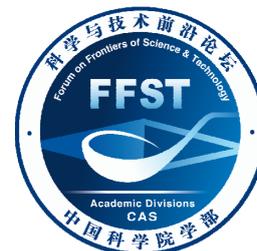


专题: 地球生物学前沿

进展

矿物光电子与地球早期生命起源及演化初探



鲁安怀^{①②*}, 王鑫^①, 李艳^①, 丁竑瑞^①, 王长秋^①, 曾翠平^①, 郝瑞霞^①, 杨晓雪^①

① 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

② 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙 410083

* E-mail: aflu@pku.edu.cn

收稿日期: 2013-08-08; 接受日期: 2013-11-01; 网络版发表日期: 2014-05-12

国家自然科学基金重点项目(批准号: 41230103)和国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2014CB846001)资助

摘要 能量是一切生命活动的核心问题, 生命体的能量来源与获取途径是地球早期生命起源与演化的关键科学问题. 现有研究表明, 生物体开始对太阳光能的大规模利用是早期地球生命演化的重要转折, 生命随后逐渐发展并繁荣起来. 然而, 在生命活动中广泛存在着生物化学反应的电子转移过程, 电子最初来源是否源自太阳光能以及如何源自太阳光能目前仍不清楚. 数十亿年以来, 太阳光理应一直激发着地球表面大量存在的半导体矿物产生光电子-空穴对, 在早期地球表面处于还原环境与弱酸性介质条件下, 半导体矿物产生的光生空穴极易被俘获, 分离出的矿物光电子可有效还原二氧化碳为有机物质, 提供生命起源所需物质. 光电子在电势差的驱动下形成光电子传递链, 可直接传递到原始细胞中以维持其新陈代谢过程. 天然半导体矿物在早期生命起源过程中还能起到对细胞免遭紫外线辐射的保护作用, 而这种保护作用是通过半导体矿物吸收紫外线来实现的. 正是持续产生的较高能量的光电子被早期生命细胞所利用, 天然半导体矿物光催化作用产生的光电子在早期生命起源过程中扮演着合成物质、保护细胞与提供能量的多种作用, 这一机制至今仍在地球表层系统中发挥着重要作用.

关键词

天然半导体矿物
光电子
微生物
能量来源
生命起源

地质学研究表明, 至少在 35 亿年前地球上便出现了最早的生命形式(Schidlowski, 1998; Nisbet, 1987; Nisbet 和 Fowler, 1996). 在格陵兰发现的一块 38 亿年前的岩石中, 含有较高的 ¹³C 含量暗示地球上最早的生命形式可能现于 38 亿年前(Schidlowski, 1988). 地球早期生命起源必需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).

太阳光是地球上一切生命活动能量的最终来源, 地球生命通过直接或者间接的方式依靠太阳光能生存繁衍. 传统认识认为, 微生物能量来源分为光能与化学能, 微生物因此可分为光能营养微生物与化能营养微生物. 光能营养微生物通过长期演化的精细光合反应中心获得太阳光能, 而化能营养微生物则

中文引用格式: 鲁安怀, 王鑫, 李艳, 等. 2014. 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: 1117-1123

英文引用格式: Lu A H, Wang X, Li Y, et al. 2014. Mineral photoelectrons and their implications for the origin and early evolution of life on Earth. Science China: Earth Sciences, 57: 897-902, doi: 10.1007/s11430-014-4820-9

通过氧化无机物或者有机物获得化学能。光合作用生物,如紫色细菌、蓝细菌、绿硫细菌和植物等,进化出不同类型的光合反应中心来捕获与转化太阳光能为化学能,合成有机物。而这些有机物也可以为其他非光合微生物所利用。一般认为,非光合微生物只能利用无机物、无机成因或者生物成因的有机物获得能量,不能直接利用太阳光能。

作为在自然界中与微生物长期共存的无机矿物,所产生的催化作用对地表圈层系统中元素地球化学循环及生命活动演化具有重要的影响(Schoonen 等, 1998)。在矿物的地质催化作用中,矿物光催化作用是其中的一个重要地质催化过程。我们的研究表明,在天然半导体矿物的介导作用下,光照可促进非光合微生物(化能自养微生物与化能异养微生物)的生长代谢(Lu 等, 2012),光照条件下生物量出现了显著的增长,光照下还能改变土壤微生物群落的构成。研究结果揭示了一种长期存在并且正在发生的微生物能量利用途径,即天然半导体矿物参与的非光合微生物利用太阳光能途径。

地表的天然半导体矿物在日光激发下不断地产生光电子-空穴对。在早期地球的还原性环境下,光生空穴极易被俘获,分离的光电子在化学势驱动下,通过自然中氧化还原对形成的电子载体或者一系列微生物胞外电子传递途径间接或直接为微生物生长代谢提供电子能量。同时,天然半导体矿物的光催化作用亦可能在地球早期生命起源与演化过程中保护了早期生命免受紫外线辐射(Mulkiđjanian 等, 2012)。正是由于天然半导体矿物光催化作用在保护早期生命细胞的同时又能为早期生命提供生存繁衍所必需的能量,天然半导体矿物光催化可能在地球早期生命起源与演化中起着重要的作用。

1 矿物光催化作用合成有机物质

生命起源依赖于地球上有机物质的形成,有机物是生命形成的基本条件。在生命起源之前,地球上必须积累有足够的有机物,为生命起源过程提供物质基础。目前对于地球早期有机物的来源假说主要分为:(1)地球自身产生有机物:包括陨星撞击地球释放能量促进有机物生成(Chyba 和 Sagan, 1992),紫外线辐射或者地球表面物质电荷分离形成的能量差等途径催化有机物生成(Stüeken 等, 2013);(2)来源

于球粒陨石携带的宇宙空间的有机物(Urey, 1962)。

早期地球缺少臭氧层对紫外线的吸收,有利于紫外线辐射催化大气中的甲烷、氨气和水反应生成有机物(Haldane, 1929),甚至合成生命遗传基本物质 DNA 与 RNA 构成组分核酸(Powner 等, 2009)。实际上紫外线的辐射作用并不能提供足够多的生命起源所需的有机物质。Lane 等(2010)指出,虽然紫外线能够合成多种生命必需的有机物质,然而由于紫外线具有较高能量,也能破坏已生成的有机物。因此紫外线的能量在合成有机物质的同时也分解有机物质。另一方面,即使陨石能够带来宇宙中有机物质,为生命起源提供所需有机物质,可生命的起源与繁衍却需要大量的有机物质补充。而在地球诞生之后到生命诞生之前的时间段内,陨石撞击地球的频率逐渐降低,地球环境越来越趋于稳定(Nisbet 和 Sleep, 2001),显然陨石带来的宇宙空间有机物质数量也无法为地球早期生命繁衍提供足够的物质基础。

最新的研究表明,洋底橄榄石在热液作用蛇纹石化过程可释放氢气和甲烷(Kelly 等, 2001; Sleep 等, 2004)。反应式如下: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2 - \text{C}_5$ 。在这些富含氢气的热液中除了甲烷外,还有其他小分子有机化合物如甲酸和乙酸等,这为生命在大洋海底的诞生提供了可能性(Lane 等, 2010)。

事实上,早期地球热泉分布广泛,闪锌矿等天然硫化物半导体矿物常见于热泉周围冷却形成的水池中(Mulkiđjanian 等, 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 等, 2007)。Guzman 等(2009)研究证实,

表 1 二氧化碳及含硫化合物转化过程中半反应的电极电势大小^{a)}

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

a) 据 Zhang 等(2007)

闪锌矿光催化作用能够生成地球早期生命所具有的固定二氧化碳功能的还原性三羧酸循环(reductive tricarboxylic acid cycle, r-TCA 循环)中的重要中间体: 丙酮酸盐和 α -酮戊二酸盐. 除此之外, 闪锌矿光催化作用产生的光电子还能够进一步参与还原性三羧酸循环过程(图 1). 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).

2 矿物光催化保护原始细胞并提供能量来源

天然金属硫化物与氧化物矿物普遍具有半导体特性(鲁安怀, 2001), 特别是对日光具有较好的响应(鲁安怀等, 2004; Ding 等, 2010). 当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, 同时在价带上由于负电性电子的跃出形成正电性的光生空穴. 光生空穴具有较强的氧化性. 闪锌矿的光生空穴电极电势可达 2.64 V(Schoonen 等, 1998)(vs. 标准氢电势), 金红石的光生空穴电极电势高达 3.15 V(Schoonen 等, 1998)(vs. 标准氢电势). 早期地球大气成分主要为还原性的 H_2 , NH_3 , CH_4 和 CO 等, 在海底或者地表热泉附近, 具有较强还原性的硫化物矿物分布也广泛. 这些气体和固体还原性物质, 都可以作为半导体矿物光生空穴的有效捕获剂, 进而分离出具有较高能量的半导体矿物光电子. 显然, 在早期地球生命起源与演化过程中, 对于原始细胞具有极大损伤性的日光中主要组成紫外光光子, 可通过天然半导体矿物这一光催化作用而被有效吸收, 转化为较强还原性的光电子与较强氧化性的光生空穴.

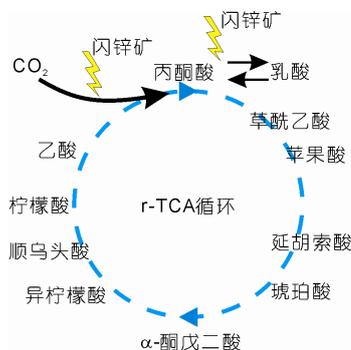


图 1 闪锌矿光催化作用与 r-TCA 循环的关系
据 Guzman 等(2009)绘制

如上所述, 还原性的半导体矿物光电子能够还原二氧化碳为有机物质, 为生命起源提供了物质基础. 而氧化性的半导体矿物光生空穴可被介质中还原性物质所捕获, 从而避免这些氧化性光生空穴对原始细胞的破坏作用(图 2). Mulkidjanian 等(2012)研究证实, 地表热泉中富含的天然金属硫化物矿物如闪锌矿和硫锰矿等, 就能够形成保护鞘, 保护了原始细胞受到阳光中紫外光光子的损害. 这一实验现象也验证了地球早期半导体矿物光催化作用可吸收紫外线, 保护了原始细胞免受紫外线的辐射(图 3).

Mulkidjanian 等(2012)虽然提出早期生命起源的热泉中存在着大量的硫化物矿物, 这些硫化物矿物的半导体特性(鲁安怀, 2003)能够吸收紫外线, 保护细胞免受紫外线损伤. 然而他并没有明确提出, 早期细胞是如何获得能量进行代谢活动.

事实上, 在地球早期生命起源的时代(约 38 亿年前), 生命形式处在原始细胞的状态, 不可能发育精巧而复杂的光合作用系统. 那么, 生命活动是如何利用太阳光能的呢? 我们的研究成果为解答这一问题提出了一个新思路. 前面已提到, 天然半导体矿物能够吸收紫外光光能, 保护早期原始生命细胞, 同时可

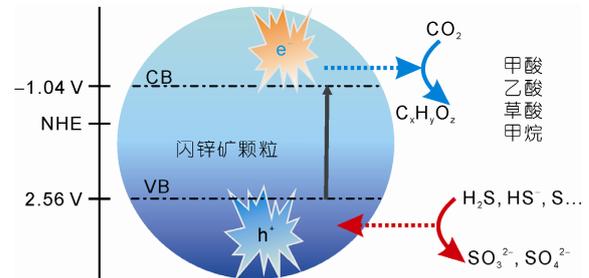


图 2 半导体矿物光催化作用机制

以闪锌矿为例, 坐标为电极电势, NHE 为标准氢电极, 据 Zhang 等(2007)

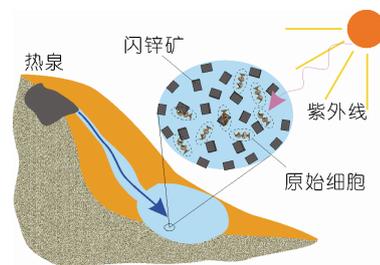


图 3 闪锌矿光催化作用吸收紫外线保护原始细胞示意图
据 Mulkidjanian 等(2012)绘制

以分离出光电子与光生空穴对. 具有强氧化性的光生空穴在地球早期还原环境中极易被捕获, 留下来的是具有较高能量的光电子. 例如, 闪锌矿导带光电子氧化还原电势为 -1.04 V (vs. NHE), 硫锰矿导带光电子氧化还原电势为 -1.19 V (vs. NHE)(数据根据 Xu 等(2000)计算). 无疑这些矿物光电子便可以作为早期生命原始细胞代谢活动所需的最初能量来源(图 4).

3 矿物光电子促进多细胞微生物活动

我们新近研究结果表明(Lu 等, 2012), 在天然半导体矿物存在的情况下, 非光合微生物可以间接利用太阳光能获得能量, 促进其自身生长代谢. 以金红石与闪锌矿为代表的金属氧化物与金属硫化物, 以及土壤中常见半导体矿物针铁矿, 在日光下的光催化作用均能促进非光合微生物嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 的生长. 在日光下, 天然金红石、天然闪锌矿与天然针铁矿的光催化作用能够还原 Fe^{3+} 离子为 Fe^{2+} 离子, 而 Fe^{2+} 离子恰好能为化能自养微生物 *A. ferrooxidans* 利用, 进而实现了太阳光能 \rightarrow 化学能 \rightarrow 生物能的转化. 在实验室模拟双室装置中, 微生物与半导体矿物在空间上是分离的, 两者之间靠电极与导线联系. 在这一装置中, 相比于各对照组(无半导体光催化对照组、无电子流动对照组), 天然金红石、天然闪锌矿与天然针铁矿的实验组均表明, 天然半导体矿物的光催化作用显著促进微生物细胞的生长(Lu 等, 2012). 同时, 考察各半导体矿物光催化实验组可以发现, 体系的光电子输入量与微生物细胞净增加量存在着显著的线性关系. 此进一步表明, 实质上是半导体矿物光电子影响非光合微生物的生长代谢作用(Lu 等, 2012).

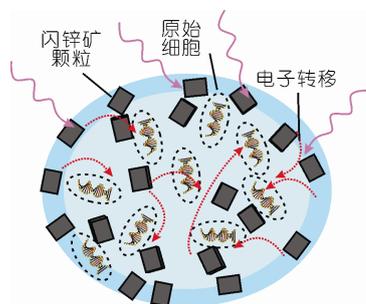


图 4 天然半导体矿物吸收紫外线并为原始细胞提供电子能量示意图

这一非光合微生物对太阳光能的利用受到光子能量(即光波长)与光子数量(即光照强度)两方面因素的影响. 例如, 天然金红石对可见光波段光子的吸收能力, 随着光波长的增加即光子能量的降低而降低. 在入射光子数量相同的情况下, 体系光电流密度与光电转化效率, 同样随着光波长的增加即光子能量的降低而减少, 亦即微生物可利用的光电子数量也随着光波长的增加而减少. 因此, 在到达稳定期时, 微生物细胞浓度随着光波长的增加而降低. 在相同波长实验条件下, 改变体系光照强度(即单位面积辐照光子数量), 微生物生长情况也随之发生改变. 其中, 当入射光强在 8 mW cm^{-2} 时, 体系的光电流密度与光电转化效率最高, 微生物可利用的光电子量最高, 微生物到达稳定期时的细胞浓度也最高.

在实验室模拟条件下, 天然半导体矿物光电子能够显著影响土壤微生物群落结构, 土壤中产碱杆菌属微生物 *Alcaligenes faecalis* 在有光电子的条件下得到了显著的富集. *A. faecalis* 在土壤微生物群落中的比例 5 天后达到了 70%, 体系电流也高达 $850\text{ }\mu\text{A}$. 而在无光电子对照组中, *A. faecalis* 比例维持在 10% 以下, 体系电流也趋于 $0\text{ }\mu\text{A}$. 进一步对单独分离的 *A. faecalis* 实验发现, 在半导体矿物光催化条件下, *A. faecalis* 细胞浓度较无光催化条件提升了三个数量级.

经典理论认为, 自然界中微生物获取能量的途径分为两种, 光能营养途径与化能营养途径. 光能营养微生物通过获得太阳光能维持生长代谢活动, 化能营养微生物由于胞内缺少光能营养微生物必须的光合反应系统不能利用太阳光能, 只能通过氧化有机物或无机物获得化学能维持生长代谢活动. 我们的新发现表明, 自然界中还存在着一种新的微生物能量利用途径——光电能营养途径, 即非光合微生物通过天然半导体矿物介导作用间接利用太阳光能(表 2).

众所周知, 地球上绝大部分生命活动需要的能量依赖于太阳光能, 然而化能营养微生物所利用的有机物这部分能量主要来自于光合作用固定的太阳光能, 其中经历了多步转化过程. 我们新提出的这一非光合微生物利用太阳光能的途径, 仅通过天然半导体矿物光催化作用一步转化, 即可将太阳光能转化微生物所利用的能量. 这一新途径与生物体内的光合反应中心作用机制类似(图 5), 在生物体胞内光合反应中心, 电子能量经过两次光子激发后得到提升, 同时将水分解为氧气. 而在非光合微生物利用太

表 2 微生物能量代谢类型^{a)}

能量来源	代谢途径	营养类型	基本碳源	认知程度
太阳光子	光能营养	光能异养 光能自养	有机物 二氧化碳	已知
元素价电子	化能营养	化能异养 化能自养	有机物 二氧化碳	已知
矿物光电子	光电能营养	光电能异养 光电能自养	有机物 二氧化碳	本文作者提出

a) 据鲁安怀等(2013)

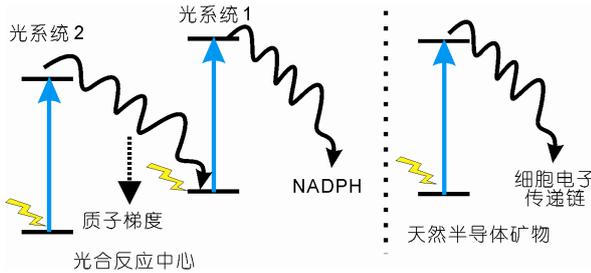


图 5 生物光合反应中心与天然半导体矿物光催化作用机制

阳光能途径中,天然半导体矿物充当了光合色素的作用,在空穴捕获剂存在的情况下,光电子分离并可以作为电子能量供体,参与到细胞电子传递链中.生物体内的光合反应中心是经过数十亿年的生命演化逐渐形成的一套精巧而复杂的生物系统,多种蛋白与辅酶参与到光合反应过程中,吸收太阳光能并将其转化为生物能,以 ATP 的形式存储能量,以 NADH 或 NADPH 的形式储存还原力.地球上植物光合作用的光能→生物质能转化效率达到 3.5%(C3 植物)~4.3%(C4 植物),对于实验室培养的微型藻类来说,这一效率可以提高到 5%~7%(Blankenship 等, 2011).然而,对于我们研究的微生物体系来说,天然半导体矿物光催化介导的非光合微生物利用太阳光能途径的光能→生物质能转化效率仅为 0.13%~1.9%(Lu 等, 2012).很显然,这一新的非光合微生物太阳光能利用途径效率,还远不如经过长期演化形成的生物光合系统太阳光能利用效率.

能量是通过不同物质之间的能量差造成的电子流动而获得的.如果环境中只存在高还原性的光电子,没有能量差,微生物也无法获得电子能量.半导体矿物受光子激发后形成的光电子与光生空穴具有较大的能量差,天然半导体矿物光催化形成的强氧化性光生空穴可以氧化环境中还原性物质,这些光生空穴可以作为微生物代谢循环中最终电子受体(李

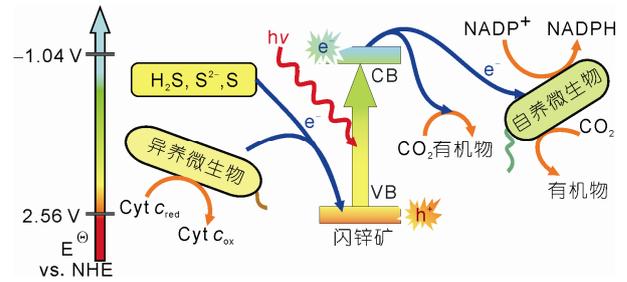


图 6 天然闪锌矿作为微生物电子传递链中电子供体(自养微生物)和电子受体(异养微生物)

艳等, 2007).因此,在地球表层系统作为与微生物共存的半导体矿物(Vaughan, 2006; Wigginton 等, 2007),在日光激发下形成的光电子与光生空穴对,光电子可以作为微生物的电子供体提供能量,光生空穴也可以作为微生物的最终电子受体,可使半导体矿物全面地参与到微生物生长代谢过程之中(图 6).由于光生空穴具有一定的杀菌作用(Chen 等, 2011),这种微生物与半导体矿物之间的电子传递可能是间接的传递.前人研究表明,微生物与固体矿物之间本来就存在着多种电子传递模式,如直接接触模式(Xiong 等, 2006)、电子介体传递模式(Lovley 等, 1996)、细胞分泌物电子传递模式(Weber 等, 2006; Newman 和 Kolter, 2000; Hernandez 和 Newman, 2001)、纳米线(nanowire)电子传递模式(Reguera 等, 2005; Gorby 等, 2006)和细胞鞭毛电子传递模式(Pfeffer 等, 2012; Nielsen 等, 2010)等.这些电子传递模式也有可能微生物-矿物电子传递过程中起到一定作用.

4 结论

有机生物、无机矿物与太阳光所构成的极为复杂的自然系统,贯穿着整个地球生命起源与演化过程,天然半导体矿物光催化作用联系着这一自然系统.正是天然半导体矿物光电子合成出地球早期有机物

质, 为早期生命起源与演化提供了物质基础. 半导体矿物介导非光合微生物有效利用太阳光能, 拓展了人们对微生物能量利用途径的认识. 半导体矿物光催化作用吸收紫外光, 避免了地球原始细胞遭受紫

外线辐射损害. 无疑, 天然半导体矿物在合成物质、提供能量和保护细胞等方面, 为地球早期生命起源与演化产生过重要影响, 并正在地表关键带多圈层交互作用过程中发挥着重要作用.

参考文献

- 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2007. 天然含铁闪锌矿的可见光催化还原活性研究. *岩石矿物学杂志*, 26: 481–486
- 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: 323–331
- 鲁安怀, 郭延军, 刘娟, 等. 2004. 天然含钒金红石: 一种用于降解卤代有机污染物的光催化剂. *科学通报*, 49: 2350–2354
- 鲁安怀, 李艳, 王鑫, 等. 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: 190–202
- Blankenship R E, Tiede D M, Barber J, et al. 2011. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, 332: 805–809
- Chen Y, Lu A, Li Y, et al. 2011. Naturally occurring sphalerite as a novel cost-effective photocatalyst for bacterial disinfection under visible light. *Environ Sci Technol*, 45: 5689–5695
- 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: 125–32
- Ding H, Li Y, Lu A, et al. 2010. Photocatalytically improved azo dye reduction in a microbial fuel cell with rutile-cathode. *Bioresour Technol*, 101: 3500–3505
- Gorby Y A, Yanina S, McLean J S, et al. 2006. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Proc Natl Acad Sci USA*, 103: 11358–11363
- Guzman M I, Martin S T. 2009. Prebiotic metabolism: Production by mineral photoelectrochemistry of α -ketocarboxylic acids in the reductive tricarboxylic acid cycle. *Astrobiology*, 9: 833–842
- Haldane J B S. 1929. The origin of life. *Rationalist Ann*, 148: 3–10
- Hernandez M E, Newman D K. 2001. Extracellular electron transfer. *Cell Mol Life Sci*, 58: 1562–1571
- Kelley D S, Karson J A, Blackman D K, et al. 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 N. *Nature*, 412: 145–149
- Lane N, Allen J F, Martin W. 2010. How did LUCA make a living? Chemiosmosis in the origin of life. *Bio Essays*, 32: 271–280
- Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. 1996. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, 382: 445–448
- Lu A, Li Y, Jin S, et al. 2012. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis. *Nat Commun*, 3: 768–775
- Martin W F. 2011. Early evolution without a tree of life. *Biol Direct*, 6: 1–25
- Mulkidjanian A, Bychkov A, Dibrova D, et al. 2012. Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields. *Proc Natl Acad Sci USA*, 109: E821–E830
- Newman D K, Kolter R. 2000. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer. *Nature*, 4: 94–97
- Nielsen L P, Risgaard-Petersen N, Fossing H, et al. 2010. Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment. *Nature*, 463: 1071–1074
- Nisbet E G. 1987. *The Young Earth: An Introduction to Archaeological Geology*. Cambridge: Cambridge University Press
- Nisbet E G, Fowler C M R. 1996. Some liked it hot. *Nature*, 382: 404–405
- Nisbet E G, Sleep N H. 2001. The habitat and nature of early life. *Nature*, 409: 1083–1091
- Pfeffer C, Larsen S, Song J, et al. 2012. Filamentous bacteria transport electrons over centimetre distances. *Nature*, 491: 218–221
- Powner M W, Gerland B, Sutherland J D. 2009. Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions. *Nature*, 459: 239–242
- Reguera G, McCarthy K D, Mehta T, et al. 2005. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*, 435: 1098–1101
- Schidlowski M. 1988. A 3800 million-year old record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333: 313–318
- Schidlowski M. 1998. Beginnings of terrestrial life: Problems of the early record and implications for extraterrestrial scenarios. SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation. International Society for Optics and Photonics. 149–157
- Schoonen M, Xu Y, Strongin D. 1998. An introduction to geocatalysis. *J Geochem Explor*, 68: 201–215
- Sleep N H, Meibom A, Fridriksson T, et al. 2004. H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proc Natl Acad Sci*

USA, 101: 12818–12823

Stüeken E E, Anderson R E, Bowman J S, et al. 2013. Did life originate from a global chemical reactor? *Geobiology*, 11: 101–126

Urey H C. 1962. Life-Forms in meteorites: Origin of life-like forms in carbonaceous chondrites introduction. *Nature*, 193: 1119–1123

Vaughan D J. 2006. *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*. Chantilly: Mineralogical Society of America

Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nat Rev Microbiol*, 4: 752–764

Wigginton N, Haus K, Hochella M. 2007. Aquatic environmental nanoparticles. *J Environ Monitor*, 9: 1306–1316

Xiong Y, Shi L, Chen B, et al. 2006. High-Affinity Binding and Direct Electron Transfer to Solid Metals by the *Shewanella oneidensis* MR-1 Outer Membrane c-type Cytochrome OmcA. *J Am Chem Soc*, 128: 13978–13979

Xu Y, Schoonen M A. 2000. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am Mineral*, 85: 543–556

Zhang X V, Ellery S P, Friend C M, et al. 2007. Photodriven reduction and oxidation reactions on colloidal semiconductor particles: Implications for prebiotic synthesis. *J Photoch Photobio A*, 185: 301–311