

·科技事件·

新研究可否终结产氧光合作用起源之争

科学界早已有种种证据表明地球大气中的氧于约25~23亿年前就已经达到了当今大气氧水平的1%~40%，但大气氧的主要贡献者——产氧光合作用——究竟何时开始出现却一直处于争论之中。此前，来自世界各地的研究组对这个问题曾给出不同答案，最近香港大学李一良的天体生物学研究团队得到的研究结果或将终结这一争论。

产氧光合作用与条带状硅铁建造

在地球的生命演化史中，产氧光合作用的出现是最重要的里程碑之一，它使得地球的大气圈、水圈、生物圈甚至岩石圈的演化都发生了重大改变。产氧光合作用的出现促使产能效率更高的有氧呼吸出现，甚至影响到包括植物、动物，乃至人类的出现。

产氧光合作用出现以前，地球大气富二氧化碳缺氧，整个大气—海洋系统处于还原状态。自产氧光合作用出现后，地球大气中的氧含量逐渐升高，海水也逐渐被氧化。这一系列的变化都被记录在前寒武纪最主要的沉积岩——条带状硅铁建造中。条带状硅铁建造以交互沉积的富硅和富铁条带为特征，其分布遍布全球，形成时间跨越地球生命史的前20亿年。条带状硅铁建造的形成与结束被普遍认为是与大气中氧的增加有关，亦即与产氧光合作用的演化关系密切。

条带状硅铁建造中的铁矿物主要是磁铁矿和赤铁矿，是全球铁矿的重要来源。在早期还原的大气—海洋系统中，铁主要以易溶解的2价铁形式存在，因而易在海水中富集，而这些2价铁在被带到透光带被光合铁氧化菌或产氧光合作用产生的 O_2 氧化后，发生水解形成 $Fe(III)$ 氢氧化物，并沉淀到海底形成富铁层。现今条带状硅铁建造中含 $Fe(III)$ 氧化物则是这些 $Fe(III)$ 氢氧化物的脱水产物。环境的周期性变化（如气候、季节，甚至昼夜的变化）引起了铁与硅的交互沉积，从而形成全球范围内大规模的条带状硅铁建造。产氧光合作用出现以后，大气—海洋系统中的氧增加， $Fe(II)$ 被氧化形成难溶的 $Fe(III)$ ，从而很难在海水中

里富集，导致了条带状硅铁建造沉积的结束。

产氧光合作用出现时间争议重重

学术界关于产氧光合作用何时出现充满不同看法。

20世纪90年代初，洛杉矶加州大学的Schopf等人从来自西澳大利亚北部约35亿年前的Apex燧石中发现了类似蓝细菌（营产氧光合作用）的结构，并认为那时就有了产氧光合作用。但是牛津大学Brasier等人认为这些所谓的“化石”并非真的化石，而是非生物过程中形成的类似化石的结构，提出反对意见。麻省理工学院的Summons和国立澳大利亚大学的Brocks分别在25和27亿年前的沉积岩中检测到能代表产氧光合作用存在的分子化石，从而指出在晚太古代就有产氧光合作用了。但是他们所研究的岩石中的有机物被指很可能来自后期污染，并不能真实反映当时情况。

近来，日本鹿儿岛大学的Hoashi与美国宾州州立大学Ohmoto等人又从矿物的角度着手，在来自西澳34.6亿年前的类似条带状硅铁建造的燧石层中发现了大量亚微米级结晶完好的自形到半自形赤铁矿，这些赤铁矿晶体与之前人们在条带状硅铁建造中所观察到的由 $Fe(III)$ 氢氧化物脱水形成的赤铁矿在矿物学特征上完全不同，因而他们指出这种赤铁矿不是 $Fe(III)$ 氢氧化物的脱水产物，而是由海水中的溶解 $Fe(II)$ 与 O_2 直接反应生成的，进而指出产氧光合作用在34.6亿年前就出现了，且深海已被氧化。西澳大学的Rasmussen等人对全球保存最好的来自西澳的Hamersley条带状硅铁建造进行了详细的岩相学研究，发现条带状硅铁建造的原始沉积物可能是成分类似蒙脱石等粘土矿物的硅铁矿物，而这些矿物在成岩作用和后期变质过程中受到后期氧化流体的改造，形成我们今天所看到的矿物组成，而并非在产氧光合作用下产生，Hoashi的研究结论受到质疑。

新研究：27亿年前已有产氧光合作用

最近，李一良的研究团队首次用扫

描电镜进行观测，研究结果推翻了Hoashi等人的34.6亿年前就有产氧光合作用的结论。他们在来自南非Kuruman 24.6亿年前和来自加拿大Abitibi 27.2亿年前的条带状硅铁建造中观察到了至少3种形式的赤铁矿：第一，富铁氧化物条带里的3~5 nm赤铁矿的集合体；第二，富硅和富铁条带间（转化带）的亚微米级自形—半自形赤铁矿晶体，这些晶体中有些内部含粒级更小的（20~30 nm）自形—半自形晶体；第三，纤维状、针状或放射状的，沿条带边界或裂隙分布的赤铁矿。前两种被认为是由海水里沉淀出来的 $Fe(III)$ 氢氧化物脱水形成的，因而继承了条带状硅铁建造里的原生 $Fe(III)$ ，表明条带状硅铁建造沉积时海水里确实存在 $Fe(II)$ 到 $Fe(III)$ 的氧化。其中，第1种赤铁矿保存了由 $Fe(III)$ 氢氧化物脱水形成后的原始结构，晶体大小和形态都与水环境中形成的 $Fe(III)$ 氢氧化物相似；第2种是在后期成岩和变质过程中借助周围燧石中结构水的作用，重结晶成粒级更大，结晶习性更好的晶体。至于第3种，则是成岩作用后或变质作用，或流体作用的产物，其 $Fe(III)$ 既可能来自条带状硅铁建造的原始沉积物，也可能是后期氧化的结果。

这一研究结果表明在条带状硅铁建造沉积时， $Fe(II)$ 到 $Fe(III)$ 的氧化作用确有发生，亦即，光合铁氧化作用——无论是由铁氧化菌的光合氧化，还是光合作用产生的 O_2 所氧化——在晚太古代到早元古代已出现。不仅如此，该研究中所观察到的第2种赤铁矿与Hoashi在34.6亿年前的燧石层中所观察到的赤铁矿一样，但该文的进一步高分辨率研究表明这种赤铁矿也是 $Fe(III)$ 氢氧化物的脱水产物，并非由 $Fe(II)$ 和 O_2 直接反应生成，因此，对Hoashi等人所提出的产氧光合作用在34.6亿年前就已出现这一论点提出质疑。李一良等的研究结果发表在近期的《美国地质学会通报》上，这项研究能否终结产氧光合作用出现之争，尚有待更多学术证据检验。

文/李娜

（责任编辑 汤锡芳）