



矿物光电子能量在地球早期生命起源 与进化中的作用

鲁安怀,李艳,黎晏彰,丁竑瑞,王长秋

北京大学地球与空间科学学院,矿物环境功能北京市重点实验室,北京,100871

内容提要: 地球早期生命起源的第一步是合成简单的有机化合物,但合成有机物所需能量来源问题长期困扰着学术界。早期地球上丰富的硫化物半导体矿物可将太阳光子转化为光电子,提供持续的能量来源。也正是由于矿物光电子能量较高,在非生物途径合成小分子有机物方面具有优势。其中半导体矿物自然硫转化太阳能产生的光电子能量,是目前所发现的最高的矿物光电子能量,不仅能直接还原 CO_2 分子为甲酸物质,还可催化其他生命基础物质的合成。在全球陆地系统中暴露在阳光下的岩石/土壤表面普遍被一层铁锰氧化物“矿物膜”所覆盖,光照下含半导体矿物水钠锰矿的“矿物膜”产生原位、灵敏、长效的光电流,显示出优异的光电效应。生物光合作用中心 Mn_4CaO_5 在裂解水产氧过程中产生成分和结构类似水钠锰矿的结构中间体,地球早期“矿物膜”中水钠锰矿可能促进了锰簇 Mn_4CaO_5 与生物光合作用的起源与进化。早期地球半导体矿物为生命起源基本物质的合成提供直接能量来源,矿物光电子能量在地球早期生命起源与进化中起到了重要作用。

关键词: 地表“矿物膜”;半导体矿物;矿物光电子能量;生命起源基本物质合成;锰簇与光合作用起源。

地球早期生命的起源与演化一直是重大科学前沿问题之一。越来越多的研究证实,天然矿物对促进地球生命的起源与演化起到了重要作用,特别是对地球早期生命前体有机分子的合成与保护发挥了至关重要的作用。

地球早期生命起源必须要有适合生命生存的环境、满足生命形成的物质和提供生命活动的能量等 (Martin, 2011)。地球早期生命起源的第一步是合成简单的有机化合物,这些小分子有机物是构成生命的最基本物质,任何成功的生命起源理论首先都必须解释这些有机分子的来源问题。生命起源所需基本物质来源的研究,最早由 Oparin (1924) 和 Haldane (1929) 提出的“原始汤”假说,认为原始地球条件有利于发生从简单的无机前体到复杂有机分子的化学合成反应,在不含氧气的大气中通过太阳光作用可以产生有机分子的“原始汤”。Bernal (1967) 提出生命起源的 3 个阶段理论:生物单体的起源、生物聚合物的起源以及从分子到细胞的演变,也把构成生命单体的有机小分子起源放在首要阶段和重要地位。事实上,生命起源所需基本物质的非生物途径合成研究,成为近一百年来相关领域中的

热点研究问题。其中矿物为生命起源基本物质合成所起到的重要作用问题研究成果较为丰富。Cairns-Smith (1982) 提出假说,生命起源中复杂的有机分子是在硅酸盐晶体表面上逐渐产生的。Ferris (2005) 研究证实蒙脱石在水溶液中催化核酸 RNA 形成。这方面研究成果还包括,粘土矿物可将无机分子催化合成有机分子 (Ferris, 2005; Lambert et al., 2008; Cleaves et al., 2012),并保护有机分子免受强紫外光照射而被分解 (Scappini et al., 2004),还可与有机分子作用形成原始细胞模型 (Hanczyc et al., 2003) 等。Wächtershäuser (1988) 提出黄铁矿产生的氧化还原电极对可在一定条件下发生电子转移,还原 CO_2 合成有机分子。Russell 和 Hall (1997) 提出 $(\text{Fe}, \text{Ni})_4\text{S}_4$ 参与有机物合成。至于橄榄石发生蛇纹石化过程产生的氢气 (H_2) 还原大气二氧化碳产生甲烷 (CH_4) 这一生命起源基本物质成为经典研究案例 (Sleep, 2004; Ménez, 2020)。总之,矿物可作为反应物、催化剂、模板和庇护所等促进生命起源关键有机物的形成与积累和原始细胞的生存与演化。

目前,地球早期前生命物质合成所需的能量来

注:本文为国家自然科学基金重点资助项目(编号:41820104003 和 42192502)的成果。

收稿日期:2022-06-09;改回日期:2022-09-10;网络首发:2022-10-20;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.10.021

作者简介:鲁安怀,男,1962年生,博士,教授,主要从事环境矿物学与矿物光电子能量研究;Email: ahlul@pku.edu.cn。

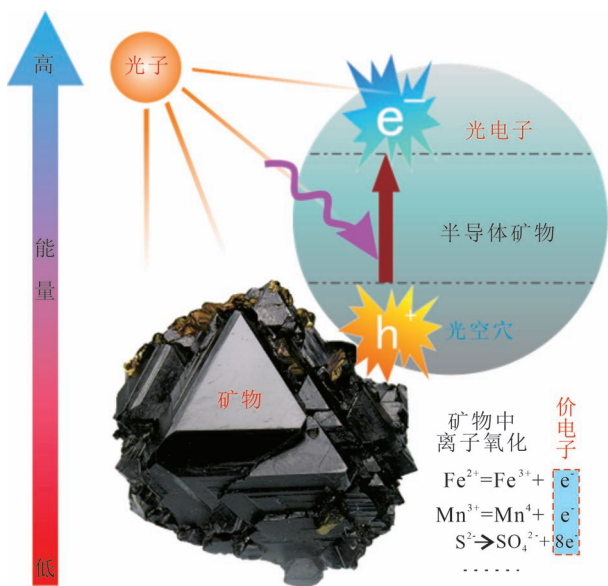


图1 自然界中太阳光子、矿物光电子和元素价电子能量(鲁安怀等,2018)

Fig. 1 Solar photon and mineral photoelectron and element valence electron from nature (Lu Anhuai et al. , 2018&)

源问题一直困扰着学术界。学者们提出了早期地球上多种能量来源,包括阳光、闪电、辐射、地热以及蛇纹石化产 H_2 等。必须指出的是,自然界中大多数金属硫化物和金属氧化物矿物均属于半导体矿物,被日光光子激发而吸收光子能量后,可导致其价带上的电子获得能量跃迁到导带上形成自由电子—光电子,表现出良好的矿物光电效应。我们曾提出天然矿物光电子能量是自然界中继太阳光子能量和元素价电子能量之后的第三种重要能量形式(图1)。自然界中太阳光子、元素价电子和矿物光电子均是地球表面最重要的能量形式(鲁安怀等,2003,2013,2014a,2018)。

早期地表环境利于半导体矿物在太阳光辐射下产生较高能量光电子,研究证实光电子可还原大气 CO_2 为有机物(Lu Anhuai et al. , 2013, 2014; 鲁安怀等,2014b; Li Yanzhang et al. , 2020),可为合成早期生命起源所需基本物质提供持续的能量来源。正如 Sleep 所指出“地表矿物光电子能量为新颖的生命陆地起源学说提供了合理性”(Sleep, 2018)。

笔者等通过介绍地表广泛存在的半导体矿物光电效应,重点探讨了矿物光电子能量还原二氧化碳合成有机物的微观机制,提出早期地球半导体矿物为前生命起源基本有机物质的合成提供新的直接能量来源,以阐述矿物光电子能量在地球早期生命起

源与进化中所起到的重要作用。

1 地表半导体“矿物膜”光电效应特征

1.1 地表“矿物膜”及其产出特征

在我国西北戈壁和沙漠、西南喀斯特及南方红壤等典型景观地区,甚至常见的植被发育的山崖峭壁上,暴露在阳光下的岩石/土壤表面普遍被一层厚度较薄、颜色灰黑、构造多孔的“矿物膜”所覆盖。戈壁“矿物膜”以往被称为“岩石漆”,呈亮黑色,质地相对致密,厚度数十微米到数百微米不等,覆盖于砾石表面,与下伏基岩具有截然的分界面。红壤“矿物膜”呈红色至深褐色,厚度为数微米到数十微米,包裹于石英、长石颗粒及粘土矿物集合体表面,与基质矿物具有明显的分界线。喀斯特“矿物膜”呈灰黑色,覆盖于灰岩基岩表面,质地疏松多孔,灰岩表面凹陷处较厚,约为几十到上百微米。在全球陆地系统中,深色富锰“矿物膜”的分布恰与太阳光的强辐射区域相吻合(Lu Anhuai et al. , 2019),具有全球广泛性分布特征(鲁安怀等,2019)(图2),但受降雨冲刷与地表水径流等作用,平坦、斜坡和陡崖上“矿物膜”分布的连续性受到一定程度的影响和破坏。进一步研究发现,与基岩相比,地表“矿物膜”中稀土元素 Ce 的富集程度可达 12 倍。“矿物膜”中的 Ce 元素主要集中于富锰区域,赋存于水钠锰矿之中,或以阳离子形式存在于水钠锰矿层间,或形成离子键性 $Ce(OH)_x$ 纳米簇吸附于水钠锰矿层边角,其中 Ce : Mn 比可达 1 : 20 (%) (鲁安怀等, 2019)。在美国西部和中东干旱地区沙漠岩石漆中也有含 Ce 元素的报道(Thiagarajan and Lee, 2004; Goldsmith et al. , 2014),表明地表“矿物膜”中光敏元素 Ce 和半导体矿物水钠锰矿在光照系统中表现出高度的一致性。甚至在火星表面同样发现深色富锰“矿物膜”存在于裸露岩石表面的证据(Digregorio, 2001; Perry and Kolb, 2004; Lanza et al. , 2012)。最近有人研究提出,将火星表面上深色富锰物质,比拟于火星表面涂有“防晒霜”(Lanza et al. , 2016; VanBommel et al. , 2022),暗喻火星表面可能存在的“矿物膜”与太阳光辐射的密切联系。

地表“矿物膜”中锰氧化物主要为层状结构的水钠锰矿,但在不同生境中其精细结构特征如 Mn (IV/III/II) 比例、平均 Mn 氧化度、Mn 原子局域近邻配位和层状/孔道结构相对占比等存在较大差异,水钠锰矿中 Mn (IV/III/II) 比例与平均 Mn 氧化度与环境 pH 值及有机质含量有关。地表土壤通常处

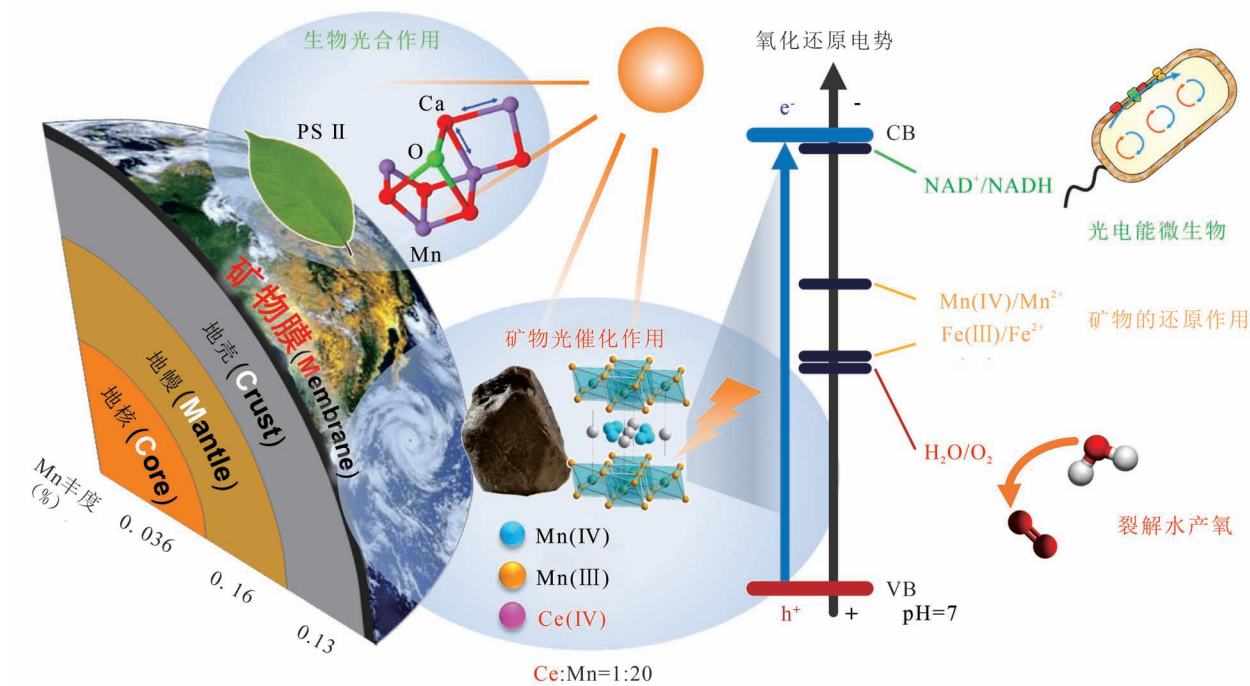


图2 地表发育的具有转化太阳能功能的“矿物膜”构成地球“新圈层”(鲁安怀等,2019)

Fig. 2 Schematic model showing the topmost layer of Earth's semiconducting mineral membrane together with PSII for harvesting and transforming solar energy (Lu Anhuai et al. , 2019&)

于弱酸性环境,并且富含多种小分子有机酸及复杂的腐殖质,光照下水钠锰矿易于发生还原反应,生成低价态 $Mn(III/II)$, Mn 氧化度降低(图 3a)。喀斯特地区降水充足,频繁雨水冲刷使得喀斯特“矿物膜”水钠锰矿形成时间较短,大部分为新生成的 Mn 氧化度较高的水钠锰矿,尚未发生充分的 $Mn(IV)$ 光还原反应,局部形成溶液体系导致水钠锰矿中位于层边缘位点的低价态 $Mn(II)$ 可能从结构层脱附至溶液中(图 3b)。戈壁滩处于盐碱地环境,且气候干旱、有机质匮乏,水钠锰矿 $Mn(IV)$ 光还原速率较慢,造成“矿物膜”中含较少低价态 $Mn(III/II)$ 和较高的平均 Mn 氧化度(图 3c)。

1.2 地表“矿物膜”转化太阳能功能

Lu Anhuai 等(2019)分别从喀斯特、红壤和戈壁中分离富集的“矿物膜”样品制备成矿物电极,对比测试分析其日光响应性能。实验研究结果表明,在 0.1 M 的 Na_2SO_4 介质中,外加 1 V(vs. SCE)阳极电势时,红壤、喀斯特和戈壁 3 种生境中“矿物膜”电极可见光照射下皆能产生明显的光电流,光电流强度分别可达 $5.11 \mu A/cm^2$ 、 $5.65 \mu A/cm^2$ 、 $3.45 \mu A/cm^2$,每秒光电子产量可达 $6.49 \times 10^{11} C$ 、 $2.88 \times 10^{12} C$ 、 $1.23 \times 10^{12} C$ 。显然,光电转化效果:喀

斯特样品>戈壁样品>红壤样品。而处理后不含铁锰氧化物“矿物膜”的基质样品以及石英、长石等纯矿物样品几乎不产生光电流($<1 \mu A/cm^2$)。充分表明,自然生境下天然铁锰氧化物“矿物膜”具有较好的日光响应性能。为进一步揭示“矿物膜”的日光吸收机制并量化其光响应能力,在不同日光波长下测量光电流信号并计算相应波长下的光电转换效率(IPCE)。在可见光范围内(400~700 nm),3 种典型生境中“矿物膜”均能将光能转换为电能,且光电转换效率随着入射光能量的增强(波长的减小)而提高。该研究重点对戈壁“矿物膜”样品,利用电子束蒸发显微镀膜技术,制备显微电化学回路,测得“矿物膜”原位产生实时的光电流信号(图 4),而下覆基岩无光电流响应。伴随着模拟太阳光光源的开启与关闭,在光激发下“矿物膜”产生灵敏的光电流信号。在固定波长光照下“矿物膜”光电流随着时间的延长基本不变,呈现出优良的光稳定性特征(Lu Anhuai et al. , 2019)。

光照下“矿物膜”产生原位、灵敏、长效的光电流,显示出优异的光电效应,本质上归因于其所含有的铁锰氧化物半导体矿物如水钠锰矿、针铁矿及赤铁矿。针铁矿和赤铁矿属于优良的半导体光催化材

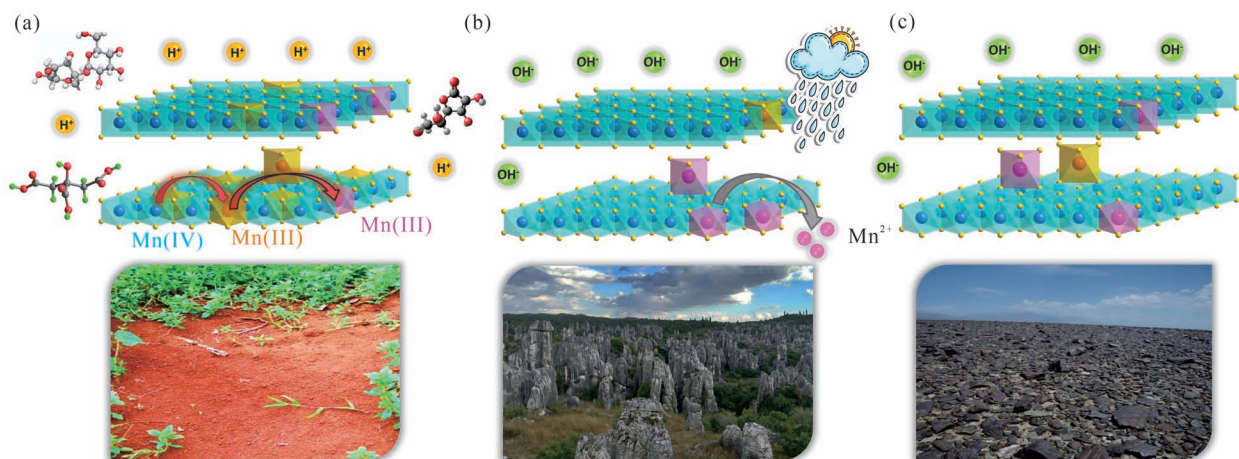


图3 地表不同生境“矿物膜”中水钠锰矿 Mn(IV/III/II) 组成与环境影响因素
Fig. 3 Schematic illustration on the Mn(IV/III/II) compositions of birnessite in mineral membrane from varied environments on Earth's surface

(a) 土壤“矿物膜”,弱酸性及有机质有助于水钠锰矿还原 Mn(IV) 为 Mn(III/II) ; (b) 喀斯特“矿物膜”,雨水冲刷水钠锰矿还原作用不充分,结构中 Mn(II) 易于发生溶出; (c) 戈壁“矿物膜”,弱碱性且有机质匮乏水钠锰矿还原作用较弱,结构中 Mn(III/II) 含量较少

(a) Soil cutan with birnessite reduction by soil organics under acidic condition, during which Mn(IV) is reduced to Mn(III/II) ; (b) Karst mineral coating with limited reduction of birnessite by the flushing effect of rainfall, easily dissolving out structural Mn(III/II) ; (c) Rock varnish with limited birnessite reduction and less structural Mn(III/II) under alkaline and organics-starved condition

料(Ruales-Lonfat et al., 2015)。尤其是水钠锰矿为太阳能裂解水产氧的光催化材料(Pinaud et al., 2011; Lucht and Mendoza-Cortes, 2015)。富锰“矿物膜”(3.58 mW/cm^2)比富铁“矿物膜”(2.07 mW/cm^2)具有更高的光电转化效率。新近研究表明Ce元素光催化性能优异,地表“矿物膜”水钠锰矿富集光催化性能强的Ce元素可增强“矿物膜”转化太阳能效率。显然,“矿物膜”的光电效应已在矿物组合、矿物种和元素3个层次上,共同表现出与太阳光具有十分密切的作用关系,从内在特征上符合地表“矿物膜”是“太阳晒出来的”的外在认知(鲁安怀等,2019)。“矿物膜”中铁锰氧化物半导体矿物对光的吸收范围不同程度地覆盖了可见光光谱区域,表明地表“矿物膜”能够充分吸收利用日光,具有催化地表一系列相关地球化学反应的潜能。

全球红壤、沙漠和喀斯特地貌面积分别占全球陆地总面积的8.5%、23.8%和34.23%,这3种地貌构成了地球表面广泛分布的“矿物膜”(鲁安怀等,2019)。无疑,在阳光照射下地表铁锰氧化物“矿物膜”是地球上分布最广的太阳能薄膜,具有转化利用太阳能的显著功能(图2)。地表广泛分布的半导

体“矿物膜”产生的太阳光响应和光电流可能在地球圈层交互作用包括表生地球化学过程中发挥着重要作用。

2 矿物光电子能量合成生命起源所需基本物质

2.1 陆地热泉中自然硫矿物光电子能量合成有机小分子

近些年来,国际上提出了地球生命陆地热泉起源新学说(Mulkidjanian et al., 2012; Damer and Deamer, 2020)。然而,不同于有丰富理论模型与实验证据支持的海底热泉起源假说(Russell and Hall, 1997; Martin et al., 2008),内外动力地质作用下导致现代地表与早期陆地热泉相关的化石记录缺失,使得目前鲜有关于地球生命热泉陆地起源学说的实验和理论模型,特别是陆地热泉中地球原始小分子有机物质形成的可能条件与途径尚未被揭示与认知。我们研究发现,陆地热泉中半导体矿物自然硫可发生光催化还原作用、转化二氧化碳为有机小分子物质(Li Yanzhang et al., 2020)。

在我国云南腾冲陆地热泉中采集自然硫矿物

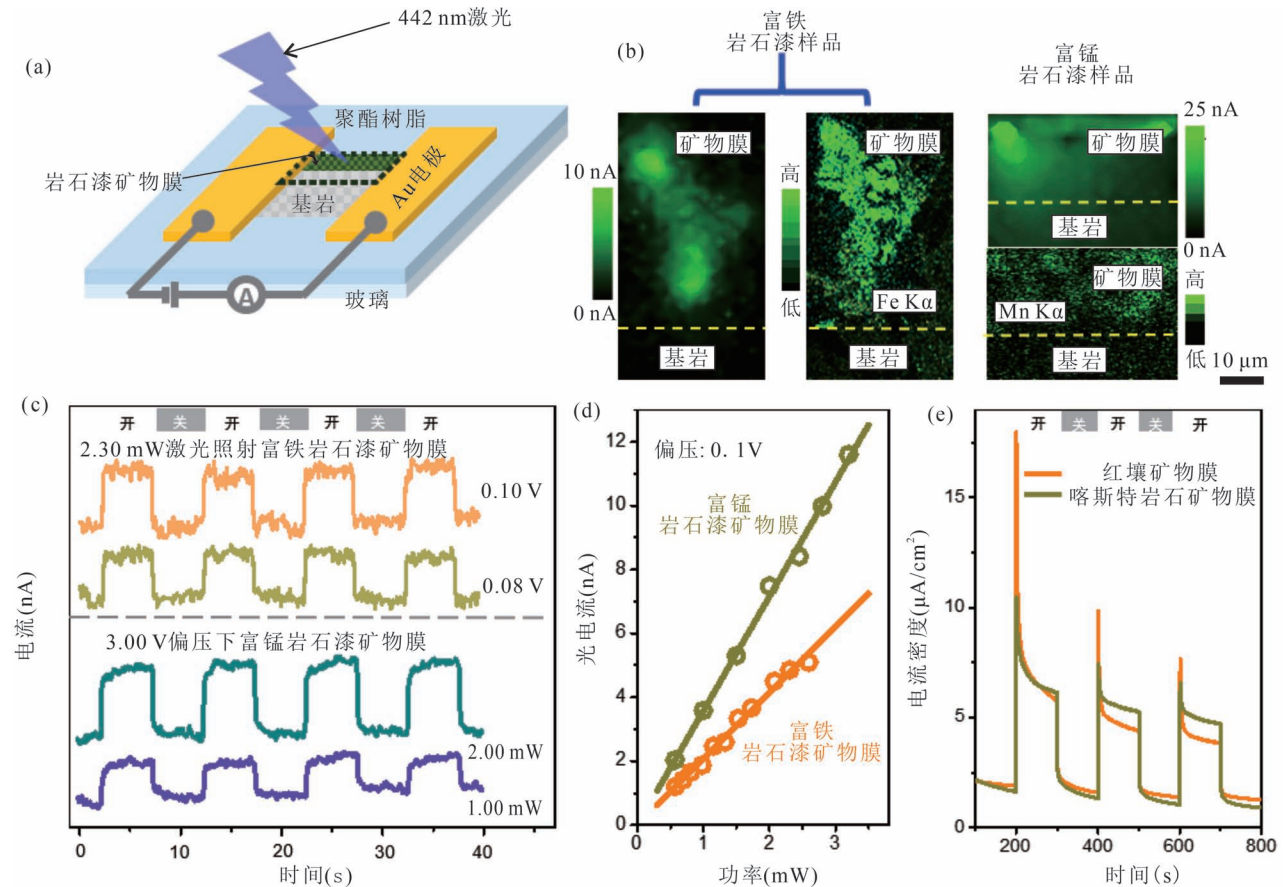


图 4 地表“矿物膜”光照下原位产生稳定的光电流 (Lu Anhuai et al. , 2019)

Fig. 4 Photoelectric measurement results of mineral membrane (Lu Anhuai et al. , 2019)

(a) 利用电子束蒸发镀膜技术对戈壁“矿物膜”样品制备原位显微光电流检测装置;(b) 测得“矿物膜”产生原位与实时的光电流信号,下伏基岩无光电流响应;(c) 开启与关闭模拟太阳光光源,“矿物膜”产生灵敏的光电流信号,固定波长光电流随时间基本不变;(d) 光电流与光功率线性相关,同样光照条件富锰“矿物膜”光电响应效率约为富铁“矿物膜”的 2 倍;(e) 红壤“矿物膜”与喀斯特“矿物膜”同样具有灵敏、稳定的光电流信号

(a) Schematic diagram of in situ photoelectronic measurement on a rock varnish sample; (b) Photocurrent and EDX micromapping of Fe-rich and Mn-rich varnish samples (the mapping region corresponds to the area marked by the black dashed line in (a)); (c) Photocurrent time curves collected from varnish samples and recorded at a selected bias or light intensity; (d) Good linear relationships between photocurrents collected from varnish samples and light intensity; (e) Photocurrent time behavior of electrodes fabricated by mineral coating powders from red soil and karst rock

(α -S₈) (图 5a), 模拟地球早期陆地热泉的介质条件, 实验研究发现自然硫矿物受到波长小于 280 nm 的紫外光(UVC)激发时, 在从酸性至碱性的宽松介质条件下, 均可持续还原大气二氧化碳(CO₂)合成典型有机小分子物质之一的甲酸(HCOOH)。利用光谱学、光电化学研究方法和密度泛函理论计算, 证实自然硫是一种兼具间接带隙(2.6 eV)和直接带隙(4.4 eV)的半导体矿物, UVC 激发下的直接带隙跃迁模式将电子从孤对电子分子轨道(价带)直接激发跃迁到 σ^* 反键分子轨道(导带)上。导带较高的能量赋予光电子强还原性(-2.34 V vs. NHE, pH 7), 可耦合质子直接还原 CO₂ (-1.90 V vs.

NHE)形成 HCOOH(图 5b)。电子顺磁共振和红外光谱等原位谱学研究表明, 自然硫 α -S₈ 的基本结构单元—8 个硫原子组成的环状分子结构, 在光催化反应过程中产生表面活性硫自由基, 并发生开环断裂, 完成从非极性到极性分子的转化, 从而促成 CO₂ 在矿物表面的化学吸附与电子传递(图 5c)。通过模拟早期地球陆地光照强度和 CO₂ 浓度、自然硫矿物含量、早期地球陆地热泉占比、紫外线穿透深度等参数, 评估了这一反应模型在早期有机物形成与积累中的贡献。结果显示, 若自然硫以 10 μ M 的浓度悬浮于热泉体系中, 占地球表面 1% 的陆地热泉系统在 10 cm 厚的表层透光层内每年积累的有机物质

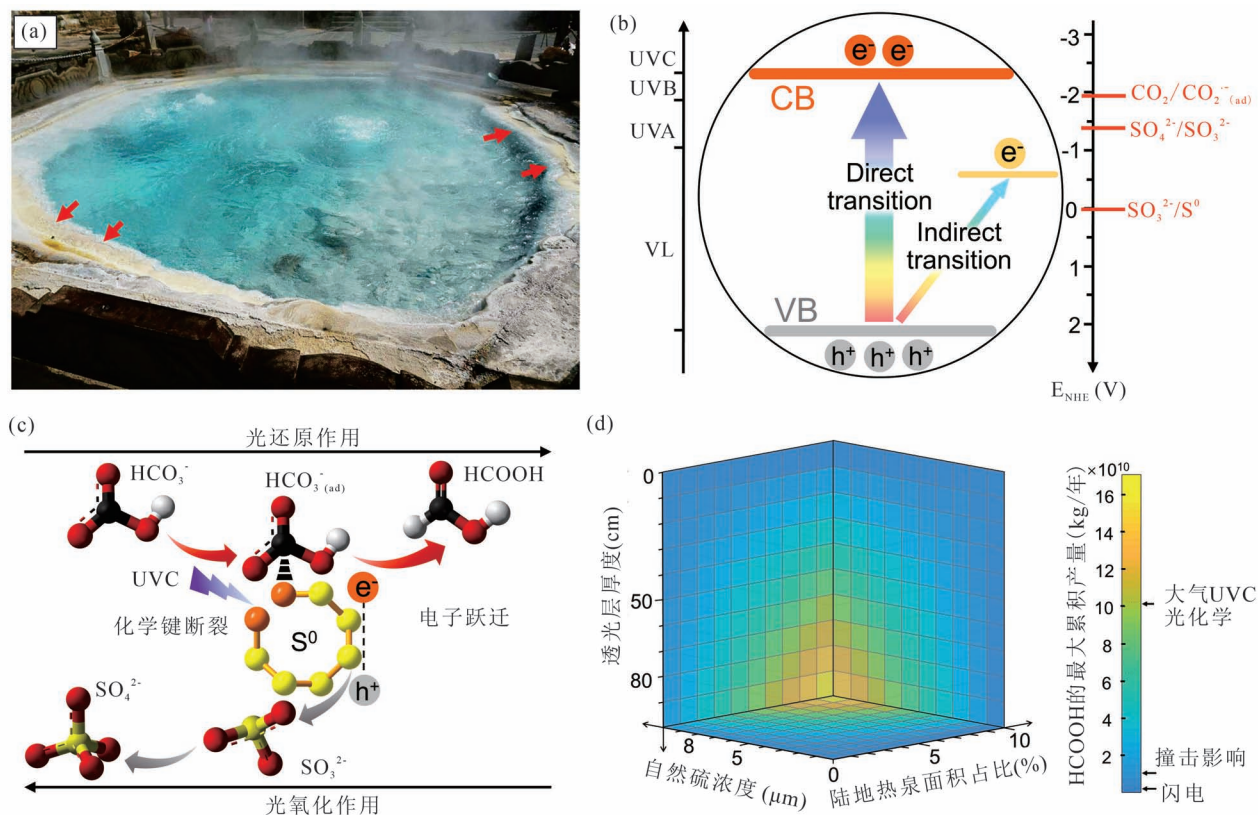


图 5 现代地表热泉中半导体矿物自然硫光电子还原二氧化碳形成甲酸 (Li Yanzhang et al., 2020)

Fig. 5 Reduction of carbon dioxide to formic acid by natural sulfur photoelectron of semiconductor minerals in modern surface hot springs (Li Yanzhang et al., 2020)

(a) 云南腾冲陆地热泉自然硫; (b) 自然硫半导体能带结构; (c) 自然硫光催化还原 CO_2 形成 HCOOH 的分子机制;

(d) 自然硫在早期地球陆地热泉中对 HCOOH 最大积累量的估计与影响因素

(a) The occurrence of native sulfur in terrestrial hot springs of Tengchong, China; (b) Band structure model of semiconducting native sulfur; (c) Schematic of photocatalytic molecular mechanism for CO_2 reduction to HCOOH ; (d) Cumulative yields of HCOOH in primitive terrestrial hot springs to Earth's surface and its factors.

(约 10^9 kg 量级), 即可达到与传统的闪电成因有机物质 (10^9 kg)、陨石撞击成因有机物质 (10^{10} kg) 和星际尘埃颗粒成因有机物质 (10^7 kg) 等产量基本相当的水平 (图 5d) (Chyba and Sagan, 1992)。显然, 在广泛发育陆地热泉的早期地球表面, 自然硫光催化还原二氧化碳合成生命起源物质的数量是很可观的 (Li Yanzhang et al., 2020)。

由于自然硫多形成于火山活动产物硫化氢与二氧化硫的系列反应过程, 在火山活动更为剧烈的地球早期 (Kasting et al., 1989; Kumar and Francisco, 2017), 陆地热泉中自然硫的含量应远高于现代陆地热泉系统。我们首次报道并从半导体能带和自由基光化学理论阐释了陆地热泉系统中丰富的自然硫矿物促进无机碳向有机碳的高效转化。地表自然硫转化太阳能产生的光电子能量, 是目前所发现的最

高的矿物光电子能量, 不仅能直接还原 CO_2 分子, 还可能催化其他生命基础物质的合成。与海底热泉中 H_2 主导下的高温高压水热反应相比 (Martin et al., 2008; Ménez, 2020), 陆地自然硫光催化反应为原始地球表面热泉中有机小分子的产生提供了一种高效温和的途径, 体现了地表天然矿物对太阳能的转化作用及其对生命起源与进化的促进作用。自然硫矿物也因此成为继粘土矿物、金属单质、金属氧化物和金属硫化物矿物之外、可实现生命起源物质合成的新一类天然非金属矿物催化剂, 为解答生命起源的世纪难题开拓了新的研究思路, 也为寻找或探测地外行星生命物质和生命信号提供了新线索。

2.2 早期地表硫化物矿物光电子能量还原

二氧化碳合成有机物

需要指出的是, 除了自然硫单质矿物, 硫化物矿

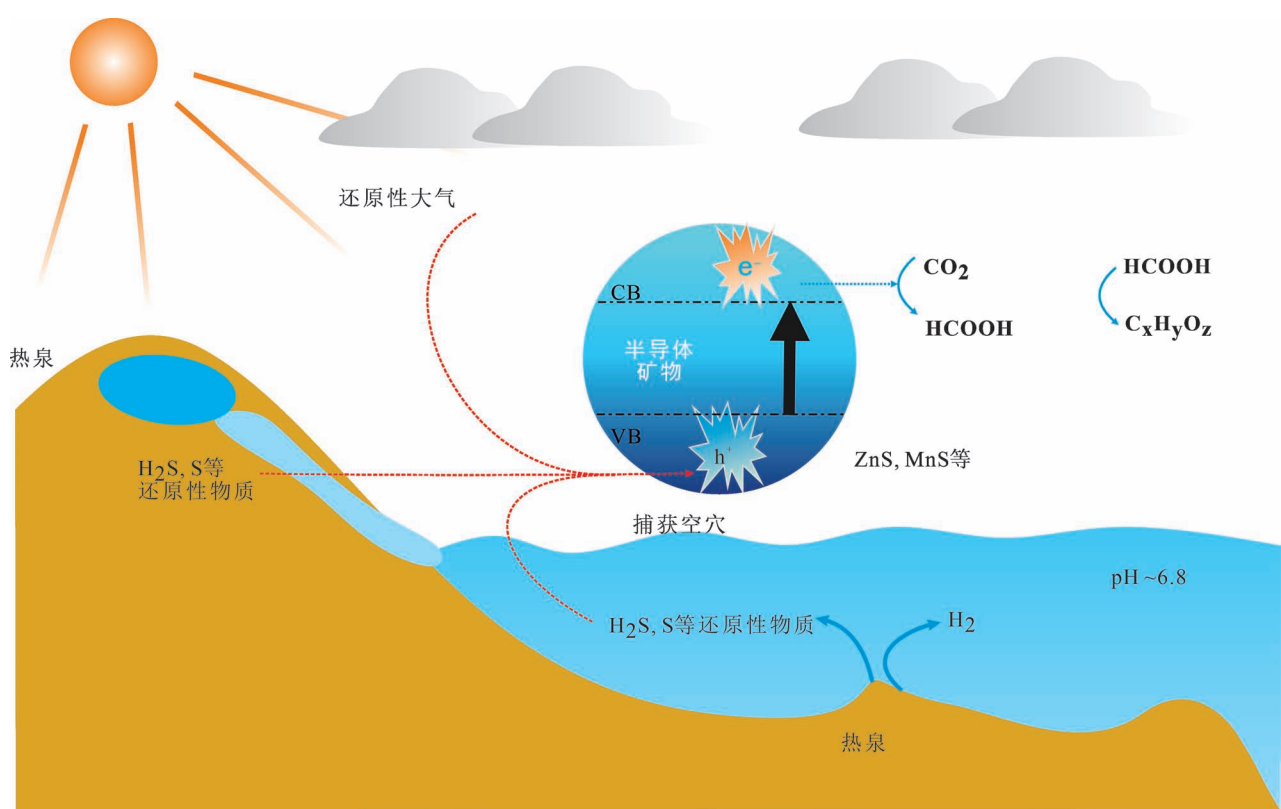


图 6 早期地球地表环境与矿物光电子转化二氧化碳为有机物示意图
Fig. 6 Schematic diagram of early Earth surface environment and mineral photoelectron conversion of carbon dioxide organic matter

物光电子的还原电位也较负,可以催化一般情况下难以发生的化学反应(如还原 CO_2 的决速步骤——形成 $\text{CO}_2^{\cdot -}$ 的还原电势为 $-1.90\text{ V}_{\text{vs. NHE}}$)。研究表明,早期地球大气成分主要为还原性的 H_2 、 NH_3 、 CH_4 和 CO 等,地表处于还原性与弱酸性介质条件,能够提供 H^+ 的来源。在海底或者地表热泉附近,广泛存在着还原性无机物。这些气体和固体还原性物质,都可以作为半导体矿物光空穴的捕获剂,极为有利于分离出具有较高能量的半导体矿物光电子(图 6),从而分离出还原性的光电子。矿物光电子可传递给电势比它更正的电子受体而发生还原反应,如 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2$, $\text{CO}_2 \longrightarrow \text{HCOOH}$, $\text{N}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$ 等。事实上,早期地球热泉分布广泛的闪锌矿、硫锰矿等天然硫化物半导体矿物常见于热泉周围冷却形成的透光层中(Mulki et al., 2012)。实验研究表明闪锌矿日光催化作用能够合成多种生命起源所必需的有机物质(表 1)(Zhang Xiang et al., 2007)。天然金属硫化物半导体矿物硫锰矿光催化反应,可促进二氧化碳向有机物的转化,也可能为早期生命起源提供物质基础(Urey, 1962)。持续产生的矿物

表 1 二氧化碳和含硫化合物转化过程中半反应及电极电势(据 Zhang Xiang et al., 2007)
Table 1 The half reaction potential of carbon dioxide and sulfur components(from Zhang Xiang et al., 2007)

化学半反应式	电极电势 $E_{1/2}^0$ (V vs. NHE)
$\text{ZnS} + \text{e}^- = \text{ZnS}^{\cdot -}$	-1.04
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = (\text{COO}^-)_2$	-0.63
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^-$	-0.31
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.10
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	-0.071
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-0.053
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.00
$\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.017
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.075
$2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- + 10\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.29
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.30
$\text{SO}_4^{2-} + 6\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{S}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.36
$\text{H}^+_{\text{VB}(\text{ZnS})} + \text{e}^- = \text{H}^+_{\text{ZnS}}$	2.56

光电子不断还原二氧化碳为有机物,为早起地球生命起源过程中生命体基本有机物质的产生与积累提

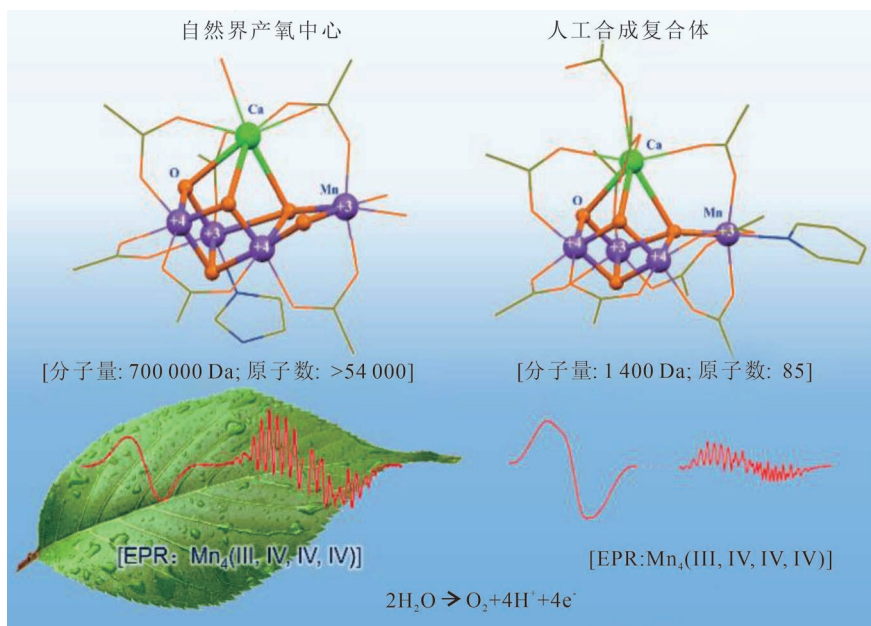


图 7 自然光合作用和人工光合作用中 Mn_4CaO_5 的结构和性能比较

(Zhang Chunxi et al., 2015)

Fig. 7 Structural and functional comparison for the Mn_4CaO_5 in natural v. s. artificial photosynthesis systems (from Zhang Chunxi et al., 2015)

供了可能的途径(Lu Anhuai et al., 2013, 2014; 鲁安怀等, 2014b)。

在小分子有机物大量积累之后,生物复杂大分子的形成至关重要。Miller 和 Urey (1953, 1959) 最著名的生命起源实验显示,当高度还原性的甲烷、氨、氢气及水蒸气混合气体在模拟闪电的电火花作用下,能形成简单的有机单体如氨基酸,获得了地球上生命所必需的几种蛋白质前驱体,证明生命出现所必需的复杂有机分子可以使用更简单的无机化合物合成。Parker (2011) 利用目前更先进的分析设备和技术,对 Miller 和 Urey 实验产生的含有原始提取物的保存瓶进行了重新分析,发现了更多的有机物质,其中比较重要的发现是 23 种氨基酸,远远超过原来发现的 5 种。氨基酸是最初形成的分子,是所有生物体中使用的蛋白质化学成分,也是构成生命的基本要素,当氨基酸结合在一起时就能形成更复杂的有机聚合物。生命功能主要建立在四个关键的化学物质家族上:氨基酸(蛋白质代谢)、核酸(DNA 和 RNA)、脂类(细胞膜)和碳水化合物(糖类、纤维素)。当然,矿物也能催化有机分子的合成与聚合。例如,磁铁矿与粘土矿物表面能吸附有机小分子,将其催化聚合形成有机大分子(Ferris, 2005; Lambert, 2008; Cleaves et al., 2012)。

无疑,早期地球丰富的高性能硫化物半导体矿物,可将太阳光子转化为光电子(Lu Anhuai et al., 2012; 2019),为有机物的合成与聚合反应提供光电能与化学能(Maurel and Leclerc, 2016; Sakimoto et al., 2016),可能驱动了前生命起源过程。此外,在早期地球生命演化过程中,对于原始细胞具有很大损伤性的太阳光中紫外光,可通过天然半导体矿物这一光催化作用而被有效吸收,从而避免对原始细胞的损害(Mulkidjanian et al., 2012)。正是由于矿物光电子能量较高,在非生物途径合成小分子有机物方面具有优势,能提供持续的能量来源。矿物对有机分子的合成、聚合以及对早期生命形式的保护发挥着决定性作用,是生命起源和早期演化的关键条件(Lu Anhuai et al., 2013,

2014; 鲁安怀等, 2014b)。因此,在地球早期生命起源过程中,矿物能够起到提供能量、合成生物分子以及保护细胞的多重作用。

3 早期地表“矿物膜”促进生物光合作用起源与进化

自然界中生物光合作用即利用太阳能将水和 CO_2 转换为氧气和碳水化合物的过程,是地球上最重要的能量和物质转化作用。发生光合作用的植物叶绿体中光反应部位为类囊体,具有层状结构,呈薄膜状。类囊体中发生着与半导体矿物类似的光子能量吸收与电子激发的过程,形成光电子和光空穴,光电子进入生物体内电子传递链系统完成生物体对光能的吸收与利用。在类囊体膜的内侧光系统 II (PSII) 中发生的光驱动的水裂解反应是整个光合作用的源头,不断地从水中提取电子和质子,产生的氧气被释放到大气中。类囊体中 PSII 具有特征的结构(图 7),水裂解催化中心(OEC)的核心骨架含有 4 个 Mn 离子和 1 个 Ca 离子,它们通过 5 个 $\mu\text{-O}$ 连接成不对称的 Mn_4CaO_5 的锰簇化合物(Suga et al., 2015)。也能成功合成出结构和理化性能均与生物 OEC 类似的人工 Mn_4CaO_5 锰簇化合物(Zhang

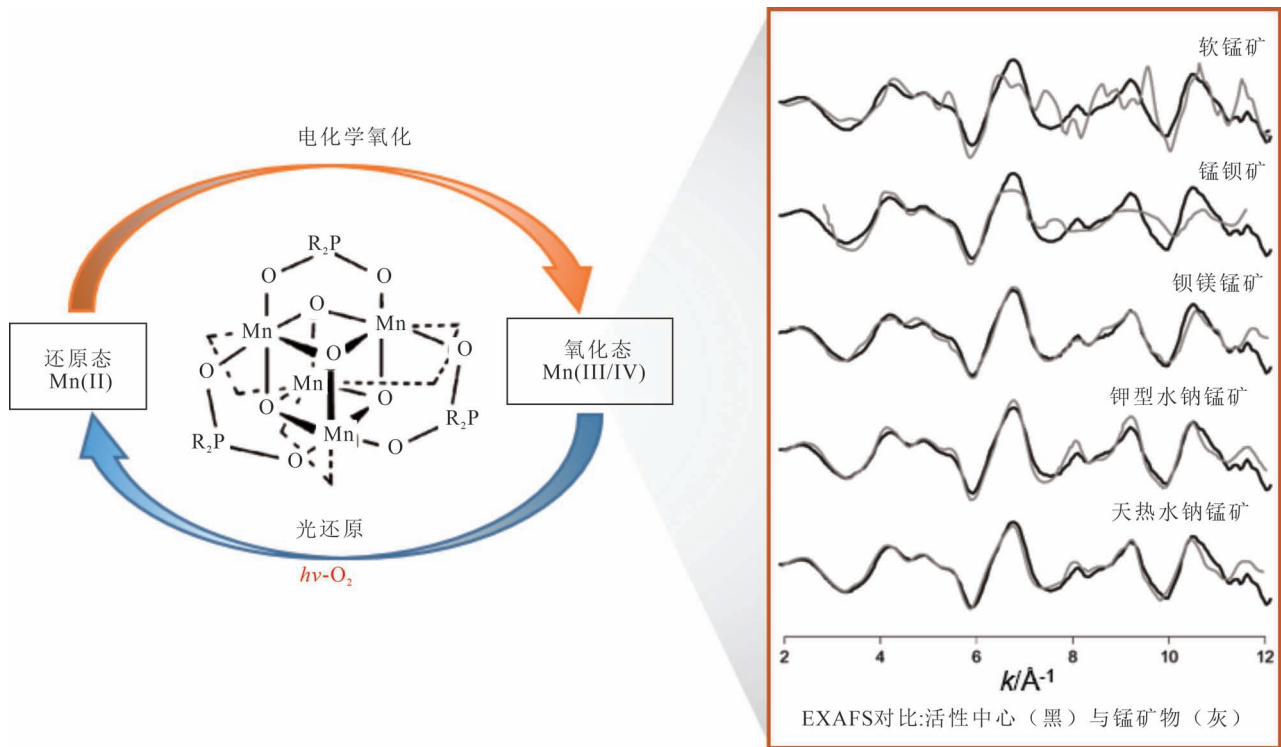


图 8 锰簇 $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ 光催化产氧过程中形成水钠锰矿物相(Hocking et al. , 2011)

Fig. 8 Birnessite phases produced in the $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ catalytic oxygen-evolving process(Hocking et al. , 2011)
(a) 锰簇 $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ 光催化产氧过程;(b) 光催化作用产物 EXAFS 图谱鉴定比较
(a) The photocatalytic oxygen-evolving process of $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ cluster; (b) The comparison of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of Mn-bearing cluster and different Mn oxides.

Chunxi et al. , 2015)。

水钠锰矿与叶绿体中水裂解催化中心锰簇 Mn_4CaO_5 化合物在成分和结构上具有一定的相似性。与生物光合作用 PSII 产氧中心锰元素的光反应变化过程类似,水钠锰矿在光催化裂解水反应中锰也在几种化合态之间循环,其中结构中 Mn(Ⅲ,Ⅳ)离子与水的氧化极为相关(Wiechen et al. , 2012; Gorlin et al. , 2013; Frey et al. , 2014)。水钠锰矿中 Mn(Ⅲ)氧化为 Mn(Ⅳ)时,矿物结构中桥氧形成 O_2^{2-} ,进一步随着 Mn(Ⅳ)还原为 Mn(Ⅲ)时, O_2^{2-} 同时被氧化为 O_2 而产氧(Yang Jingxiu et al. , 2015)。类锰簇 $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ 也具有光电催化产氧作用,对其光催化反应中间产物中 Mn 元素的吸收谱与锰氧化物矿物进行了比较(Hocking et al. , 2011)(图 8)。产氧过程伴随 $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ 簇化合物的氧化还原循环作用,不断产生氧气和电子能量,完成光合作用。无论是现代植物光合作用,还是早期地球蓝藻和蓝细菌光合作用,光催化裂解水产氧中心均发育 Mn_4CaO_5 簇化合物,与 $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ 簇锰氧化物

类似,裂解水产氧过程受控于 Mn 的氧化还原反应与水钠锰矿结构转化作用,体现了水钠锰矿日光催化优良性能。

生物类囊体中光系统 PSII 水裂解催化中心是人类所知唯一能够利用太阳能高效、安全将水裂解,释放出氧气,并获得电子和质子的生物催化剂。但在地球早期生命起源时代,生命形式处在原始细胞状态,不可能发育精巧而复杂的光合作用系统。经历了 30 多亿年的漫长进化过程,才使生物光合作用系统完善并复杂化。目前认为蓝细菌是地球上最早出现的光合作用微生物,能进行产氧光合作用的蓝细菌其重要性远远高过其他光合生物,因为它们对地球早期大气环境改造贡献巨大。已有研究提出植物光系统 PSII 产氧催化中心是 2.5~3.5 Ga 前由蓝细菌进化而来,而最早的蓝细菌光合作用系统的起源,与地球早期锰氧化物沉积作用存在相关性(Sauer and Yachandra, 2002)。

Mn 氧化循环早于地球大氧化事件,也早于蓝细菌出现的阶段。因此探讨早期海洋中 Mn^{2+} 离子如

何形成 Mn 簇化合物,可能为揭示蓝细菌光合作用系统的起源打开了一条通道。Dismukes 等通过热力学分析提出蓝细菌光合系统起源于太古宙海洋中 Mn^{2+} 与 CO_2 作用假说(Dismukes et al., 2001)。认为太古宙大气中大量的 CO_2 可溶解在海洋中易于形成 HCO_3^- 物质。在太古宙海洋化学环境中, Mn^{2+} 与 HCO_3^- 能够形成复碳酸盐 $[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_4]_n$ 簇化合物,进一步在非产氧光合细菌如绿色非硫细菌协同作用下,经光催化作用演化为蓝细菌水氧化中心 PSII 化合物 $\text{CaMn}_4\text{O}_x(\text{HCO})_y$ (Dismukes et al., 2001)。水分解产氧过程中 Mn 元素价态变化,还体现在 $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ 簇化合物光催化产氧过程中类水钠锰矿结构体中间产物的出现与作用(Hocking et al., 2011)。Johnson 等提出 Mn^{2+} 作为水氧化反应中间体,向光反应系统提供电子,使其达到水氧化反应锰簇 $\text{Mn}(\text{III})_3\text{Mn}(\text{IV})$ 基态 S_0 (Johnson et al., 2013)。为蓝细菌光合作用系统 PSII 的 Mn 单电子氧化反应假说提供了有力的支持。其中锰簇 $\text{Mn}(\text{III})_3\text{Mn}(\text{IV})$ 为 Mn_4CaO_5 化合物一部分,与水钠锰矿成分和结构具有一定的相似性。我们近期模拟海水体系光催化实验证实,海洋中分布广泛的铁氧化物如赤铁矿和针铁矿,包括锐钛矿特别是金红石在日光光照条件下,可显著氧化水体中游离态 Mn^{2+} 离子,形成含 $\text{Mn}(\text{III/IV})$ 氧化物矿物,也可产生类水钠锰矿物相(Jung Haesung et al., 2021)。

显然,作为天然矿物水钠锰矿在最早的产氧光合生物蓝细菌出现之前就已形成于地球环境中。水钠锰矿层状晶体结构特征,与植物叶绿体的类囊体片状垛叠结构构型具有异曲同工之妙。含 $\text{Mn}(\text{III/IV})$ 的水钠锰矿对水的催化分解过程中 Mn 元素价态循环变化特征,与植物光合作用 PSII 中 Mn_4CaO_5 锰元素具有相似的价态循环变化过程。以水钠锰矿为代表的天然半导体矿物对太阳光能的转化与利用方式可能是自然界中复杂光合作用系统的雏形。水钠锰矿转化太阳能效应与蓝细菌光合作用系统之间可能存在着进化作用机制。在太阳光辐射下,太古宙海洋中“ Mn^{2+} 离子 $\longrightarrow$ $\text{Mn}(\text{III/IV})$ 氧化物 $\longrightarrow$ Mn_4CaO_5 簇化合物 $\longrightarrow$ 蓝细菌光合作用系统”的演化过程(鲁安怀等,2020),仍有待今后深入开展多学科探讨。

4 结论

早期地球上分布广泛的硫化物半导体矿物可将太阳光子转化为光电子,提供持续的能量来源。也

正是由于矿物光电子能量较高,在非生物途径合成小分子有机物方面具有优势。如半导体矿物自然硫转化太阳能产生的光电子能量,是目前所发现的最高的矿物光电子能量,不仅能直接还原 CO_2 为甲酸等有机物,还可能催化其他生命基础物质的合成。以陆地自然硫为代表的光催化反应为原始地球表面有机小分子的产生提供了一种高效温和的途径,体现了地表天然矿物对太阳能的转化作用及其对地球早期生命起源与进化的促进作用。这也解决了长期以来困扰着学术界的地球早期生命起源所需基本物质合成的能量来源问题。

在全球陆地系统中,暴露在阳光下的岩石/土壤表面普遍被一层“矿物膜”所覆盖。地表“矿物膜”中锰氧化物主要为层状结构的水钠锰矿,具有较好的日光响应性能。光照下“矿物膜”产生原位、灵敏、长效的光电流,显示出优异的光电效应,不断产生矿物光电子能量,一直伴随着地球生命的起源与进化过程。生物光合作用中心 Mn_4CaO_5 在裂解水产氧过程中产生成分和结构类似水钠锰矿的结构中间体,早期地表“矿物膜”中水钠锰矿可能促进锰簇 Mn_4CaO_5 乃至生物光合作用起源与进化。探讨太阳光辐射下“ Mn^{2+} 离子 $\longrightarrow$ $\text{Mn}(\text{III/IV})$ 氧化物 $\longrightarrow$ Mn_4CaO_5 簇化合物 $\longrightarrow$ 蓝细菌光合作用系统”的演化机制,蕴含着科学发现与突破的机遇。

从矿物学科发展的角度来看,开展矿物光电子能量研究,是从传统的矿物晶体光学和光性矿物学研究,拓展到矿物光电子学研究。也是从光的波动性—矿物几何光学和光谱学,拓展到光的粒子性—矿物量子光学和光电效应研究,开启了现代矿物学与现代物理学再结合研究新阶段。

参 考 文 献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 鲁安怀. 2003. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用. 岩石矿物学杂志, 22(4): 323~331.
- 鲁安怀, 李艳, 王鑫, 丁玆瑞, 郝瑞霞, 王长秋. 2013. 半导体矿物介导非光合微生物利用光电子新途径. 微生物学通报, 40(1): 190~202.
- 鲁安怀, 李艳, 王鑫, 丁玆瑞, 刘熠, 王长秋. 2014a. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用. 地质前缘, 21(3): 256~264.
- 鲁安怀, 王鑫, 李艳, 丁玆瑞, 王长秋, 曾翠平, 郝瑞霞, 杨晓雪. 2014b. 矿物光电子与地球早期生命起源及演化初探. 中国科学: 地球科学, 44(6): 1117~1123.
- 鲁安怀, 李艳, 丁玆瑞, 王长秋. 2018. 矿物光电子能量及矿物与微

- 生物协同作用. 矿物岩石地球化学通报, 37(1): 1~15
- 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 等. 2019. 地表“矿物膜”: 地球“新圈层”. 岩石学报, 35(1): 119~128.
- 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 王长秋, 许晓明, 刘菲菲, 刘雨薇, 朱莹, 黎晏彰. 2020. 天然矿物光电效应: 矿物非经典光合作用. 地学前缘, 27(5): 179~194.
- Bernal J D. 1967. The Origin of Life. Cleveland: The World Publishing Company.
- Cairns-Smith A G. 1982. Genetic Takeover and the Mineral Origins of Life, Cambridge University Press.
- Chyba C, Sagan C. 1992. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*, 355(6356): 125~132.
- Cleaves H J, Michalkova Scott A, Hill F C, Leszczynski J, Sahai N, Hazen R. 2012. Mineral-organic interfacial processes: potential roles in the origins of life. *Chemical Society Reviews*, 41: 5502~5525.
- Damer B, Deamer D. 2020. The hot spring hypothesis for an origin of life. *Astrobiology*, 20(4): 429~452.
- Digregorio B E. 2001. Rock varnish as a habitat for extant life on Mars. Hoover R B, Levin G V, Rozanov A Y, Wickramasinghe N C. Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology IV: 120~130.
- Dismukes G C, Klimov V V, Baranov S V, Kozlov Y N, DasGupta J, Tyryshkin A. 2001. The origin of atmospheric oxygen on Earth; the innovation of oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(5): 2170~2175.
- Goldsmith Y, Stein M, Enzel Y. 2014. From dust to varnish: Geochemical constraints on rock varnish formation in the Negev Desert, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 97~111.
- Gorlin Y, Lassalle-Kaiser B, Benck J D, Gul S, Webb S M, Yachandra V K, Jaramillo T F. 2013. In situ X-ray absorption spectroscopy investigation of a bifunctional manganese oxide catalyst with high activity for electrochemical water oxidation and oxygen reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(23): 8525~8534.
- Ferris J P. 2005. Mineral catalysis and prebiotic synthesis: Montmorillonite-catalyzed formation of RNA. *Elements*, 1: 145~149.
- Frey C E, Wiechen M, Kurz P. 2014. Water-oxidation catalysis by synthetic manganese oxides - systematic variations of the calcium birnessite theme. *Dalton Transactions*, 43(11): 4370~4379.
- Haldane J B S. 1929. The origin of life. *Rationalist Ann*, 148: 3~10
- Hanczyc M M, Fujikawa S M, Szostak J W. 2003. Experimental models of primitive cellular compartments: Encapsulation, growth, and division. *Science*, 302: 618~622.
- Hocking R K, Brimblecombe R, Chang L Y, Singh A, Cheah M H, Glover C, Spiccia L. 2011. Water-oxidation catalysis by manganese in a geochemical-like cycle. *Nature Chemistry*, 3(6): 461~466.
- Johnson J E, Webb S M, Thomas K, Ono S, Kirschvink J L, Fischer W W. 2013. Manganese-oxidizing photosynthesis before the rise of cyanobacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(28): 11238~11243.
- Jung Haesung, Xu Xiaoming, Wan Biao, Wang Qian, Borkiewicz O J, Li Yan, Chen Hailong, Lu Anhuai, Tang Yuanzhi. 2021. Photocatalytic oxidation of dissolved Mn(II) on natural iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312: 343~356.
- Kasting J F, Zahnle K J, Pinto J P, Young A T. 1989. Sulfur, ultraviolet radiation, and the early evolution of life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 19(2): 95~108.
- Kumar M, Francisco J S. 2017. Elemental sulfur aerosol-forming mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(5): 864~869.
- Lambert J F. 2008. Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38: 211~242.
- Lanza N L, Clegg S M, Wiens R C, McInroy R E, Newsom H E, Deans M D. 2012. Examining natural rock varnish and weathering rinds with laser-induced breakdown spectroscopy for application to ChemCam on Mars. *Applied Optics*, 51(7): B74~B82.
- Lanza N L, Wiens R C, Arvidson R E, Clark B C, Fischer W W, Gellert R, Zorzano M P. 2016. Oxidation of manganese in an ancient aquifer, Kimberley formation, Gale crater, Mars. *Geophysical Research Letters*, 43(14): 7398~7407.
- Li Yanzhang, Liu Yi, Wu Yifu, Wu Junqi, Wang Bin, Ye Huan, Jia Haoning, Wang Xiao, Li Linghui, Zhu Meixiang, Ding Hongrui, Lai Yong, Wang Changqiu, Dick J, Lu Anhuai. 2020. Photoreduction of inorganic carbon (+IV) by elemental sulfur: Implications for prebiotic synthesis in terrestrial hot springs. *Science Advances*, 6(47): eabc3687.
- Liu Ziwei, Wu Longfei, Kufner C L, Sasselov D D, Fischer W W, Sutherland J D. 2021. Prebiotic photoredox synthesis from carbon dioxide and sulfite. *Nature Chemistry*, 13(11): 1126~1132.
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis of natural self-purification of inorganic minerals. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 323~331.
- Lu Anhuai, Li Yan, Wang Xin, Ding Hongrui, Hao Ruixia, Wang Changqiu. 2013. The utilization of solar energy by non-phototrophic microorganisms through semiconducting minerals. *Microbiology China*, 40(1): 190~202.
- Lu Anhuai, Li Yan, Wang Xin, Ding Hongrui, Liu Yi, Wang Changqiu. 2014a. The photoelectron generation from semiconducting minerals and its effects in critical zone. *Earth Science Frontiers*, 21(3): 256~264.
- Lu Anhuai, Wang Xin, Li Yan, Ding Hongrui, Wang Changqiu, Zeng Cuiping, Hao Ruixia, Yang Xiaoxue. 2014b. Mineral photoelectrons and their implications for the origin and early evolution of life on Earth. *Science China: Earth Sciences*, 44(6): 1117~1123.
- Lu Anhuai, Li Yan, Ding Hongrui, Wang Changqiu. 2018. Mineralogical photoelectrons and minerals and microorganisms synergistic interactions. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(1): 1~15
- Lu Anhuai, Li Yan, Ding Hongrui, Wang Changqiu. 2019. “Mineral membrane” of the surface: “New sphere” of the Earth. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 119~128.
- Lu Anhuai, Li Yan, Ding Hongrui, Wang Changqiu, Xu Xiaoming, Liu Feifei, Liu Yuwei, Zhu Ying, Li Yanzhang. 2020. Natural mineral photoelectric effect: mineral non-classical photosynthesis. *Earth Science Frontiers*, 27(5): 179~194.
- Lu Anhuai, Li Yan, Jin Song, Wang Xin, Wu Xiaolei, Zeng Cuiping, Li Yan, Ding Hongrui, Hao Ruixia, Lü Ming, Wang Changqiu, Tang Yueqin, Dong Hailiang. 2012. Growth of non-phototrophic microorganisms through mineral catalysis. *Nature Communications*, 3: 768~775.
- Lu Anhuai, Li Yan, Wang Xin, Ding Hongrui, Zeng Cuiping, Yang Xiaoxue, Santosh M. 2013. Photoelectrons from minerals and microbial world: A perspective on life evolution in the early Earth.

- Precambrian Research, 231: 401~408.
- Lu Anhuai, Wang Xin, Li Yan, Ding Hongrui, Zeng Cuiping, Hao Ruixia, Yang Xiaoxue. 2014. Mineral photoelectrons and their implications for the origin and early evolution of life on Earth. *Science China: Earth Sciences*, 57(5): 897~902.
- Lu Anhuai, Li Yan, Ding Hongrui, Xu Xiaoming, Li Yanzhang, Ren Guiping, Liang Jing, Liu Yuwei, Hong Hao, Chen Ning, Chu Shengqi, Liu Feifei, Li Yan, Wang Haoran, Ding Cong, Wang Changqiu, Lai Yong, Liu Juan, Dick J, Liu Kaihui, Hochella M F. 2019. Photoelectric conversion on Earth's surface via widespread Fe- and Mn-mineral coatings. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(20): 9741~9746.
- Lucht K P, Mendoza-Cortes J L. 2015. Birnessite: a layered manganese oxide to capture sunlight for water-splitting catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(40): 22838~22846.
- Martin W F. 2011. Early evolution without a tree of life. *Biology Direct*, 6(1): 1~25.
- Martin W, Baross J, Kelley D, Russell M J. 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology*, 6(11): 805~814.
- Maurel M C, Leclerc F. 2016. From foundation stones to life: concepts and results. *Elements*, 12(6): 407~412.
- Ménez B. 2020. Abiotic Hydrogen and Methane: Fuels for Life. *Elements*, 16(1): 39~46.
- Miller S L. 1953. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, 117(3046): 528~529.
- Miller S L, Urey H C. 1959. Organic compound synthesis on the primitive Earth: Several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied. *Science*, 130(3370): 245~251.
- Mulkidjanian A Y, Bychkov A Y, Dibrova D V, Galperin M Y, Koonin E V. 2012. Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109: 821~830.
- Oparin A I. 1967. *Proiskhozhedenie zhizni*. Moscow: Mosckovskii Rabochii; 1924 (reprinted and translated in Bernal J D, the origin of life. London: Weidenfeld and Nicolson.
- Parker E T, Cleaves H J, Dworkin J P, Glavin D P, Callahan M, Aubrey A, Bada J L. 2011. Primordial synthesis of amines and amino acids in a 1958 Miller H₂S-rich spark discharge experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(14): 5526~5531.
- Perry R S, Kolb V M. 2004. From Darwin to Mars; desert varnish as a model for preservation of complex (bio) chemical systems. *Spie International Symposium on Optical Science & Technology*, 5163: 136~144.
- Pinaud B A, Chen Z, Abram D N, Jaramillo T F. 2011. Thin films of sodium birnessite-type MnO₂: optical properties, electronic band structure, and solar photoelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(23): 11830~11838.
- Ruales-Lonfat C, Barona J F, Sienkiewicz A, Bensimon M, Vélez-Colmenares J, Benitez N, Pulgarin C. 2015. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: a comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166: 497~508.
- Russell M J, Hall A J. 1997. The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *Journal of the Geological Society*, 154(3): 377~402.
- Sakimoto K K, Wong A B, Yang P. 2016. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production. *Science*, 351: 74~77.
- Sauer K, Yachandra V K. 2002. A possible evolutionary origin for the Mn4 cluster of the photosynthetic water oxidation complex from natural MnO₂ precipitates in the early ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(13): 8631~8636.
- Scappini F, Casadei F, Zamboni R, Franchi M, Gallori E, Monti S. 2004. Protective effect of clay minerals on adsorbed nucleic acid against UV radiation: Possible role in the origin of life. *International Journal of Astrobiology*, 3: 17~19.
- Sleep N H, Meibom A, Fridriksson T, Coleman R G, Bird D K. 2004. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(35): 12818~12823.
- Sleep N H. 2018. Geological and geochemical constraints on the origin and evolution of life. *Astrobiology*, 18(9): 1199~1219.
- Suga M, Akita F, Hirata K, Ueno G, Murakami H, Nakajima Y, Shen J R. 2015. Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses. *Nature*, 517(7532): 99~103.
- Thiagarajan N, Lee C T A. 2004. Trace-element evidence for the origin of desert varnish by direct aqueous atmospheric deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(1~2): 131~141.
- concentrated prebiotic cyanide and the origin of life. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 260: 124~132.
- Urey H C. 1962. Life-Forms in meteorites: Origin of life-like forms in carbonaceous chondrites introduction. *Nature*, 193: 1119~1123.
- VanBommel S J, Gellert R, Berger J A, McCraig M A, O'Connell-Cooper C D, Thompson L M, Ollila A M. 2022. Constraining the chemical depth profile of a manganese-rich surface layer in Gale crater, Mars. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 191: 106410.
- Wächtershäuser G. 1988. Pyrite formation, the first energy source for life: a hypothesis. *Systematic and Applied Microbiology*, 10(3): 207~210.
- Wiechen M, Zaharieva I, Dau H, Kurz P. 2012. Layered manganese oxides for water-oxidation: alkaline earth cations influence catalytic activity in a photosystem II-like fashion. *Chemical Science*, 3(7): 2330~2339.
- Yang Jingxiu, An Hongyu, Zhou Xin, Li Can. 2015. Water oxidation mechanism on alkaline - earth - cation containing birnessite-like manganese oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(32): 18487~18494.
- Zhang Chunxi, Chen Changhui, Dong Hongxing, Shen Jianren, Dau H, Zhao Jingquan. 2015. A synthetic Mn₄Ca-cluster mimicking the oxygen-evolving center of photosynthesis. *Science*, 348(6235): 690~693.
- Zhang X V, Ellery S P, Friend C M, Holland H D, Michel F M, Schoonen M A, Martin S T. 2007. Photodriven reduction and oxidation reactions on colloidal semiconductor particles: Implications for prebiotic synthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185(2~3): 301~311.

The role of mineral photoelectron energy in the origin and evolution of early life on the Earth

LU Anhuai, LI Yan, LI Yanzhang, DING Hongrui, WANG Changqiu

*Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences,
Peking University, Beijing, 100871*

Objectives: The first step in the origin of early life on the Earth was the synthesis of simple organic compounds, but the energy source required for the synthesis of organic compounds has long plagued the academic community. By introducing the photoelectric effect of semiconductor minerals widely existing on the Earth's surface, this paper focuses on the micro mechanism of the reduction of carbon dioxide to organic compounds by mineral photoelectron energy, and puts forward that the semiconductor minerals on the early Earth provide a new direct energy source for the synthesis of basic organic substances of the pre-life origin, so as to explain the important role of mineral photoelectron energy in the origin and evolution of early life on the Earth.

Results & Conclusions: The abundant sulfide semiconductor minerals on the early Earth can convert solar photons into photoelectrons and can provide a sustainable energy source. It is precisely because of the high photoelectron energy of minerals that they have advantages in the non biological synthesis of small molecular organics. The photoelectron energy generated by the conversion of natural sulfur of semiconductor minerals into solar energy is the highest photoelectron energy of minerals found so far. It can not only directly reduce CO₂ molecules to formic acid, but also catalyze the synthesis of other basic life substances. In the global terrestrial system, the rock / soil surface exposed to sunlight is generally covered by a layer of "mineral membrane" made of Fe- and Mn (oxyhydr)oxide. Under light, the "mineral membrane" of birnessite produces in-situ, sensitive and long-term photocurrent, showing excellent photoelectric effect. The biological photosynthesis center Mn₄CaO₅ produces structural intermediates with composition and structure similar to birnessite in the process of cracked aquatic oxygen. Birnessite in the "mineral membrane" of the early Earth may have promoted the origin and evolution of the cluster of Mn₄CaO₅ and even the biological photosynthesis. The semiconductor minerals from early Earth provided direct energy source for the synthesis of basic materials of the origin of life. Mineral photoelectron energy played an important role in the origin and evolution of early Earth life.

Keywords: mineral membrane; semiconductor minerals; photoelectron energy of minerals; synthesis of basic substances of the origin of life; origin of Mn₄CaO₅ and photosynthesis.

Acknowledgements: This study was financially supported by the Natural Science Foundation of China (No. 41820104003 & 42192502).

First and corresponding author: LU Anhuai, male, born in 1962, Ph. D. , professor, doctor tutor, mainly engaged in environmental mineralogy and mineral photoelectron energy; Email: ahlu@pku.edu.cn

Manuscript received on: 2022-06-09; Accepted on: 2022-09-10; Network published on: 2022-10-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 10. 021

Edited by: LIU Zhiqiang

