydrosphere and atmosphere with respect to geological evolution of Earth and other planets of the Solar system. Biogeology was finally established at the Woodring Conference in 1961, marking the beginning of many interdisciplinary projects crowned by the international „Global Change” project which has been carried out for the last few years. Polish contribution to biogeological studies has been exemplified by the results of two research projects. One of them concerns formulation of the early soda ocean concept and its bearing on crucial innovations for evolution of the early life, and on the onset of biocalcification process at the Precambrian-Cambrian transition. According to the early soda ocean model, Precambrian sea water was highly alkaline with very high Na^+ and HCO_3^- , and very low Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations. This high alkalinity decreased gradually with time creating high Ca^{2+} concentration in seawater, thus putting biota in the situation of sub-toxic Ca-stress. Living cells had for the first time to expell an excess of calcium in the form of calcium carbonate skeletons. Another project has been posed to explain a biotic mass extinction known as the Permo-Triassic crisis. A terrestrial model has been established dealing with the processes within stratified seawater zones as major moderators of oceanic biomass growth during stratification and rapid biomass decrease due to extinction during destratification event. This model also shows its bearing on the thermodynamic stability of the seawater carbonate system and massive deposition of phosphates.

LITERATURA

- BACHRA B. N., 1963. *Precipitation of calcium carbonate and phosphates from metastable solutions*. Ann. N. Y. Acad. Sci., 109, 251–255.
- BAUD A., MAGARITZ M., HOLSER W., 1989. *Permian-Triassic of the Tethys, Carbon isotope studies*. Geol. Rundschau, 78, 642–677.
- CAMBELL A. K., 1983. *Intracellular Calcium — Its Universal Role as a Regulator*. Wiley, Chichester, str. 556.
- CARAFOLI E., 1987. *Intracellular calcium homeostasis*. Annual Rev. Biochem., 56, 395–433.
- CLOUD P. JR., 1972. *A working model of the primitive Earth*. Am. J. Sci., 472, 537–548.
- CLOUD P. JR., 1976. *Beginnings of biospheric evolution and their biogeochemical consequences*. Paleobiology, 2, 351–378.
- CLOUD P. JR., ABELSON P. H., 1961. *Woodring conference on major biologic innovations and the geologic record*. Proc. Natl. Acad. Sci., 47, 1705–1712.
- DEGENS E., 1989. *Perspectives on Biogeochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, str. 423.
- DEGENS E., KAŻMIERCZAK J., ITTEKOT V., 1985. *Cellular response to Ca^{2+} stress and its geological implications*. Acta Palaeon. Polonica, 30, 115–135.
- GRUSZCZYŃSKI M., HALAS S., HOFFMAN A., MAŁKOWSKI K., 1989. *A brachiopod calcite record of the oceanic carbon and oxygen isotope shifts at the Permian/Triassic transition*. Nature, 337, 64–68.
- HOFFMAN A., GRUSZCZYŃSKI M., MAŁKOWSKI K., 1991. *On the interrelationship between temporal trends in $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, and $\delta^{34}\text{S}$ in the world ocean*. Jour. Geology, 99, 355–370.
- HOLSER W., 1984. *Gradual and abrupt shifts in ocean chemistry during Phanerozoic time*. [W.] *Patterns of Change in Earth Evolution*. H. D. HOLLAND, A. F. TRENDALL, (red.). Springer-Verlag, Berlin. 123–143.
- HUTTON J., 1788. *Theory of the Earth; or an investigation of the laws observable in the composition, dissolution and restoration of land upon the globe*. Trans. R. Soc. Edinburgh, 1, 209–304.
- KAŻMIERCZAK J., DEGENS E., 1986. *Calcium and the Early Eukaryotes*. Mit Geol.-Paläon Ins Univ. Hamburg, 61, 1–20.
- KAŻMIERCZAK J., ITTEKOT V., DEGENS E., 1985. *Biocalcification through time, environmental challenge and cellular response*. Paläon Zschr., 59, 15–33.

- KEMPE S., DEGENS E., 1985. *An early soda ocean?* Chem. Geol., 53, 95–108.
- KEMPE S., KAŻMIERCZAK J., 1993. *Satonda Crater Lake, Indonesia, Hydrochemistry and Biocarbonates. Facies*, 28, 1–32.
- KEMPE, S., KAŻMIERCZAK J., 1994. *The role of alkalinity in the evolution of ocean chemistry, organization of living systems, and biocalcification processes.* [W.] *Past and Present Biomineralization Processes — Consideration about the Carbonate cycle* F. Doumenge, (red.). Bulletin de l'Institut Océanographique Numéro special 13, Monaco. str. 61–117.
- KEMPE S., KAŻMIERCZAK J., DEGENS E., 1989. *The soda ocean concept and its bearing on biotic evolution.* [W.] *Origin, Evolution, and Modern Aspects of Biomineralization in Plants and Animals.* R. E. CRICK, (red.). Plenum Press, New York. str. 29–44.
- KEMPE S., KAŻMIERCZAK J., LANDMANN G., KONUK , REIMER , LIPP A., 1991. *Worlds largest microbialites discovered in Lake Van, Turkey.* Nature, 349, 605–608.
- KIRCHNER J. W., 1989. *The Gaia hypothesis, can it be tested?* Rev. Geophys., 27, 223–235.
- KRUMBEIN W. E., 1986. *Biotransfer of minerals by microbes and microbial mats.* [W.] *Biomineralization in Lower Plants and Animals* B.S.C. Leadeater i R. Riding, (red.). Clarendon, Oxford. str. 55–72.
- KRUMBEIN W. E., SCHELLNHUBER H. J., 1990. *Geophysiology of carbonates as a function of bioplanets.* [W.] *Facets of Modern Biochemistry.* Festschrift for E. DEGENS V. ITTEKKOT S., KEMPE W., MICHAELIS A., SPITZY (red.). Springer-Verag, Berlin. str. 5–22.
- KRUMBEIN W. E., LAPO A. V., 1996. *VERNADSKYS Biosphere as a Basis of Geopysiology.* [W.] *Gaia in Action, Science of the living Earth* P. Bunyard, (red.). Floris Books, Edinburgh. str. 115–134.
- LOVELOCK J., 1979. *Gaia. A new look at life on Earth.* Oxford University Press, Oxford. str. 157.
- LOVELOCK J., 1988. *The Ages of Gaia. A Biography of Our Living Earth.* W. W. Morton & Co., New York. str. 252.
- MALKOWSKI K., GRUSZCZYŃSKI M., HOFFMAN A., HAŁAS S., 1989. *Oceanic stable isotope composition and a scenario for the Permo-Triassic crisis.* His Biology, 2, 289–309.
- MCLAREN D. J., GOODFELLOW W. D., 1990. *Geological and biological consequences of giant impacts.* Annu. Rev. Earth Plane Sci., 18, 123–171.
- SCHLESINGER W. H., 1991. *Biogeochemistry. An Analysis of Global Change.* Academic Press, London. str. 443.
- SHOEMAKER E. M., WOLFE R. F., 1986. *Mass extinctions, crater ages and comet showers.* [W.] *The Galaxy and the Solar System* R.M. SMOLUCHOWSKI J. N., BAHCALL, M. S., MATTHEWS (red.). University of Arizona Press, Tuscon. str. 338–386.
- SPITZY A., DEGENS E., 1985. *Modelling stable isotope fluctuations through geologic time.* Mitteilungen Geol.-Paläon Ins Uni. Hamburg, 59, 155–156.
- VERNADSKY V. I., 1929. *La biosphère.* Alcan, Paris. str. 298.
- VERNADSKY V. I., 1930. *Geochemie in ausgewählten Kapiteln.* Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig. str. 220.
- WOODRING W. P., 1951. *Basic assumption underlying paleoecology.* Science, 113, 482–483.