WILLIAM MARTIN

Hydrothermalquellen und der Ursprung des Lebens¹

Einleitung

An Tiefsee-Hydrothermalquellen gedeihen ganze Ökosysteme in völliger Finsternis. Am Anfang ihrer Nahrungskette steht nicht die Sonne, sondern chemische Energieträger wie molekularer Wasserstoff, die aus dem Erdinneren strömen. Seit ihrer Entdeckung vor 30 Jahren werden Hydrothermalquellen im Zusammenhang mit dem Ursprung des Lebens diskutiert, weil die Erde dort chemische Energie spendet. Die chemischen Bedingungen dort sind also für die Umwandlung von CO₂ in organische Substanzen – die Bausteine des Lebens – förderlich. Manche Hydrothermalquellen bilden sogar Methan aus CO₂ auf rein geochemischem Wege. Dabei muss keine Sonnenenergie in chemische Energie umgewandelt werden, weil die chemische Energie in Form von H₂ bereits da ist, direkt von der Erde geliefert. Stand eine solche Chemie auch am Anfang des Lebens?

Wir können getrost davon ausgehen, dass das Leben aus unbelebter Materie entstanden ist. Wissenschaftliche Theorien für den Ursprung des Lebens müssen daher tragbare und überprüfbare Hypothesen unterbreiten, woher die reduzierten Kohlenstoffverbindungen stammen, aus denen sich das Leben entwickelte, aber auch, woher die erforderliche Energie dafür stammte. Beim Thema „Ursprung des Lebens“ denken die meisten Menschen sofort an eine Art „Ursuppe“. Heute ist der Begriff „Ursuppentheorie“ im Volksmund genauso weit verbreitet wie Darwins Evolutionstheorie. Aber es gibt einen entscheidenden Unterschied: Während die Evolutionstheorie nach 150 Jahren in allen wesentlichen Aspekten richtig ist, ist die Ursuppentheorie nach circa 80 Jahren in allen wesentlichen Aspekten überholt. Bevor wir uns den Hydrothermalquellen zuwenden, ist es daher sinnvoll, die Ursuppentheorie kurz zu beleuchten und die generellen Gründe anzuführen, weshalb wir uns von ihr verabschieden müssen. Danach wird dann deutlich, welche chemischen Eigenschaften von Hydrothermalquellen in der Diskussion um den Ursprung des Lebens interessant sind.

Am Anfang weder Ursuppentheorie noch Gärung

Die Vorstellung, das Leben sei aus einer präbiotischen Ursuppe entstanden, die die Ur-Erde bedeckte, geht etwa auf die Zeit nach der Oktoberrevolution und den russischen Chemiker Alexander Oparin sowie den britischen Evolutionsbiologen J. B. S. Haldane zurück.

¹ Der vorliegende Text ist über weite Strecken mit dem Beitrag „Alles hat einen Anfang, auch die Evolution: Hydrothermalquellen und der Ursprung des Lebens“ des Autors in *Biologie in Unserer Zeit* 39, 166–174 (2009) identisch. Der Autor und die Redaktion des *Jahrbuchs der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* danken der Abteilung Copyright & Licensing, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstraße 12, 69469 Weinheim, für ihre freundliche Erlaubnis, die betreffenden Passagen hier erneut verwenden zu dürfen.

Im Wesentlichen besagt die Ursuppentheorie, dass auf der frühen Erde durch die Einwirkung von ultravioletter Strahlung auf CO_2 , Ammoniak und Wasser die ersten organischen Verbindungen entstanden. Mangels Lebewesen, die diese organischen Moleküle als Nahrung hätten abbauen können, reicherten sie sich zu einem ozeanischen Gemisch etwa der Konzentration einer dünnen Brühe an. In dieser entstanden dann die ersten Makromoleküle, später dann die ersten Zellen, die mittels Fermentation das Gemisch verzehrten. Als die Ursuppe aufgebraucht war, wurde die Photosynthese gefordert, die Nutzung der Sonnenenergie für die Bildung von Zuckern aus CO_2 , und so hat alles angefangen.²

Mit einem sehr berühmten Experiment zu diesem Thema im Jahr 1953 zeigte Stanley Miller,³ dass aus einem Gemisch von Methan, Ammoniak und Wasserstoff (so hat man sich damals die Uratmosphäre vorgestellt) unter simulierter Blitzeinwirkung einfache organische Moleküle, aber auch wichtige Grundbausteine des Lebens, entstehen können. So fand er unter anderem Blausäure (HCN), Aldehyde, einfache Aminosäuren, Öl und Teer unter den Reaktionsprodukten. Spätere Versuche diese Art führten zur Synthese von weiteren Aminosäuren und Nukleinsäure-Bausteinen wie Adenin und Guanin.

Dass Millers erster Versuch zur Synthese einer Ursuppe im Labor prompt gelang, war sensationell. Aber damit diese Bausteine zur weiteren Kondensation und Polymerisierung in Richtung biologischer Makromoleküle weiterreagierten, war ein Mechanismus erforderlich, mit dem sie einkonzentriert werden konnten. Man dachte an austrocknende Gezeitenzonen, Adsorption an Tonerden, die Konzentration im Eis durch eutektische Gemische, riesige Ölteppiche und so weiter. So hat sich im Laufe der Zeit eine Vorstellung verbreitet, wonach die Ursuppentheorie von Oparin und Haldane anhand von Millers Versuch grundsätzlich richtig sei; lediglich bei den Details gebe es Erklärungsbedarf.

Haldanes achtseitiger Aufsatz ist sehr empfehlenswert und bleibt eine Glanzleistung der logischen Ableitung. Bedingt durch den damaligen Stand des Wissens waren jedoch einige seiner Prämissen unwahr. Aus heutiger Sicht gibt es ein unüberwindliches Problem mit der Ursuppentheorie, das man in einem Gedankenexperiment verdeutlichen kann: Wir nehmen Dosen voller Ursuppe. Dienlich dabei wäre eine Hühnerbrühe, kräftige Gulaschsuppe oder besser noch eine Lösung aus frisch homogenisierten Bakterien, deren Zellstruktur komplett zerlegt wurde (darin befinden sich alle chemischen Bausteine, aus denen das Leben besteht). Wir verschließen die Dosen steril. Sie enthalten ohne alle Moleküle, die für das Leben erforderlich sind. Wir stellen die Dosen bei beliebiger Temperatur hin und warten beliebig lang. Wir entnehmen in Abständen Proben, um zu sehen, ob darin neues Leben entstanden ist. Es ist aus heutiger Sicht intuitiv verständlich, dass sich in diesen Dosen voller perfekter Ursuppe unter gar keinen Umständen neues Leben bilden wird. Schwieriger wird es jedoch mit der Frage, warum dort kein neues Leben entsteht. Der Grund ist, dass sich der Kohlenstoff, der Stickstoff, der Sauerstoff und der Wasserstoff, aus denen unsere Ursuppe besteht, im chemischen Gleichgewicht befinden; das heißt, der chemische Inhalt dieser Dosen voller Ursuppe hat schon reagiert, er hat kein chemisches Potenzial, um weiterzureagieren, weil er sich im – oder sehr nah am – Gleichgewicht befindet.

Lebende Systeme befinden sich stets weitab vom Gleichgewicht. Alle Lebensformen müssen sich ständig ernähren, ihren Stoffwechsel „anfeuern“, um ihre bioenergetische Hauptreaktion aufrechtzuerhalten und sich somit vom chemischen Gleichgewicht fernzu-

² Vgl. Haldane (1929).

³ Vgl. Miller (1953).

halten. Man kann die Dosen auch gern mit Blitzeinschlag behandeln, um etwas gegen den Gleichgewichtszustand zu unternehmen, aber die Situation bessert sich nicht: Bei Blitzeinwirkung erhöht sich die Temperatur des Doseninhalts binnen Bruchteilen einer Sekunde auf Temperaturen, die Sand zu Glas verschmelzen lassen, und die organischen Substanzen verwandeln sich dabei nicht in Leben, sondern in CO_2 .

Das Leben ist eine chemische Reaktion, eine überaus komplizierte, aber letztendlich eine chemischen Reaktion, bei der Energie stufenweise frei wird. Bei allen Lebensformen gibt es eine zentrale Hauptreaktion im Stoffwechsel, aus der die Energie für das Leben gewonnen wird. Beim Menschen ist die Hauptreaktion die Verbrennung von Zuckern in unseren Mitochondrien, den Kraftwerken unserer Zellen. Daraus gewinnen wir unsere Energie für die Muskularbeit, die Denkarbeit und die Körperwärme. Bei allen Lebensformen, ohne Ausnahme, gibt es eine solche Hauptreaktion, die als energetische Triebfeder für alle anderen Lebensvorgänge dient. Bei Pflanzen ist es die Photosynthese. Bei der Gärung von fermentierenden Zellen wie Hefe ist die Hauptreaktion die Zerlegung von Zucker in CO_2 und Ethanol – eine Disproportionierungsreaktion, wobei der Kohlenstoff im Zucker in einen höheren und einen niedrigeren Oxidationszustand versetzt wird. Bei der Gärung wird auch Energie frei (die Sonnenenergie, die im Zucker gespeichert ist), und so kann das Leben voranschreiten, zum Beispiel bei der Erzeugung von Wein. Meistens ist es so, dass aus der physiologischen Hauptreaktion zugleich die wichtigsten Grundbausteine für Biosynthesen im Stoffwechsel bereitgestellt werden.

Vor rund 25 Jahren nahm man an, die ursprüngliche Form der Energiegewinnung sei die Gärung. Mit anderen Worten: Das Leben soll gemäß Oparin und Haldane mit einer Fermentation angefangen haben. Auch diese Vorstellung ist heute noch sehr weit verbreitet. Aber genau wie die Ursuppentheorie ist auch diese Vorstellung untauglich. Warum? Wenn man Gärung als energetische Urreaktion am Anfang des Lebens diskutiert, so muss man auch fragen: „Und woher kam der Zucker?“, und auf diese Frage gibt es keine befriedigende wissenschaftliche Antwort.

Die Geologen, die sich heute mit der Ur-Erde befassen, sagen uns, dass die Meere anfangs (vor circa vier Milliarden Jahren) etwa zehn Kilometer tief waren. Es gab gar keine Landmasse, auf der sich ein „warmer Tümpel“, wie es Darwin einst formulierte, hätte bilden können, es gab ständig Kometen- und Meteoriteneinschläge, es gab keinen Sauerstoff zum Atmen. Es gab auch keinen „Zuckerberg“, von dem sich Fermentierer hätten ernähren können. Die Ur-Erde war aus unserer heutigen Sicht ein sehr unangenehmer Ort, völlig ungeeignet für das Leben, so wie wir es aus unserer alltäglichen Erfahrung kennen. Der springende Punkt dabei ist „unsere alltägliche Erfahrung“, weil es durchaus viele heutige Lebensformen gibt, die sich auf einer solchen Ur-Erde rundum wohlfühlt hätten, und sie hätten sogar ein sprudelndes Überangebot an Nährstoffen gehabt, weil ihre Nährstoffe sehr einfache chemische Verbindungen sind: H_2 und CO_2 , die es auf der Ur-Erde nach dem heutigem Stand des Wissens reichlich gab.⁴ Diese Lebensformen heißen Chemolithoautotrophe.

Sowohl bei den Archaeobakterien als auch bei den Eubakterien gibt es solche Organismen, die bei ihrer Hauptreaktion während der Energiegewinnung H_2 und CO_2 als Substrat benutzen. Methanogene (Archaeobakterien) bilden daraus Methan,⁵ Acetogene (Eubakte-

⁴ Vgl. Russell (2006).

⁵ Vgl. Thauer *et al.* (2008).

rien) bilden daraus Essigsäure.⁶ Weder Methanogene noch Acetogene sind Fermentierer. Stattdessen benutzen sie einen fast universellen Mechanismus der Energiegewinnung, die Chemiosmose. So bezeichnet man den Aufbau und die Nutzung von Ionengradienten zur Gewinnung chemisch nutzbarer Energie in der Form von Adenosintriphosphat (ATP; siehe nächstes Kapitel). Die Frage nach der Energieumwandlung einer Zelle ist entscheidend beim Ursprung des Lebens, weil in der Energieumwandlung ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Lebendigen und dem Nichtlebendigen besteht.

Chemiosmose

Heute ist ATP die universelle Währung chemischer Energie unter allen Lebensformen. Es gibt nur zwei Grundmechanismen zur Synthese von ATP zwecks Gewinnung (genauer gesagt, Speicherung) von chemischer Energie zur Deckung des zellulären Energiehaushalts: Substratstufenphosphorylierung und Chemiosmose.

Unter Substratstufenphosphorylierung versteht man die direkte enzymatische Phosphorylierung von Adenosindiphosphat (ADP) durch die Überführung eines energiereichen Substrats in ein energieärmeres Reaktionsprodukt. Ein Teil der frei werdenden Energie aus der Reaktion bleibt in der chemisch nutzbaren Währung von ATP gespeichert. Das klassische Beispiel für Substratstufenphosphorylierung findet man in der Glykolyse. Bei der Oxidation von D-Glycerinaldehyd-3-Phosphat wird in einer phosphatabhängigen enzymatischen Reaktion 1,3-Bisphospho-D-Glycerat gebildet, dessen Phosphatgruppe an C1 über eine energiereiche Anhydridbindung mit dem Säurerest des Glycerats verknüpft ist. Im nächsten enzymatischen Schritt wird jener „aktivierte“ Phosphatrest auf ADP übertragen, um ATP zu bilden, und 3-Phospho-D-Glycerat wird freigesetzt. Es gibt viele enzymatische Variationen der Substratstufenphosphorylierung, aber das Prinzip bleibt gleich: Die in einer energiereichen Bindung eines Substratmoleküls vorhandene chemische Energie wird durch ein Enzym direkt genutzt, um ATP als Endprodukt der katalysierten Reaktion zu bilden.

Der andere Mechanismus zur Konservierung von Energie in der Form von ATP heißt Chemiosmose, so benannt im Jahr 1961 durch seinen Entdecker Peter Mitchell.⁷ Unter Chemiosmose versteht man den Aufbau eines Gradienten von Protonen (gegebenenfalls auch anderer Ionen, zum Beispiel Na^+) über die Zytoplasmamembran und die Nutzung der in jenem Gradienten gespeicherten Energie zur Phosphorylierung von ADP zu ATP. Der Protonengradient kann entweder mit Hilfe des Lichts (Fototrophie) oder durch die Kopplung einer Elektronenübertragung vom Donor zum Akzeptor (eine Redoxreaktion, Chemotrophie) mit dem Pumpen von Protonen erfolgen.

Bei der Redoxreaktion werden Elektronen von einem Elektronen-Donor zu einem Elektronen-Akzeptor meist über einige Stationen geleitet. Dies geschieht mit der Hilfe von Membranproteinen so, dass Protonen aus dem Inneren der Zelle hinausgepumpt werden; der Elektronentransport und das Pumpen von Protonen sind gekoppelt. Der so aufgebaute Gradient stellt eine Ladungstrennung und zugleich potenzielle Energie dar, der vom Prinzip her genauso genutzt wird wie das Wasser in einem Staudamm. Wie das Wasser in einem Staudamm talabwärts abfließen „will“, so „wollen“ die aufgestauten Protonen zurück in

⁶ Vgl. Ragsdale und Pierce (2008).

⁷ Vgl. Mitchell (1961).

das Zytoplasma fließen. Der Wiedereintritt der Protonen in die Zelle erfolgt nicht wahllos, sondern durch ganz bestimmte Proteine – ATP-Synthasen oder Kopplungsfaktoren genannt –, die erstaunlich ähnlich wie die Turbinen in einem Wasserkraftwerk arbeiten. Der Flux von wiedereintretenden Protonen bringt das Herzstück der ATP-Synthase zum Rotieren (wörtlich, es dreht sich wie der Propeller einer Turbine). Diese Rotationsenergie wird auf einen anderen Bestandteil der ATP-Synthase übertragen, der die energiereiche Bindung zwischen ADP und Phosphat knüpft, um das ATP zu bilden.

Bei Fermentierern ist die Substratstufenphosphorylierung der einzige Weg zur Nettosynthese von ATP. Obwohl die Fermentation als Weg der Energiegewinnung allgemein besser bekannt ist, vermutlich weil sehr viel einfacher zu erklären, ist sie eigentlich eher die Ausnahme, wenn man das volle Spektrum der bekannten Organismen veranschaulicht. Betrachtet man alle Lebewesen, ist Chemiosmose die Norm. Und weil alle Fermentierer von Primärproduzenten wie Pflanzen, Algen oder CO₂-fixierenden Prokaryoten abhängig sind, die letztendlich alle Substrate zur Fermentation liefern, können die ersten Organismen eigentlich kaum Fermentierer gewesen sein. Anders ausgedrückt: Die Fermentierer können erst entstanden sein, als Autotrophe bereits etwas zu fermentieren gebildet hatten; und alle Autotrophe nutzen das Prinzip der Chemiosmose. Mit der Ursuppentheorie stimmt also einiges nicht. Und was sind die Alternativen?

Zwei Typen von Hydrothermalquellen

Hydrothermalquellen bieten in vielerlei Hinsicht eine konzeptionelle Alternative zur Ursuppe. Sie katalysieren sogar chemische Reaktionen, die auffällige Ähnlichkeiten mit den bioenergetischen Hauptreaktionen mancher Mikroorganismen zeigen. Die zuerst entdeckten Hydrothermalquellen wurden als „schwarze Raucher“ (englisch: *black smokers*) bezeichnet. Sie beherbergten hochdiversifizierte Ökosysteme, deren Energiequelle größtenteils vom Vulkanismus am Meeresboden stammt. Ihre Schloten führten 360 °C heißes Wasser und ihre Sulfidschornsteine boten das Bild eines Urhabitats auf der frühen Erde, mit reaktiven Gasen, gelösten Übergangsmetallen und thermischen sowie chemischen Gradienten. Bald nach ihrer Entdeckung wurden sie vom amerikanischen Biologen John Baross konkret in Zusammenhang mit dem Ursprung des Lebens diskutiert,⁸ weil diese Systeme geochemisch äußerst reaktive Bedingungen bieten – eine wichtige Voraussetzung für präbiotische Synthesen.

Anhänger der Ursuppentheorie blieben aber extrem skeptisch, dass Hydrothermalsysteme für den Ursprung des Lebens überhaupt relevant sein könnten.⁹ Immerhin ist das Wasser an der Austrittsstelle von schwarzen Rauchern bis zu 400 °C heiß, während der Temperaturrekord für mikrobielles Wachstum „nur“ bei 121 °C liegt. Erst im Jahr 2000 wurde von Deborah Kelley und ihren Kollegen jedoch ein völlig neuer Typ von Tiefsee-Hydrothermalquellen entdeckt, dessen austretendes Wasser eine Temperatur von circa 40 bis 90 °C besitzt.¹⁰ Der erste Vertreter dieser Klasse wurde „Lost City“ genannt. Systeme wie Lost City haben sehr günstige Eigenschaften, wenn es um den Ursprung des Lebens geht. Die Hydrothermalsysteme vom Typ schwarzer Raucher und vom Typ Lost City sind geochemisch sehr verschieden, wie der nachfolgende Kurzvergleich zeigt.

⁸ Vgl. Baross und Hoffman (1985).

⁹ Vgl. Bada und Lazcano (2002).

¹⁰ Vgl. Kelley *et al.* (2001).

Schwarze Raucher

Die bisher bekannten schwarzen Raucher liegen in der Regel direkt über den Spreizungszonen am mittelozeanischen Rücken. Dort, wo die Kontinente auseinanderdriften, befindet sich circa ein bis drei Kilometer unterhalb des Meeresbodens eine Magmakammer. Die Schlote der schwarzen Raucher führen extrem heißes (bis zu circa 400 °C), chemisch modifiziertes Meerwasser, das durch die Erdkruste zirkuliert.¹¹ Durch Risse im Meeresboden in der Nähe der Spreizungszone steigt kaltes Meerwasser kilometerweit in die Kruste hinab, wo es in unmittelbare Nähe der Magmakammer (circa 800 bis 1.200 °C) gelangt. Das erhitzte Wasser steigt dann in einem Konvektionsstrom auf und tritt am schwarzen Raucher wieder ins Meer ein. Das austretende Wasser an schwarzen Rauchern ist typischerweise sehr sauer (pH 2–3) und führt große Mengen gelöster Metallionen wie Fe(II) und Mn(II) sowie Wasserstoff (H_2 : 0,1–50 mmol·kg⁻¹). Das Hydrothermalwasser fließt in unmittelbarer Nähe der Magmakammer, daher sind hohe Konzentrationen von Kohlendioxid (CO_2 : 4–215 mmol·kg⁻¹) und Schwefelwasserstoff (H_2S : 3–110 mmol·kg⁻¹) üblich. Auch unterschiedliche Mengen an Methan (CH_4 : 0,05–4,5 mmol·kg⁻¹) noch ungeklärten Ursprungs werden im Wasser von schwarzen Rauchern gefunden. Die gelösten Gase (H_2 , CO_2 , H_2S) bilden die Lebensgrundlage für mikrobielle Gemeinschaften, die am Anfang der Nahrungskette der Ökosysteme in der Nähe der schwarzen Raucher stehen.¹² Man kennt auch fossile schwarze Raucher, die bis zu 3,2 Milliarden Jahre alt sind.

Lost City

Ein sehr wichtiger Unterschied zwischen dem Lost-City-System und den schwarzen Rauchern ist, dass Lost City einige Kilometer von der Spreizungszone entfernt liegt mit der Folge, dass das Hydrothermalwasser zwar auch kilometertief durch die Kruste in einem Konvektionsstrom zirkuliert, aber nicht in Kontakt mit einer Magmakammer gerät. In der Kruste wird das absteigende Meerwasser auf etwa 150 bis 200 °C erhitzt, beim Wiedereintritt ins Meer beträgt seine Temperatur etwa 40 bis 90 °C. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist, dass das Hydrothermalwasser bei Lost City durch Gestein fließt, das sehr viel Mg^{2+} und Fe^{2+} und sehr wenig Kieselsäure enthält – mit der Folge, dass das austretende Wasser bei Lost City sehr alkalisch ist (pH 9–11). Auf den alkalischen pH-Wert kommen wir am Ende dieses Beitrags zurück. Im Gegensatz zu den schwarzen Rauchern, die eher kurzlebig sind, ist Lost City seit circa 100.000 Jahren aktiv. Das Austrittswasser bei Lost City enthält sehr viel H_2 , CH_4 sowie andere kurzkettige (bis C5) Kohlenwasserstoffe,¹³ aber so gut wie kein CO_2 .

Serpentinisierung

Die Frage nach der Herkunft von Methan, Wasserstoff und den kurzen Kohlenwasserstoffen im austretenden Hydrothermalwasser von Lost City führt uns direkt zu einem überaus wichtigen und interessanten, aber bei Biologen (noch) kaum bekannten Prozess, der für den Ursprung des Lebens hochrelevant sein könnte: Serpentinisierung. Die Serpentinisie-

¹¹ Vgl. Bach *et al.* (2006). Siehe auch W. Bach. „Submarine Hydrothermalquellen – Treffpunkte von Geologie, Geochemie und Biologie“. <http://www.g-v.de/content/view/260/59/> (23.10.2009).

¹² Vgl. Kelley *et al.* (2002) sowie Kelley *et al.* (2005).

¹³ Vgl. Proskurowski *et al.* (2008).

ung ist eine geochemische Reaktionensabfolge in der Erdkruste, die durch Hydrothermalsysteme in Gang gesetzt wird. Der Geochemiker Wolfgang Bach von der Universität Bremen hat die Serpentinisierungsreaktion so zusammengefasst:¹⁴

und

Genannt wird der Prozess nach dem Mineral Serpentin ($\text{Mg}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), das dabei gebildet wird. Fasst man das Geschehen auf das Wesentliche zusammen, wird ein Teil des Fe^{2+} im Olivin ($\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$) durch Wasser zu Fe^{3+} oxidiert, das dabei zum Bestandteil vom Magnetit (Fe_3O_4) wird. Ein Teil des Sauerstoffs im Wasser bleibt im Gestein als Eisenoxid zurück, und die vom Fe^{2+} spendierten Elektronen verlassen das Gestein als H_2 . Das Entscheidende dabei ist die Freisetzung von H_2 , der mit dem Hydrothermalwasser an die Oberfläche davongetragen wird. Im Zusammenhang mit dem Ursprung des Lebens ist die H_2 -Bildung der Serpentinisierung deshalb so wichtig, weil H_2 für viele Mikroben, insbesondere für Chemolithoautotrophe, eine lebenswichtige Form von chemischer Energie ist. Serpentinisierung findet auch in den Hydrothermalsystemen unter schwarzen Rauchern statt, aber unser Fokus bleibt bei Lost City, weil dieses System alkalisch und nicht zu heiß ist.

Man geht davon aus, dass die Serpentinisierung genauso alt ist wie die Ozeane auf der Erde selbst.¹⁵ Anders ausgedrückt: Hydrothermalsysteme vom Lost-City-Typ hat es schon immer auf der Erde gegeben. Die globale Dimension der Serpentinisierung ist beachtlich. Ein Kubikmeter Olivin liefert im Laufe der Serpentinisierung etwa 500 Mol H_2 . Der Löwenanteil der ozeanischen Erdkruste besteht aus Olivin und ähnlichen Mineralien, die zur Serpentinisierung beitragen können. Man schätzt, dass das Volumen der Ozeane etwa alle 100.000 Jahre durch Hydrothermalsysteme fließt und dass die massenhaften Reserven an Fe^{2+} in der Erde, die für die Serpentinisierung zur Verfügung stehen, mehr oder weniger unerschöpflich sind. Die Serpentinisierung liefert noch heute wesentliche Mengen an Wasserstoff für die Primärproduktion in Ökosystemen am Meeresboden. Der Prozess der Serpentinisierung sehr alt; man geht davon aus, dass die Serpentinisierung mit dem Auftreten der ersten Meere angefangen hat.

Vor kurzem haben Deborah Kelley und ihre Mitarbeiter mittels Isotopenuntersuchungen gezeigt, dass das Methan im Wasser von Lost City nicht biologischen, sondern geochemischen Ursprungs ist, woraus zu schließen ist, dass das Methan aus der Serpentinisierung stammt. Sie schreiben die Reaktion bei Lost City so:¹⁶

Schreibt man die Reaktion spezifisch für die Methanbildung ($n = 1$, $m = 4$), so erhält man

¹⁴ Vgl. Bach *et al.* (2006).

¹⁵ Vgl. Sleep *et al.* (2004).

¹⁶ Vgl. Proskurowski *et al.* (2008).

was dem Biologen sofort sehr bekannt vorkommt, weil dies die exergone Hauptreaktion der Methanogenese ist, die methanogene Archaeobakterien nutzen, um anhand der Änderung der freien Enthalpie von $\Delta G'_0 = -131 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ihr ATP zu bilden.¹⁷

Abb. 1: Reduktion von CO_2 mit H_2 im Acetyl-CoA-Weg (modifiziert nach Martin *et al.* 2008 und Martin 2009). **(A)** CO_2 -Fixierung bei Acetogenen (für Details siehe Maden 2000 sowie Ragsdale und Pierce 2008). **(B)** CO_2 -Fixierung bei Methanogenen (für Details siehe Maden 2000 sowie Thauer *et al.* 2008). **(C)** Die chemischen Zwischenstufen auf dem Wege der nichtenzymatischen CO_2 -Reduktion zu Methan, das bei Lost City gebildet wird (vgl. Proskurowski *et al.* 2008). Die Zahlen neben den Reaktionspfeilen geben die Änderungen (circa) der freien Enthalpie, $\Delta G'_0$, unter physiologischen Bedingungen (25 °C und pH 7) in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an. Das gestrichelte Oval weist auf das Enzym der bifunktionellen CODH/ACS hin, das bei Methanogenen und Acetogenen konserviert ist. Abkürzungen: H_4F : Tetrahydrofolsäure; MF: Methanofuran; H_4MPT : Tetrahydromethanopterin; $\text{Ni}[E]$: ein Fe-Ni-S-Cluster im CODH/ACS; HSCoA: Coenzym-A. *: Einige der an diesem Geschehen beteiligten enzymatischen Schritte sind nicht dargestellt. Graue Pfeile bedeuten, dass ein Teil des C-Fluxes zur Deckung des zellulären Bedarfs an reduziertem Kohlenstoff „abgezweigt“ wird.

¹⁷ Vgl. Maden (2000).

Die geologische Methanbildung bei Lost City und die biologische Methanbildung der Methanogene laufen im Wesentlichen gemäß der gleichen Gesamtreaktion ab, lediglich die chemischen Zwischenverbindungen sind verschieden (Abb. 1). Aber während bei der geologischen Methanbildung die freie Enthalpie der Reaktion zur Gänze als Wärme frei wird, wird bei der biologischen Methanbildung ein Teil der Energie zwischenzeitlich als ATP konserviert. Möglicherweise liefert die geologische Methanbildung bei Lost City wichtige Hinweise auf den Übergang von geochemischen Prozessen zu biochemischer Evolution beim Ursprung des Lebens. Der aus der Serpentinisierung stammende H_2 reduziert CO_2 kontinuierlich und in einer geologisch stabilen Umgebung, was grundlegend neue Perspektiven in der Frage nach der Herkunft organischer Verbindungen am Anfang des Lebens eröffnet.

Bei Acetogenen und Methanogenen ist der Vorgang der CO_2 -Fixierung über den Acetyl-CoA-Weg direkt mit dem Energiestoffwechsel (Netto-ATP-Synthese) verbunden. Bei Acetogenen wird im Zuge der Zuführung von Elektronen aus H_2 zur Methylgruppe ein chemiosmotisches Potenzial (Ionengradienten) aufgebaut. Bei Methanogenen wird das chemiosmotische Potenzial dadurch aufgebaut, dass ein Teil der gebildeten Methylgruppen zur Methanbildung herangezogen wird. Bei beiden Gruppen wird das chemiosmotische Potenzial durch eine ATP-Synthase genutzt. Bei beiden Gruppen werden Acetyl-CoA und ATP aus der CO_2 -Fixierung gewonnen. Das geht deshalb, weil die bei der CO_2 -Reduktion frei werdende Energie an die Erzeugung chemiosmotischen Potenzials gekoppelt wird. Aus Acetyl-CoA können Acetogene, aber auch Vertreter der Methanogene etwas ATP bilden (aber keine Netto-ATP-Synthese für das Wachstum betreiben), und zwar über ein energiereiches Intermediat, das gemischte Anhydrid-Acetylphosphat, das aus der einfachen Phosphorolyse des Thioesters hervorgeht. Wenn mittels einer ähnlichen Chemie Acetylthioester an einer Hydrothermalquelle längst vergangener Zeiten hätte gebildet werden können, so könnte folglich Acetylphosphat, im Prinzip der chemische Vorläufer von ATP, als universelle Energiewährung gedient haben¹⁸, womöglich als weitere Triebfeder des Urstoffwechsels neben den Thioestern, bis hin zur Ebene der so genannten RNA-Welt oder gar bis zum Auftreten der ersten genetisch kodierten Proteine. Acetylphosphat ist chemisch sehr viel einfacher als ATP und hat eine um circa 30 Prozent höhere Änderung der freien Enthalpie bei der Hydrolyse der Phosphatgruppe als ATP, was bedeutet, dass es noch besser als ATP andere Moleküle phosphorylieren kann.

Hydrothermalquellen und die Chemie ursprünglicher Lebensformen

Die CO_2 -Fixierung steht am Anfang aller Ökosysteme: Das Leben besteht aus reduzierten Kohlenstoffverbindungen, die alle letztendlich aus CO_2 stammen. Heute gibt es nur zwei Gruppen von Organismen, die CO_2 in den globalen biologischen Kohlenstoffkreislauf hineinbringen: Fotoautotrophe und Chemoautotrophe. Erstere nutzen die Energie des Sonnenlichts, um CO_2 zu fixieren. Letztere nutzen rein chemische Energie, zum Beispiel in der Form von H_2 , der als zentraler Elektronen-Donor im Stoffwechsel vieler Prokaryoten dient. Wenn wir Gärungen am Anfang des Lebens ausschließen können, formulieren wir die Frage lieber so: Welcher unter den heutigen Stoffwechselwegen zur CO_2 -Fixierung ist der ursprünglichste?

¹⁸ Vgl. Martin und Russell (2007).

Es gibt nur fünf bekannte Stoffwechselwege der CO_2 -Fixierung. Darunter ist der Acetyl-CoA-Weg, auch Wood-Ljungdahl-Weg genannt, der einzige Weg der CO_2 -Fixierung, bei dem Zellen Energie in der Form von ATP *gewinnen*; bei allen anderen Wegen der CO_2 -Fixierung müssen Zellen Energie *investieren*. Wie können Zellen CO_2 fixieren und aus der gleichen Reaktion ATP gewinnen? Die Antwort hat Rolf Thauer, ein Gründer der modernen Bioenergetik, so formuliert: „In der Reaktion von H_2 mit CO_2 liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Acetats.“ Der Satz versetzt (Zucker-)Berge.

In vereinfachter Darstellung passiert Folgendes (Abb. 1): Ein Molekül CO_2 wird mit Elektronen aus H_2 bis zur Ebene einer Methylgruppe reduziert. Die Methylgruppe wird auf einen Fe-Ni-S-Cluster, den so genannten A-Cluster, eines sehr interessanten Enzyms, der bifunktionellen Kohlenmonoxid-Dehydrogenase/Acetyl-CoA-Synthase (CODH/ACS), übertragen. Ein anderes aktives Zentrum der CODH/ACS reduziert, wieder mit Elektronen aus H_2 , wieder an einem Fe-Ni-S-Cluster, ein weiteres Molekül CO_2 zu CO. Das CO wandert zum A-Cluster, wo die Methylgruppe sitzt, bindet dort am A-Cluster als Carbonylgruppe und geht eine C-C-Bindung mit der Methylgruppe ein, um eine enzymgebundene Acetylgruppe zu bilden. Diese wird durch das Coenzym-A vom Enzym entfernt. Das auf so geradem Wege entstandene Acetyl-CoA, das eine energiereiche Thioesterbindung enthält, steht dem Kohlenstoffhaushalt zur Verfügung. Mit diesem Vorgang der CO_2 -Fixierung ist aber auch der Energiestoffwechsel (Netto-ATP-Synthese) beider Gruppen direkt verbunden.

Wichtige Unterstützung für die These, dass der Acetyl-CoA-Weg ein sehr primitiver Stoffwechselweg ist, kommt aus dem chemischen Labor. Einige der wesentlichen Grundreaktionen des Acetyl-CoA-Weges laufen im Reagenzglas ohne Enzyme ab. Zum Beispiel kann die Bildung von Methylsulfid, was der Methylgruppe im Acetyl-CoA-Weg grob entspricht, aus CO_2 und H_2S erfolgen; dabei wirkt das Metallsulfid FeS als anorganischer Katalysator.¹⁹ Aus Methylsulfid und CO kann wiederum Methylthioacetat (ein Acetylthioester, genau wie das Acetyl-CoA) ohne Enzyme gebildet werden; auch hier wirken Metallsulfide wie FeS und NiS als anorganische Katalysatoren.²⁰

Solche Versuche zeigen, dass unter chemischen Bedingungen, wie sie an manchen Hydrothermalquellen existieren, Reaktionen, wie sie im Acetyl-CoA-Weg ablaufen, grundsätzlich möglich sind. Man darf jedoch nicht darüber hinwegsehen, dass zwischen solchen einfachen chemischen Reaktionen in Hydrothermalquellen und der Vorstellung einer „RNA-Welt“²¹, das heißt der Synthese und Polymerisierung der Grundbausteine der Nukleinsäuren zu selbstreplizierenden und katalytisch aktiven Molekülen, noch eine große Lücke klafft. Aber auch für die Synthese der Bausteine in einer RNA-Welt waren Energie und eine chemisch reaktive Umgebung erforderlich. In Hydrothermalquellen, wo H_2 aus der Serpentinisierung und CO_2 im Meer aufeinandertreffen, wäre für das energetische Problem prinzipiell eine Lösung in Sicht.

¹⁹ Vgl. Heinen und Lauwers (1996).

²⁰ Vgl. Huber und Wächtershäuser (1997).

²¹ Vgl. Joyce (2002).

Hydrothermalquellen und Chemiosmose

Der dienstälteste Verfechter der These, dass das Leben an Hydrothermalquellen entstand, der Geochemiker Michael J. Russell, hat stets betont, dass auf der Ur-Erde milde, alkalische Hydrothermalquellen vom Lost-City-Typ (deren Existenz er im Übrigen um gut zehn Jahre vorausgesagt hatte) besonders reich an FeS und NiS als anorganische Katalysatoren gewesen sein mussten. Das ist deshalb der Fall, weil in der Theorie das austretende Wasser an solchen Quellen sehr viel H₂S aus der Kruste hätte führen müssen, während das Meer sehr große Mengen an gelöstem Fe²⁺ (neben etwas Ni²⁺) enthielt. Am Schlot bilden sich daher FeS- und NiS-Niederschläge – genau dort, wo H₂ aus der Serpentinisierung und CO₂ im Meer aufeinandertreffen, um ihrer natürlichen Neigung zur chemischen Reaktion nachzugehen.

Das sind sehr gute Voraussetzungen für Reaktionen. Aber was nutzen Reaktionen, wenn alle Reaktionsprodukte ins Meer diffundieren? Fossile Hydrothermalquellen, aus FeS bestehend, zeigen beeindruckende Labyrinth von Mikrokompartimenten²² in der Größenordnung zwischen einem und 100 Mikrometer; solche natürlich entstehenden Mikrokompartimente könnten durchaus als Konzentrationsmechanismus gedient haben. Lost City bildet auch solche Mikrokompartimente, wenngleich der Schlot aus Karbonatgestein statt FeS besteht. Durch geochemisch entstehende Mikrokompartimente könnten im Prinzip Reaktionsprodukte an einer urzeitlichen Hydrothermalquelle am Ort ihrer Synthese von der Diffusion zurückgehalten werden und Konzentrationen erreichen, die für weitere Reaktionen und letztendlich für die Polymerisierung erforderlich wären. Weil Hydrothermalquellen einen natürlich entstehenden Konzentrationsmechanismus darstellen, muss man sich mit chemisch inaktiven Umgebungen wie Tümpeln, Austrocknung oder Eis gedanklich nicht auseinandersetzen.

Bis auf die reinen Fermentierer nutzen alle Zellen die Chemiosmose. Die reinen Fermentierer sind aber aus chemiosmotisch lebenden Zellen hervorgegangen, weil Erstere ohne Letztere, die die fermentierbaren Substrate bereitstellen, nicht hätten entstehen können. Demnach waren auch die ersten freilebenden Zellen zur Chemiosmose fähig. Aber die chemiosmotische ATP-Bildung besteht stets aus zwei Komponenten: einem Mechanismus zum Pumpen von Protonen und einer ATP-Synthase, die den Gradienten in chemische Energie umwandelt. Aus evolutionärer Sicht ist dies ein gewaltiges „Huhn-oder-Ei“-Problem, da die eine Komponente ohne die andere nichts nützt – es sei denn, das Leben ist an einem *alkalischen* Hydrothermalsystem entstanden, weil dort der Protonengradient geochemisch umsonst geliefert wird.²³ Wie das? Bei einer alkalischen Hydrothermalquelle (pH 9–10, wie Lost City) ist ein natürlicher Protonengradient vorhanden. Heute hat Meerwasser einen pH-Wert von circa 8,1, der pH-Wert im Urmeer lag eher bei circa 6–7 aufgrund der damals höheren CO₂-Konzentrationen.²⁴ Zwischen dem austretenden Hydrothermalwasser und dem Meereswasser lag also ein auf geochemischem Wege entstandenes chemiosmotisches Potenzial vor, das in der gleichen Größenordnung lag wie das der heutigen Zellen (etwa drei pH-Einheiten).

²² Vgl. Abb. 8 in Martin und Russell (2007).

²³ Vgl. Russell (2006) sowie Martin und Russell (2007).

²⁴ Vgl. Martin und Russell (2003) sowie Russell (2006).

Es kann daher sein, dass die Vorstufen der freilebenden Zellen dieses geochemisch gebildete chemiosmotische Potenzial zuerst mit Hilfe einer primitiven ATP-Synthase lange Zeit *nutzten*, bevor sie die sehr viel komplizierteren Mechanismen erfanden, die zur *Erzeugung* eines eigenen Protonengradienten erforderlich sind. Die ATP-Synthasen bei allen Organismen, auch Acetogenen und Methanogenen, ähneln sich im Aufbau und in der Struktur stark; das heißt, sie haben einen gemeinsamen Vorfahren. Dagegen haben die Proteine und Kofaktoren, mit denen moderne Zellen ihre Protonengradienten aufbauen, eine Schwindel erregende Vielfalt. Das universell konservierte, die ATP-Synthase, ist wahrscheinlich das Ältere; eine ähnliche Logik verwenden wir, wenn wir sagen, dass der genetische Code älter ist als die vielfältigen Proteine, die mit seiner Hilfe synthetisiert werden.

Die Universalität der Nutzung von Protonengradienten mittels ATP-Synthasen stimmt mit der Vorstellung gut überein, dass am Anfang ein geochemischer Protonengradient vorhanden war und genutzt wurde. Aber der letzte und entscheidende Schritt – der Übergang zur freilebenden Zelle – setzte voraus, dass die Reduktion von CO_2 mit Elektronen aus H_2 mit dem Aufbau eines eigenständigen, selbsterzeugten Protonengradienten gekoppelt wurde. Diejenigen Urzellen, die das geschafft haben, konnten ihrem geochemischen Brutkasten entkommen, und der Zugang zur Evolution als freilebende Zellen wäre geschafft gewesen. Demnach wären die ersten Lebewesen hinsichtlich Größe und Form von modernen Prokaryoten kaum verschieden und ihrem biochemischen Wesen nach den acetogenen Eubakterien und den methanogenen Archaeobakterien ähnlich gewesen.²⁵ Vertreter beider Gruppen decken heute noch ihren gesamten Energie- und Kohlenstoffbedarf allein aus H_2 und CO_2 . Mittels natürlicher Variation und natürlicher Selektion in den membrangebundenen Elektronentransportketten dieser freilebenden Gründerzellen wären andere geochemisch verfügbare Redoxpaare als H_2 und CO_2 erschließbar. Mit der späteren evolutionären Erfindung von Möglichkeiten zur Nutzung des Sonnenlichts wäre ein noch breiteres Spektrum von Redoxpaaren erschließbar gewesen. Entscheidend bei dieser Überlegung ist, dass der Schwerpunkt der biochemischen Evolution bei den Prokaryoten in der Wahl der Redoxpaare anzusiedeln wäre, die sie nutzen, um ihr chemiosmotisches Potenzial aufzubauen; das Prinzip der Nutzung dieses Potenzials durch ATP-Synthasen und der Aufbau der ATP-Synthasen selbst sind dabei erstaunlich konstant geblieben.

Schluss

Dass das Lost-City-System heute noch Methan geologischen Ursprungs bildet, zeigt, dass die Erde selbst noch weiß, wie man CO_2 mit Hilfe von H_2 fixiert. Am Anfang des Lebens kann eine solche Reaktion die erforderliche Energie geliefert haben, die Haldane aus ultravioletterem Licht bezog und Miller aus Blitzen. Wenn wir uns von der Vorstellung einer Ursuppe und Fermentationen als Ausgangspunkt für das Leben distanzieren, so bleibt uns nicht anderes übrig, als die Chemiosmose im Zusammenhang mit dem Ursprung des Lebens zu diskutieren und die Biologie von Organismen, die von H_2 und CO_2 leben, vordergründig zu behandeln. Das ist aber nicht schlecht, weil Hydrothermalquellen wie Lost City ein modernes Beispiel für just jene Prozesse in geologischer Form bieten. Und – ganz egal, ob das Leben wirklich so entstand oder nicht: Die Chemiosmose ist nun einmal die

²⁵ Vgl. Martin und Russell (2007).

Grundlage des Lebens, und wenn wir verstehen, wie sie entstanden ist, ergibt sich alles andere unter Umständen von allein.

Danksagung

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern meiner Abteilung, die 2009 zur Forschung und Lehre beigetragen haben: Bettina Jensen und Doris Matthée (Sekretariat); den Frauen Doktoren Tal Dagan, Verena Zimorski, Britta Delvos, Katrin Henze, Nahal Ahmadinejad, Silke Rosnowsky und Sara Tucci; den Diplom-Biologinnen und -biologen Kai Ming Cheung, Christian Eßer, Oliver Deusch, Nicole Grünheit (Dipl.-Biomath.), Shijulal NS (MSc Bioinf.), Thorsten Klösches, Peter Major, Xavier Pereira, Ovidiu Popa, Mayo Röttger, Kathrin Hoffmann, Annette Kürten, Thorsten Thiergart, Nicolai Willinek, David Bogumil und Evgin Demir; Margarete Stracke und Claudia Kirberich (im Labor). Dem European Research Council, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und der Bayer Crop Science AG danke ich herzlich für die finanzielle Förderung der Forschung in meiner Abteilung. Der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstraße 12, 69469 Weinheim, danke ich allerherzlichst für ihre freundliche urheberrechtliche Erlaubnis, viele Textpassagen aus MARTIN (2009) hier erneut verwenden zu dürfen.

Literatur

- BACH, W., H. PAULICK, C. J. GARRIDO, B. ILDEFONSE, W. P. MEURER und S. E. HUMPHRIS (2006). „Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274)“, *Geophysical Research Letters* 33, L13306.
- BADA, J. L. und A. LAZCANO (2002) „Some like it hot, but not the first biomolecules“, *Science* 296, 1982–1983.
- BAROSS, J. A. und S. E. HOFFMAN (1985). „Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life“, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 15, 327–345.
- HALDANE, J. B. S. (1929). „The origin of life“, *Rationalist Annual* 148, 3–10.
- HEINEN, W. und A. M. LAUWERS (1996). „Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment“, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 26, 131–150.
- HUBER, C. und G. WÄCHTERSCHÄUSER (1997). „Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe,Ni)S under primordial conditions“, *Science* 276, 245–247.
- JOYCE, G. F. (2002). „The antiquity of RNA-based evolution“, *Nature* 418, 214–221.
- KELLEY D. S. *et al.* (2001). „An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N“, *Nature* 412, 145–149.
- KELLEY, D. S., J. A. BAROSS und J. R. DELANEY (2002). „Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers“, *Annual Review of Earth and Planetary Science* 30, 385–491.
- KELLEY, D. S. *et al.* (2005). „A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field“, *Science* 307, 1428–1434.
- MADEN, B. E. H. (2000) „Tetrahydrofolate and tetrahydromethanopterin compared: functionally distinct carriers in C1 metabolism“, *Biochemical Journal* 350, 609–629.

- MARTIN, W. und M. J. RUSSELL (2003). „On the origins of cells: a hypothesis for the evolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B, Biological Sciences* 358, 59–85.
- MARTIN, W. und M. J. RUSSELL (2007). „On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B, Biological Sciences* 367, 1187–1925.
- MARTIN, W., J. A. BAROSS, D. S. KELLEY und M. J. RUSSELL (2008). „Hydrothermal vents and the origin of life“, *Nature Reviews Microbiology* 6, 805–814.
- MARTIN, W. (2009). „Alles hat einen Anfang, auch die Evolution: Hydrothermalquellen und der Ursprung des Lebens“, *Biologie in Unserer Zeit* 39, 166–174.
- MILLER, S. L. (1953). „A production of amino acids under possible primitive Earth conditions“, *Science* 117, 528–529.
- MITCHELL, P. (1961). „Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transfer by a chemi-osmotic type of mechanism“, *Nature* 191, 144–148.
- PROSKUROWSKI G. *et al.* (2008). „Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field“, *Science* 319, 604–607.
- RAGSDALE, S. W. und E. PIERCE (2008). „Acetogenesis and the Wood-Ljungdahl pathway of CO₂ fixation“, *Biochimica et Biophysica Acta* 1784, 1873–1898.
- RUSSELL, M. J. (2006). „First life“, *American Scientist* 94, 32–39.
- SLEEP, N. H., A. MEIBOM, T. FRIDRIKSSON, R. G. COLEMAN und D. K. BIRD (2004). „H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications“, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101, 12818–12823.
- THAUER, R. K., A. K. KASTER, H. SEEDORF, W. BUCKEL und R. HEDDERICH (2008). „Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation“, *Nature Reviews Microbiology* 6, 579–591.