© Ивлев А.А., 2019, Океанологические исследования, 2019, Том 47, № 4, С. 76–87

УДК: 581.132:576.343:539 DOI: 10.29006/1564-2291.JOR-2019.47(4).5

О РОЛИ ФОТОСИНТЕЗА В КРУГОВОРОТЕ УГЛЕРОДА

Ивлев А.А.

Российский государственный аграрный университет –
МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва,127750, Россия
e-mail: aa.ivlev@list.ru

Статья поступила в редакцию 15.08.2019, одобрена к печати 21.11.2019

В статье рассмотрена модель глобального круговорота углерода, в которой фотосинтез один из ключевых элементов. Сама модель рассматривается как переход углерода из окисленного состояния в восстановленное и обратно. Этот переход осуществляется с помощью фотосинтеза. Главное окисление осадочного органического углерода и его переход в окисленную форму осуществляется посредством природной реакции термохимической сульфатредукции, которая происходит в зоне субдукции (в зоне столкновения литосферных плит). Приводится ряд природных фактов, обосновывающих некоторые ключевые положения модели.

Ключевые слова: круговорот углерода, редокс-цикл, фотосинтез, термохимическая сульфатредукция, движение литосферных плит, сопряженность циклов изотопный состав углерода и серы

Введение

В XIX веке Россия дала миру двух выдающихся естествоиспытателей – К.А. Тимирязева (1840–1920) и В.И. Вернадского (1863–1945). Первый стал основоположником учения о фотосинтезе, второй – основоположником учения о биосфере. Фотосинтез является тем звеном, которое связывает оба учения, поскольку является важнейшим процессом биосферы. В 1926 г. В.И. Вернадский высказал идею о взаимосвязи биосферных процессов с процессами в Земной коре. Чтобы ее описать, необходима модель, которая в ясной физической форме представила бы вероятную последовательность процессов. Настоящая работа утверждает, что эта последовательность может быть представлена как модель глобального цикла углерода (Ivlev, 2015; Ивлев, 2015).

Модель глобального цикла углерода

В отличие от большинства известных моделей круговорота углерода (Bolin et al., 1979; Falkowski et al., 2000), рассматривающих цикл как перемещение углерода в разных формах между геосферами, атмосферой, гидросферой и биосферой, наша модель рассматривает цикл углерода как переход из окисленного состояния, представленного CO_2, бикарбонат и карбонат ионами природной системы «атмос-

фера–гидросфера», в восстановленное, представленного продуктами фотосинтеза, и последующего их превращения в земной коре обратно из восстановленной в окисленную форму.

Этот цикл формально можно изобразить в виде замкнутой петли, имеющей две ветви – окисленную и восстановленную, и две точки (рис.1). Точка 1 соответствует известному процессу фотосинтеза, в котором осуществляется перенос углерода из окисленной в восстановленную форму за счет солнечной энергии. Точка 2 соответствует переходу углерода обратно в окисленное состояние и формально объединяет все окислительные процессы. Однако ту часть биомассы, которая, пройдя фотосинтез, вновь подверглась окислению до CO_2 при дыхании можно не рассматривать, поскольку не дойдя до осадка она выпадает из круговорота. Оставшаяся часть биогенного материала, попавшая в осадок, окисляется, главным образом, в зоне столкновения двигающихся литосферных плит (в зоне субдукции), которыми покрыта поверхность Земли. Окисление осадочного органического углерода происходит в реакции термохимической сульфатредукции за счет энергии, выделяющейся при столкновениях плит.

Рис. 1. Формальная схема глобального цикла углерода в виде петли.
Петля имеет окислительную и восстановительную ветвь. Точка 1 соответствует фотосинтезу, то есть переходу окисленного состояния к восстановленному; точка 2 соответствует окислению осадочного органического вещества в реакции термохимической сульфатредукции, то есть переходу из восстановленного состояния в окисленную форму.

Точка 2 имеет в модели принципиальное значение в силу ряда причин. Во-первых, предполагается, что реакция окисления осадочного органического материала является главным источником CO_2 системы «атмосфера–гидросфера» Земли. Все остальные модели полагают, что главным источником CO_2 в системе является ювенильная углекислота, поступающая из недр Земли (Ронов, 1976). Во-вторых, предположением, отличающим нашу модель от других, является утверждение, что окислителем является сульфат (гипс), источником которого является морская вода. Кроме того, как сказано выше, для протекания этой реакции используется энергия, выделяющаяся при столкновении литосферных плит. В отличие от большинства работ, изучавших процесс природной сульфатредукции и считающих ее микробиальным процессом, в нашей модели она является термохимической, так как в ус-

ловиях зоны субдукции любая Жизнь, в том числе микробиальная, невозможна. Из последнего утверждения вытекает, что два природных цикла серы и углерода сопряжены с помощью редокс реакции, в которой органическое вещество является восстановителем, сульфат-окислителем.

Еще одно утверждение, касающееся точки 2, конкретизирует идею В.И. Вернадского о связи процессов биосферы и Земной коры. Оно состоит в том, что столкновения литосферных плит приводят к инжекциям CO_2 в систему «атмосфера – гидросфера», которые повышают концентрацию CO_2 в системе. Концентрация CO_2, являющегося субстратом реакции лимитирующим скорость процесса, инициирует фотосинтез в биосфере.

Важной чертой предлагаемой модели является ее функционирование в режиме повторяющихся орогенических циклов. Другими словами, разные части петли, изображающие цикл функционируют разновременно. Согласно модели, орогенический цикл состоит из двух периодов короткого орогенного и длительного геосинклинального.

В орогенный период происходят процессы, связанные с точкой 2 петли. Литосферные плиты двигаются быстро, их столкновения происходят часто. Это приводит к интенсивному окислению осадочного органического вещества и к интенсивным инжекциям CO_2 в систему «атмосфера–гидросфера» Земли. Повышение в ней концентрации CO_2 инициирует фотосинтез.

В длительный геосинклинальный период цикла функционирует та его часть, которая связана с точкой 1. В биосфере развивается фотосинтез. Он вместе с выветриванием становится преобладающим процессом. В результате в системе падает концентрация CO_2, а концентрация O_2 возрастает.

Идея об орогенических циклах возникла у Руттена (1978), когда он изучал последовательность осадочных отложений и обратил внимание на повторяющиеся слои отложений, которые можно было отнести к короткому периоду, соответствующему времени интенсивных флуктуаций земной коры, связанных с горообразованием, интенсивным вулканизмом и магматизмом. Они чередовались со слоями, которые соответствовали гораздо более длительным периодам спокойных флуктуаций земной коры, которые он назвал геосинклинальными. В этот период доминирующими становились процессы фотосинтеза и выветривания.

В отличие от Руттена (1978), который придерживался фиксистских концепций в геологии, я связал появление орогенических циклов с неравномерным движением литосферных плит, то есть с плитотектоникой (Монин, 1977; Флинт, 1978). Предположил, что в орогенный период плиты двигаются быстрее и чаще сталкиваются. Благодаря этому происходит интенсивное окисление осадочного органического вещества, а система «атмосфера–гидросфера» Земли заполняется углекислым газом. Фотосинтез инициируется.

В геосинклинальный период плиты двигаются медленнее, столкновения происходят реже. Окисление органического вещества замедляется. Фотосинтез и выветривание на поверхности Земли становятся определяющими.

Графическое изображение орогенических циклов

Рассмотрим орогенические циклы с помощью графического изображения изменений концентраций основных участников фотосинтеза в условиях неравномерного поступления CO_2 из зоны субдукции (согласно модели) (рис. 2). В короткие орогенные периоды циклов, которые на рис.2 изображены в виде залитых треугольников, концентрация CO_2 в системе «атмосфера – гидросфера», резко возрастает за счет интенсивно протекающего в зоне субдукции окисления осадочного органического вещества. Инициируется фотосинтез. В последующий длительный геосинклинальный период реакция фотосинтеза становится доминирующей. Аппроксимируя кинетику фотосинтеза наиболее простой химической реакцией первого порядка, убыль CO_2 можно описать экспоненциальной кривой.

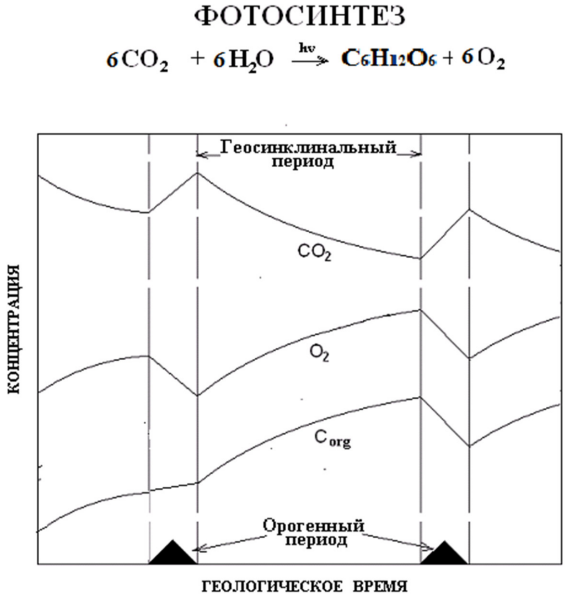

Рис. 2. Противофазные изменения усредненных концентраций атмосферного кислорода и углекислого газа в фанерозое, рассчитанные по климатическим моделям (Igamberdiev, Lea, 2006).

Другой субстрат той же реакции на скорость реакции не влияет, так как в природной системе участвует в реакции в большом избытке и не является лимитирующим фактором.

Кривую изменения концентрации продукта реакции фотосинтеза – кислорода можно описать следующим образом. В орогенный период концентрация кислорода, накопленного в геосинклинальный период предшествующего цикла, падает, что, как отмечалось выше, обусловлено его использованием на окисление сероводорода и восстановленных форм серы, поднимающихся из зон субдукции, а также восстановленных изверженных пород.

Противофазный характер кривой, описывающей изменение концентрации O_2 в геосинклинальный период, вполне согласуется для принятой аппроксимации с тем, что кислород является продуктом той же реакции фотосинтеза, для которой CO_2 является субстратом. Кривая представлена экспонентой. Изменение концентрации осадочного органического вещества, полагая, что она пропорциональна

синтезируемой биомассе и является продуктом фотосинтеза, представлено нижней кривой на рис. 2. В орогенный период кривая, описывающая поведение осадочного органического вещества, меняется мало по сравнению с геосинклинальным периодом предыдущего цикла. В геосинклинальный период она меняется синхронно с O_2, поскольку органическое вещество является продуктом той же реакции глобального фотосинтеза (Ivlev, 2019).

Изменение условий среды на Земле в рамках предложенной модели

Изменения ключевых компонентов атмосферы определяют изменения условий среды в орогеническом цикле. Повышение концентрации CO_2 в орогенный период приводят к повышению поверхностной температуры Земли, вызывая «парниковый эффект». При этом высокие концентрации CO_2, инициирует развитие фотосинтеза. Одновременное падение O_2 в этот же период приводит к созданию анаэробной или низко кислородной обстановки. В геосинклинальный период происходит основное развитие фотосинтеза. Он снижает содержание CO_2 и обеспечивает повышение концентрации кислорода. В результате к концу периода на Земле наступает похолодание, оканчивающееся оледенением. Обстановка становится аэробной.

Изменения среды вызывают соответствующие изменения биоты. В орогенный период на Земле преобладают анаэробные или слабо дышащие организмы, термофильные организмы, которые постепенно замещаются холодостойкими аэробными организмами.

Смена циклов сопровождается резким изменением условий среды, при котором кислородные условия и низкие температуры геосинклинального периода за относительно короткий орогенный период меняются на высокотемпературные и низко кислородные условия. Это приводит массовой гибели организмов. В этот же период начинают формироваться осадочные толщи богатые органическим веществом, для которых массовая гибель организмов является источником органического углерода.

Аргументы, подтверждающие некоторые основные положения модели

Поскольку модель разноплановая и выводы, которые из нее следуют, могут быть проверены на природном материале, касающемся разных явлений и событий геологической истории. Рамки статьи не позволяют привести их все. Ниже приводятся только некоторые них, подтверждающие отдельные ключевые черты описанной модели. Остальная аргументация будет дана в следующих статьях.

Аргументы, свидетельствующие о роли фотосинтеза в ходе орогенических циклов. Эволюция фотосинтеза обеспечивала постепенный рост средней концентрации кислорода в атмосфере от начала фотосинтеза. В табл. 1 приведены данные разных авторов об изменениях средней концентрации кислорода в атмосфере в разные периоды геологической истории.

Таблица 1. Изменения средних концентраций O_2 в атмосфере в разные периоды докембрия и фанерозоя , рассчитанные по различным моделям

Эон / Эра Возраст, млн. лет назад	Приблизительная величина	Ссылка
Докембрий / палеопротерозой 2200–2000	~ 0.2 %	Holland 1998; Bjerrum, Canfield, 2004
Мезопротерозой / неопротерозой 700–570	2–3 %	Canfield, Teske, 1996
Фанерозой / кембрий–девон 570–350	< 15–17 %	Berner, Canfield, 1989; Berner et al, 2000; Berner, 2003
Фанерозой / каменноугольный п-д–пермь 350–230	25–30 %	Lenton, 2001
фанерозой / мезозой триас–мел 230–145	20 %	Lenton, 2001; Bergman et al., 2004
фанерозой / кайнозой / неоген / миоцен 23	23 %	Berner, Kothavala, 2001

Из табл. 1 видно, что вначале концентрация O_2 определялась значениями близкими к уровню Юри (~ 0,1 от современного уровня соответствующего разложению воды ультрафиолетом), а затем повысилась до уровня Пастера (соответствующего переходу от анаэробной Жизни к аэробной) и лишь в конце протерозоя атмосфера стала полностью образована молекулярным кислородом и достигла нескольких процентов.

С этого момента концентрации O_2 и CO_2 в атмосфере стали меняться противофазно, что подтверждается данными Игамбердиева и Леа (Igamberdiev, Lea, 2006) (рис. 3). Установленная связь указывает на ведущую роль фотосинтеза в эволюции атмосферы Фанерозоя.

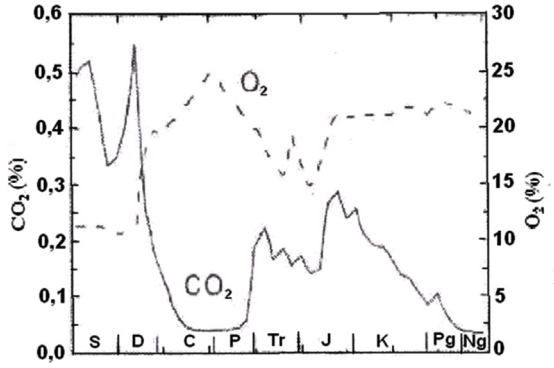

Рис. 3. Синфазные изменения усредненных по времени концентраций CO_2 и O_2 в системе «атмосфера – гидросфера» в фанерозое (Igamberdiev, Lea, 2006).

Дополнительное обоснование дает рис. 4, который иллюстрирует связь скорости накопления захороняемого органического вещества и увеличения концентрации кислорода в атмосфере. Это также указывает на роль фотосинтеза в возникновении этой связи и подтверждает ожидаемый синфазный характер изменений.

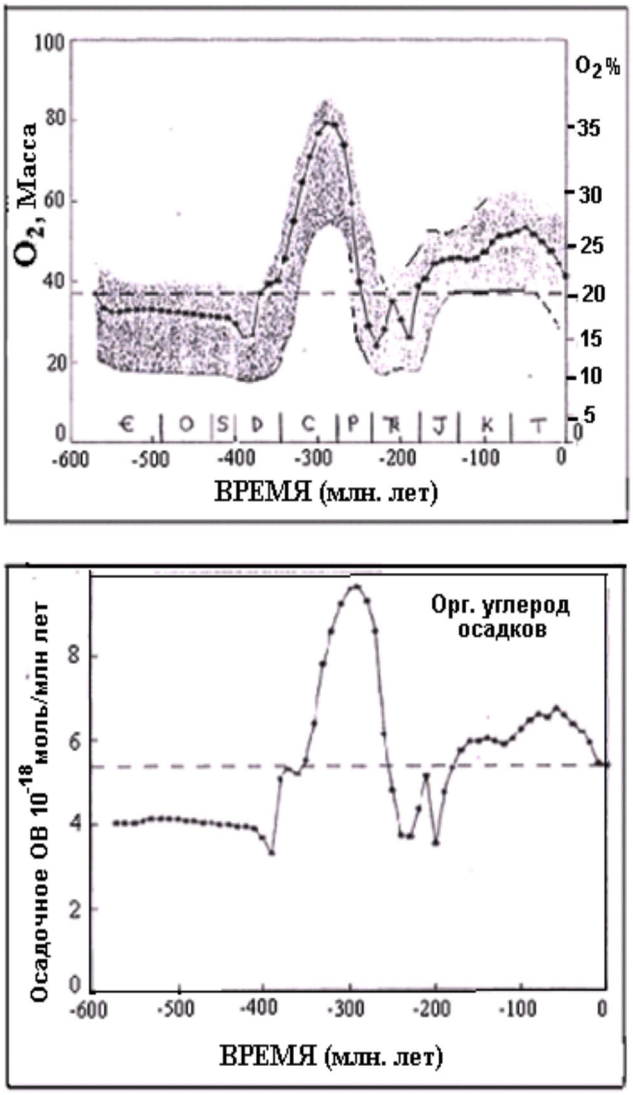

Рис. 4. Синфазные изменения усредненной концентрации кислорода и скорости накопления осадочного углерода, рассчитанные по геологической модели Geocarb III (Berner, Kanfiel, 1989).

Роль термохимической сульфатредуции в организации редоксцикла углерода

Одним из ключевых моментов модели является утверждение о роли сульфатредукции в финальном окислении осадочного органического вещества в зоне субдукции в орогенный период. В этой связи рассмотрим данные Маккензи и Пиготта (Mackenzie, Pigott, 1981). Авторы изучили изменение изотопного состава углерода морских карбонатов и морских сульфатов (гипса) начиная с протерозоя (700 млн лет назад) и на протяжении большей части фанерозоя.

На рис. 5 изображены вековые кривые, показывающие изменения изотопного состава углерода морских карбонатов и серы сульфатов (гипса) в ходе геологического времени. Подобие и синхронность изменений кривых позволяет предпо-

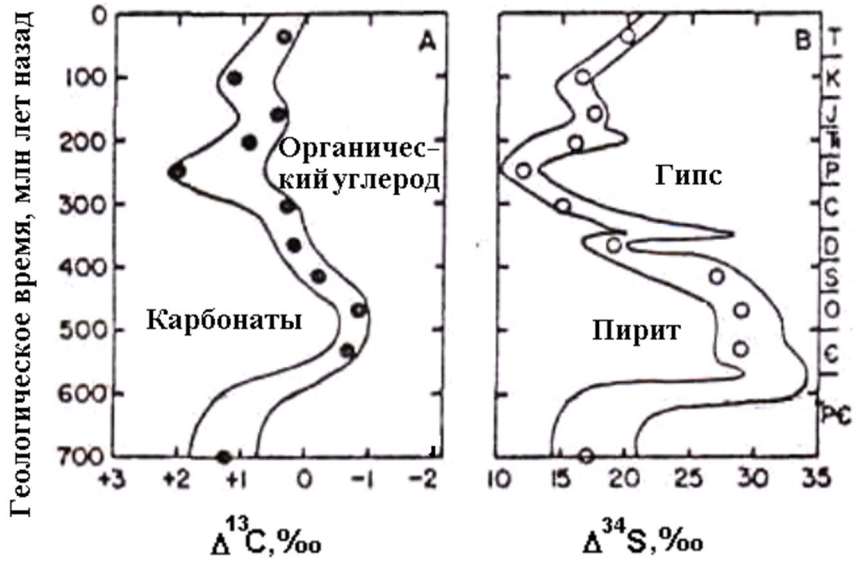

Рис. 5. Синхронные изменения изотопного состава углерода морских карбонатов и изотопного состава серы морских сульфатов в протерозое и фанерозое (Mackenzie, Pigott, 1981).

ложить, что процессы, определяющие изменения изотопного состава углерода и серы, как-то между собой связаны. Имеются два горба в верхней части кривых и два противоположно направленных горба в нижней части. Рядом с горбами авторы привели названия наиболее распространенных в соответствующий период минералов. Горбам в нижней части кривых соответствуют карбонаты и пириты, горбам в верхней части – органическое вещество и гипс. Если сопоставить эти минералы с продуктами и субстратами реакции сульфатредукции, изображенной ниже:

$$SO_4^{2-} + 2(CH_2O) \Leftrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + S^{2-},$$

то легко видеть, что минералы, соответствующие горбу в нижней части рисунка являются продуктами реакции, а минералы, соответствующие верхним горбам, являются субстратами реакции. Становится очевидной причина разнонаправленности горбов. В периодически протекающей реакции продукты и субстраты связаны реципрокно: когда много образуется продукта, субстрата становится мало, и наоборот.

Покажем, что обнаруженная связь не является случайной с помощью анализа изотопных данных. Предварительно заметим, что реакция термохимической сульфат редукции сопровождается фракционированием изотопов серы (Nakai and Jensen, 1960; Thode et al., 1961). Кроме того, в силу упомянутой выше периодичности процесса субстрат (гипс) исчерпывается. В результате фракционирование изотопов серы сопровождается изотопным эффектом Релея: чем больше исчерпывание фонда субстрата, тем сильнее остаточный субстрат обогащается «тяжелым» изотопом ^{34}S.

Как следует из анализа горбов в нижней части кривых, обогащение изотопом ^{34}S сульфатов, что соответствует горбу на правой кривой, свидетельствует о

глубоком исчерпывании фонда сульфата. Одновременно это свидетельствует о значительном окислении органического вещества и образовании значительных масс CO_2. При окислении органического вещества в зоне субдукции фракционирования изотопов углерода не происходит благодаря полному превращению органического вещества. Значит, образующийся CO_2 наследует его «легкий» изотопный состав. Поэтому, когда значительное количество «изотопнолегкого» CO_2 попадает морскую углекислотно-карбонатную систему с «изотопнотяжелым» углеродом, морской карбонат «облегчается». Это и показывает горб на левой кривой. Противоположная картина следует из анализа верхних горбов на кривых.

Малая степень превращенности сульфатов, о чем свидетельствует относительно «легкий» изотопный состав их серы обусловливает низкую скорость окисления органического вещества и соответственно малый приток CO_2. в морскую углекислотно – карбонатную систему и углерод морских карбонатов оказывается более «тяжелым» по сравнению с предыдущим случаем.

Таким образом, химические и изотопные данные Маккензи и Пиготта (Mackenzie, Pigott, 1981) подтверждают одно из основных утверждений модели, что источником углекислого газа, участвующего в круговороте углерода, является окисление осадочного органического вещества в термохимической сульфат редукции. Это процесс периодический, что, в свою очередь, указывает на существование циклов.

Еще один вывод состоит в том природные циклы углерода и серы сопряжены и точкой сопряжения является термохимическая сульфатредукция. Поскольку реакция термохимическая, а процесс периодический, то поступление тепла логичнее всего связать с орогенными периодами, а источником тепла считать столкновения плит в зонах субдукции.

Косвенным аргументом в пользу участия сульфатредукции в окислении органического вещества в зоне субдукции является распространенность в докембрии сульфидокисляющих бактерий. Действительно, в докембрии, когда кислорода в атмосфере было еще мало, то образующийся в сульфатредукции сероводород вместе с CO_2 поступал на поверхность Земли и не успевал окисляться. Это способствовало распространению сульфидокисляющих бактерий, которые так распространились, что дали основание Хейесу и коллегам (Hayes et al., 1999) утверждать, что эти бактерии являются главным источником органического вещества в породах протерозоя.

Выводы

Предложенная модель многофакторная и содержит много утверждений, требующих доказательств. В настоящей работе мы привели аргументы в пользу некоторых важных положений модели. Дополнительную аргументацию и возможности модели в объяснении самых разных событий и явлений мы надеемся изложить в последующих статьях.

Литература

Вернадский В.И. Избр. соч. Биосфера. Т. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 7–102.

Ивлев А.А. Глобальный редокс-цикл биосферного углерода. Взаимодействие фотосинтеза и движения литосферных плит // LAP Lambert. Germany Saarbrucken. 2015. 77 с.

Монин А.С. История Земли // Л.: Наука, 1977. 228 с.

Ронов А.Б. Вулканизм, карбонатонакопление, жизнь. Закономерности глобальной геохимии углерода // Геохимия. 1976. № 8. С. 1252–1279.

Руттен М. Происхождение жизни. М.: Мир, 1978. 471 с.

Тимирязев К.А. Избранные труды по хлорофиллу и усвоению света растениями. М.: Изд. АН СССР, 1948. 352 с.

Флинт Р.В. История Земли. М.: Прогресс, 1978. 349 с.

Bergman M.J., Lenton T.M., Watson A.G. COPSE: a new model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time // Am. J. Sci. 2004. Vol. 304. P. 397–437.

Berner R.A. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition // Nature. 2003. Vol. 426. P. 323–326.

Berner R.A., Kothavala Z. GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time // Am. J. Sci. 2001. Vol. 301. P. 333–361.

Berner R.A., Petsch S.T., Lake J.A., Beerling D.J.,Popp B.N., Lane R.S., Laws E.A., Westley M.B., Cassar N., Woodward F.I., Quick W.P. Isotope fractionation and atmospheric oxygen: implications for Phanerozoic O_2 evolution // Science. 2000. Vol. 287. P. 1630–1633.

Berner R.A., Canfield D.E. A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time // Am J. Sci. 1989. Vol. 289. P. 333–361.

Bjerrum C.J., Canifield D.E. New insight into the burial history of organic carbon on the early Earth // Geochim. Geophys. Geosyst. 2004. V.P Q08001. DOI:10.1029/2004GC000713.

Bolin B., Degens E.T., Kempe S., Ketner P. The global carbon cycle. Chichester, New York. Published on behalf of the Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU). New York: Wiley, 1979. 491 p.

Canfield D.E., Teske A. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies // Nature. 1996. Vol. 382. P. 127–132.

Falkowski P., Scholes R.J., Boyle E. Canadell G., Canfield D., Elser J., Gruber N., Hibbard K., Hogberg P., Linder S., Mackenzie F.T., Moore B., Pederson T., Rosenthal Y., Seitzinger S., Smetasek V., Steflen W. The Global Carbon Cycle: ATest of our knowledge of Earth as a System // Science. 2000. Vol. 290. P. 291–296.

Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma // Chem. Geol. 1999. Vol. 161. P. 103–125.

Holland H.D. The history of ocean water and its effect on the chemistry of atmosphere // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1965. Vol. 53. P. 1173–1182.

Igamberdiev A.U., Lea P.J. Land plants equilibrate O_2 and CO_2 concentrations in the atmosphere // Photosynthesis research. 2006. Vol. 87. P. 177–194.

Ivlev A.A. Manifestations of Photosynthesis in the Evolution of the Global Carbon Cycle // Oceanography & Fisheries. 2019. OA J. 9 (1) OFOAJ MS. ID 555755. DOI: 10.19080/OFOAJ.2019.09.555755.

Ivlev A.A. Global redox cycle of biospheric carbon: interaction of photosynthesis and earth's crust processes // BioSystems. 2015. Vol. 137. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.biosystems.2015.10.001.

Lenton T.M. The role of land plants, phosphorous weathering and fire in the rise and regulation of atmospheric oxygen // Global Change Biol. 2001. Vol. 7. P**.** 613–629.

Mackenzie F.T., Pigott J.D. Tectonic controls of Phanerozoic sedimentary rock cycling // J. Geol. Soc. London. 1981. Vol. 138. P. 183–196.

Nakai N., Jensen M. Biogeochemistry of sulfur isotopes // J. Earth Sci. 1960. Vol. 8. P. 30–35.

Thode H.G., Monster J., Dunford H.B. Sulfur isotope geochemistry // Geochim et Cosmochim Acta. 1961. Vol. 25. P. 159–264.

ABOUT ROLE OF PHOTOSYNTHESIS IN CARBON TURNOVER

Ivlev A.A.

Russian State Agrarian University – MSKhA of K.A. Timiryazev
Moscow, Russia, e-mail : aa.ivlev@list.ru
Submitted 15.08.2019, accepted 21.11.2019

The article considers the model of the global carbon cycle, in which photosynthesis is one of the key elements. The model itself is considered as the transition of carbon from the oxidized state to the reduced one and back. This transition is carried out by photosynthesis. The main oxidation of sedimentary organic carbon and its transition to an oxidized form is carried out by means of a natural reaction of thermochemical sulfate reduction, which occurs in the subduction zone (the zone of collision of lithospheric plates). A number of natural facts substantiating some key provisions of the model are given.

Keywords: carbon turnover, redox cycle, photosynthesis, thermochemical sulfate reduction, lithospheric plates' movement, coupling of sulfur and carbon cycles, isotope composition of carbon and sulfur

References

Bergman M.J., Lenton T.M., and Watson A.G. COPSE: a new model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *Am. J. Sci*., 2004, Vol. 304, pp. 397–437.

Berner R.A. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature,* 2003, Vol. 426, pp. 323–326.

Berner R.A. and Kothavala Z. GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.,* 2001, Vol. 301, pp. 333–361.

Berner R.A., Petsch S.T., Lake J.A., Beerling D.J., Popp B.N., Lane R.S., Laws E.A., Westley M.B., Cassar N., Woodward F.I., and Quick W.P. Isotope fractionation and atmospheric oxygen: implications for Phanerozoic O_2 evolution. *Science,* 2000, Vol. 287, pp. 1630–1633.

Berner R.A and Canfield D.E. A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.,* 1989, Vol. 289, pp. 333–361.

Bolin B., Degens E.T., Kempe S., and Ketner P. The global carbon cycle. Chichester, New York. Published on behalf of the Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU) by Wiley, 1979, 491 p.

Bjerrum C.J. and Canifield D.E. New insight into the burial history of organic carbon on the early Earth. *Geochim. Geophys. Geosyst*., 2004, V.P., Q08001, doi:10.1029/2004GC000713.

Canfield D.E. and Teske A. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. *Nature,* 1996, Vol. 382, pp. 127–132.

Falkowski P., Scholes R.J., Boyle E. Canadell G., Canfield D., Elser J., Gruber N., Hibbard K., Hogberg P., Linder S., Mackenzie F.T., Moore B., Pederson t., Rosenthal.Y., Seitzinger S.,

Smetasek V., and Steflen W. The Global Carbon Cycle: ATest of our knowledge of Earth as a System. *Science,* 2000, Vol. 290, pp. 291–296.

Flint R.V. Istoriya Zemli (History of the Earth). Moscow: Progress, 1978, 349 p.

Hayes J.M., Strauss H., and Kaufman A.J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chem. Geol*., 1999, Vol. 161, pp. 103–125.

Holland H.D. The history of ocean water and its effect on the chemistry of atmosphere. *Proc Natl. Acad. Sci. USA*, 1965, Vol. 53, pp. 1173–1182.

Igamberdiev A.U. and Lea P.J. Land plants equilibrate O_2 and CO_2 concentrations in the atmosphere. *Photosynthesis research*, 2006, Vol. 87, pp. 177–194.

Ivlev A.A. Manifestations of Photosynthesis in the Evolution of the Global Carbon Cycle. *Oceanography & Fisheries,* 2019. OA J. 9 (1) OFOAJ MS. ID 555755, doi: 10.19080/OFOAJ.2019.09.555755.

Ivlev A.A. Global redox cycle of biospheric carbon: interaction of photosynthesis and earth crust processes. *BioSystems,* 2015, Vol. 137, pp. 1–11, doi: 10.1016/j.biosystems.2015.10.001

Ivlev A.A. Global'nyi redoks tsykl biosfernogo ugleroda. (Global redox cycle of biospheric carbon). Germany Saarbrucken: LAP Lambert, 2015, 77 p.

Lenton T.M. The role of land plants, phosphorous weathering and fire in the rise and regulation of atmospheric oxygen. *Global Change Biol*., 2001, Vol. 7, pp. 613–629.

Mackenzie F.T. and Pigott J.D. Tectonic controls of Phanerozoic sedimentary rock cycling. *J. Geol Soc.* (*London*), 1981, Vol. 138, pp. 183–196.

Monin A.S. Istoriya Zemli (History of the Earth). Leningrad: Nauka, 1977, 228 p.

Nakai N. and Jensen M. Biogeochemistry of sulfur isotopes. *J. Earth* Sci., 1960, Vol. 8, pp. 30–5.

Ronov A.B. Vulkanizm, karbonatonakopleniye, zhizn'. Zakonomernosti global'noi geochimii ugleroda (Volcanism, accumulation of carbonates, life. Regularities of global geochemistry of carbon). *Geokhimiya,* 1976, No. 8, pp. 1252–1279.

Rutten M. Origin of life. Moscow: Mir, 1978, 471 p.

Thode H.G., Monster J., and Dunford H.B. Sulfur isotope geochemistry. *Geochim et Cosmochim. Acta,* 1961, Vol. 25, pp. 159–264.

Timiryazev K.A. Izbrannyie trudi po khlorofillu i usvoeniyu sveta rasteniyami (The selected works on a chlorophyll and light absorption by plants). Moscow: AN USSR, 1948.

Vernadsky V.I. Izbrannie sochineniya. *Biosfera. (Selected works. Biosphere)*, Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1960, Vol. 5, pp. 7–102.