

Ijzersulfide, een mineraal in leven

door dr. Jan Gevers Leuven en Thomas Kuipers

Dit is een verhaal over scenario's: ideeën over het vroegste leven op Aarde. Wetenschappers denken dat ijzersulfide een belangrijke rol gespeeld heeft bij het ontstaan van leven op aarde (Heinen, 1997). Dit idee past goed bij andere scenario's waarin de mineralogie van het 'oertheater' vergeleken wordt met de biochemie van het hedendaagse leven (zie ook Lane, 2009). Speciaal het ijzersulfidemineraal greigiet is bijzonder fascinerend. Het is opgebouwd uit kooien met zwavel en ijzer op de hoekpunten (Fe_4S_4 -structuren, thio-kubanen genaamd) die in alle huidige organismen te vinden zijn op zeer strategische posities in de stofwisseling. Wetenschappers denken dat ook het eerste leven op Aarde deze structuren heeft gebruikt in zijn systeem, door ze *prefab* uit de omgeving te halen, als *vitamines avant la lettre*. Redoxreacties (zie kader voor een uitleg) voorzien het huidige leven van energie en dat kan, als wij ervan uitgaan dat de wetten van nu ook toen golden, ook het geval geweest zijn in het 'oertheater'. Momenteel verloopt deze energievoorziening vooral door tussenkomst van een membraan. Een 'oermembraan' zou hebben kunnen bestaan uit het ijzersulfidemineraal mackinawiet.

Het oertheater 3,8 miljard jaar geleden

Het Hadeïcum, de periode tussen 4,6 en 3,8 miljard jaar geleden, was een tijd van massale meteorietinslagen, eindigend met het 'Late Heavy Bombardment', zoals het genoemd wordt. De sporen daarvan zijn op Aarde allang uitgewist door erosie, maar op de maan zijn de grote lavavloeiingen door deze inslagen nog met het blote oog zichtbaar: de mares. Tijdens het Apolloproject heeft men vastgesteld dat de mares rond 3,8 Ga oud zijn. De Aarde bestond toen al 800 miljoen jaar en werd langzaam geschikt voor het ontstaan van het leven. De eerste twee miljard jaar van haar bestaan was onze planeet omgeven door een zuurstofloze atmosfeer. Daar moet rond 2,5 miljard jaar verandering in gekomen zijn, want in die periode zijn voor het eerst de *red beds* gevormd: door ijzeroxide roodgekleurde sedimenten (en om ijzer te oxideren moet er zuurstof geweest zijn). Deze afzettingen zijn nooit ouder dan 2,5 miljard jaar gevonden. Spoorjes van vrij zuurstofgas zullen er vóór die tijd wel geweest zijn door de splitsing van water in waterstof en zuurstof onder invloed van UV-licht. Dat was er in overvloed (Canuto et al., 1982) en het kon de lagere luchtlagen veel makkelijker bereiken dan nu doordat de Aarde nog geen ozonlaag had, die een groot deel van de UV-straling zou hebben tegengehouden. Het waterstofgas verdween de ruimte in en het zuurstofgas bond zich aan ijzer, koolstof, zwavel en andere stoffen. Dat de Aardse atmosfeer zuurstofloos moet zijn geweest, blijkt ook uit vondsten van Precambrische conglomeraten met rolstenen waarin pyriet (FeS_2) zit. Rolstenen worden gevormd in sterk stromend water. Als er vrij zuurstofgas in de

atmosfeer zou zijn geweest, al bij een concentratie van minder dan 1/1000 van de huidige 21%, dan zou de pyriet zeker zijn geoxydeerd tot sulfaat (SO_4^{2-}) en roest. Een rolsteen zoals die uit Noorwegen (afb. 1) zou door deze chemische reacties in een hoog-energetisch milieu totaal zijn verpulverd.

Waterstofgas in de oceanobodem en onder het aardoppervlak

Russell en Martin (2007), respectievelijk geoloog en biochemicus, zijn de uitvinders van het scenario dat leven is ontstaan in een milieu dat zuurstofloos was, maar wel vol zat met koolstofverbindingen, ijzer- en nikkelsulfiden en verrassend veel waterstofgas. Dat waterstofgas onder invloed van UV gevormd kan worden uit water is hierboven al genoemd. Maar er zijn nog vier andere mogelijke bronnen van waterstofgas en bij alle vier is ijzer betrokken. Het zijn:

1. De omzetting van mantelgesteente (peridotiet) naar serpentijn, magnetiet, silicaat en waterstofgas, een reactie waarbij warmte vrijkomt. Deze omzetting vindt ook nu nog steeds plaats dicht onder het oceanobodem, op plekken waar heet water (max. 90°C), met een pH van 10 (sterk alkalisch, basisch) door de oceanobodem circuleert en plaatselijk uit de oceanobodem omhoog spuit: de zogenaamde 'white smokers'. Nog maar tien jaar geleden zijn hoge, witte, wolkenkrabberachtige bouwsels ontdekt op 2000 meter diepte ten westen van de *Mid Atlantic Ridge*. Deze plek is 'Lost City' genoemd.
2. De reactie van gedegen ijzer met water. Ijzer lost in een zuur milieu op onder vorming van waterstofgas. Het meteorietenbombardeement in de begintijd van de Aarde heeft voor veel ijzer op onze planeet gezorgd. Dat heeft zich in de aardkern geconcentreerd, maar kleine druppels zijn blijven 'steken' in de inmiddels afkoelende mantel en aardkorst. Gedegen ijzer komt fijn verdeeld voor in bazalt (Van Zuilen).
3. De reactie van opgelost ijzer met water onder invloed van UV-straling. UV-licht kan Fe^{2+} omzetten in Fe^{3+} . Bij deze reactie komt een elektron vrij dat door een H^+ -ion ingevangen kan worden, dat als waterstofgas (H_2) de ruimte in verdwijnt.
4. De reactie van ferrosulfide (FeS) met zwavelwaterstofgas (H_2S), waarbij FeS_2 en waterstof (H_2) gevormd worden.

Kortom, wij mogen onze aardatmosfeer in het oertheater, 3,8 miljard jaar geleden, als praktisch anaeroob aanmerken. Onder het aardoppervlak waren waterstofgas en massale hoeveelheden ijzersulfiden aanwezig zonder dat die door oxidatie of UV-straling werden aangetast.

Maak kennis met de 'Zwavelwereld'.

Greigiet

Martin en Russell hebben grote belangstelling voor het ijzersulfide greigiet (zie tabel 1 en afb. 2). Het is een onopvallend ijzersulfide, genoemd naar Joseph Wilson Greig (1895-1977), dat zelden in vitrines te vinden zal zijn. Het is een thiospinel (ook wel sulfospinel genoemd), dat opgebouwd is uit FeS en Fe_2S_3 , tezamen Fe_3S_4 . In afb. 3 is de drie-dimensionale structuur van greigiet afgebeeld¹ (links), geflankeerd door een thiokubaan uit levende organismen. De gelijkenis in structuur is opvallend.



Afb. 1. Rolsteen bestaande uit pyriet, gevonden in Jacobsbakken, Sulitjelma, Noorwegen. De steen ligt in het museum Hoffland, Laren, NH en is een geschenk van K. Linthout, destijds geoloog aan de VU. (Foto Anne Fortuin).

Scenario: de vorming van BIF (Banded Iron Formation) oftewel gebande ijzersteen

Plaats van actie: een warme, ondiepe binnenzee met onregelmatige 'Lost City'-bronnen en een CO₂-rijke atmosfeer diep in het Precambrium.

Het warme water uit de white smoker maakte de binnenzee alkalisch. Kiezels loste op in dit water, magnetiet sloeg neer. Op momenten dat de aanvoer van alkalisch water afnam, werd het zeewater door het hoge CO₂-gehalte in de atmosfeer zwak zuur. De HSiO₃⁻, opgelost in het zeewater (vergelijk met verdunde waterglas), sloeg onder deze omstandigheden neer als silicagel. Als daarna de white smoker weer actief werd, werd het water weer alkalisch en kon magnetiet neerslaan op de laag kiezegel. Door een dergelijke afwisseling in de samenstelling van het zeewater, zou een gebande ijzersteen hebben kunnen ontstaan rond 3,8 miljard jaar geleden. Een mooi stuk uit Isua, West-Groenland, is te zien in het museum Naturalis in Leiden. Leven was waarschijnlijk niet betrokken bij dit proces, wat niet uitsluit dat er rond die tijd leven was. Mojzsis en medewerkers (1996) geven sterke argumenten voor het bestaan van leven in die tijd, maar isotopenonderzoek van zwavel laat geen spoor van leven zien (Uitterdijk Appel en Touret, 2000).



Afb. 2. Greigiet. (Bron: <http://www.mindat.org/photo-94809.html>)

De energievoorziening in de hedendaagse levende natuur

De tegenwoordig levende organismen gebruiken voor hun energievoorziening thiokubanen, die in structuur sterk lijken op het ijzersulfide-mineraal greigiet. Een thiokubaan is een kubus met vier Fe³⁺- of Fe²⁺-ionen en vier S²⁻-ionen op de hoeken. De Fe³⁺-ionen kunnen elk een elektron opnemen (en worden dan Fe²⁺). De natuur gebruikt thiokubanen dan ook voor de opslag van elektronen (een voorbeeld is ferredoxine, een krachtige reductor).

Ijzersulfiden (hier een lijst van zes, in volgorde van toenemende stabiliteit) waren in de zuurstofloze atmosfeer van 3,8 miljard jaar geleden stabiel, terwijl nu door de zuurstof in de atmosfeer worden omgezet in sulfaat.

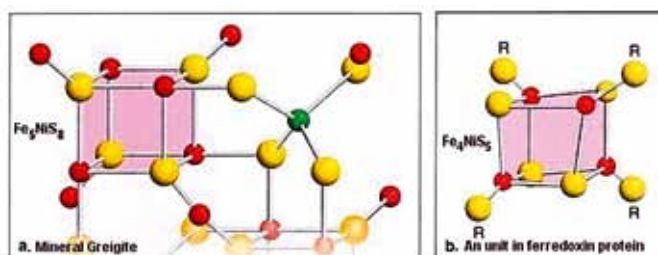
Tabel 1

Naam	Chemische formule	Kristalrooster
Troiliet	FeS	hexagonaal
Greigiet (melnikoviet)	Fe ₃ S ₄	kubisch
Pyrrhotien	Fe _{1-x} S (x = 0 to 0.2)	orthorhombisch, hexagonaal, monoklien
Mackinawiet	(Fe,Ni) ₉ S ₈ of FeS	tetragonaal
Markasiet	FeS ₂	orthorhombisch
Pyriet	FeS ₂	kubisch

Bronnen: Wikipedia en Roberts en Rapp (1974).

Wat is REDOX?

Alle energie nodig voor leven komt uit redoxreacties. Bij een redoxreactie springt een elektron van het ene atoom naar een ander, waarbij de valentie (waardigheid) van beide atomen verandert. Een atoom dat een elektron afstaat heet 'reductor' – bijvoorbeeld waterstofgas – het atoom dat het elektron ontvangt heet 'oxidator' – bijvoorbeeld zuurstofgas. U heeft misschien bij een middelbareschool-experiment zelf de energie van elektronensprongen kunnen voelen en horen! Bij een mengsel van waterstofgas en zuurstofgas (het zg. knalgas) is een vonkje het startschot voor een lawine van elektronensprongen van waterstof naar zuurstof. De energie die daarbij vrijkomt, merkt u in de zeer plotselinge ontwikkeling van warmte, zo snel dat u een echte knal kunt horen. De reactie tussen waterstof en zuurstof is te heftig voor een levend organisme. Die deelt de knalgas-achtige reactie op in kleine, handige stapjes; ieder stapje geeft het organisme een beetje energie.

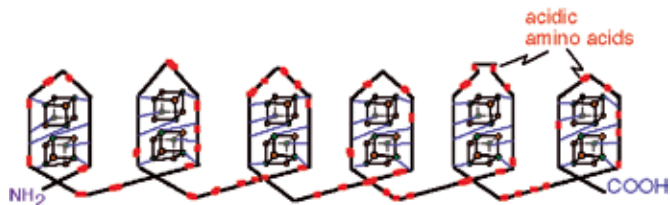


Afb. 3. Drie-dimensionale weergave van de zwavelijzerclusters in a. greigiet, en b. ferredoxine. IJzer rood; zwavel geel; nikkel groen. R = restgroep; in deze figuur is R het zwavelhoudende aminozuur cysteine, geschakeld in de eiwitketen rond ferredoxine. (Bron: universe-review.ca/F11-monocell.htm)

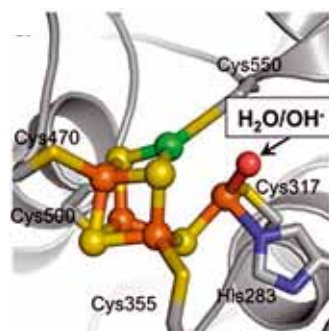
Naast ferredoxine zijn er ook andere thiokubanen in enzymen ingebouwd. Wij geven drie voorbeelden: (1) een enzym in sommige bacteriën, CODH/ACS (met nikkel op een van de hoekpunten) (afb. 5); (2) NADH-dehydrogenase (in de ademhalingsketen) (afb. 6) en (3) hydrogenase (een enzym dat elektronen voorzichtig losmaakt uit waterstofgas) (afb. 7).

Energie voor een oerorganisme

In Brocks handboek voor microbiologie (Madigan et al.,

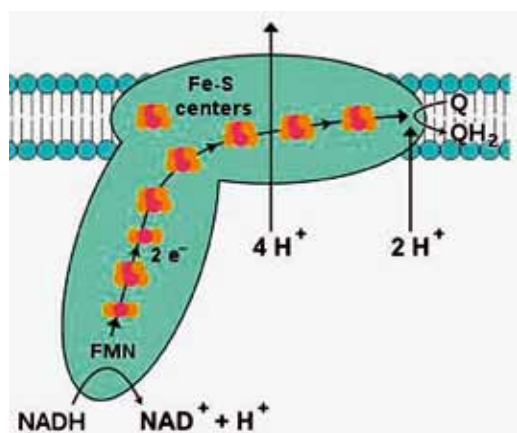


Afb. 4. Polyferredoxine in het membraan van *Methanothermobacter ferredoxinus*, een hyperthermofiele archaeon (archaebacterie); hyperthermofiele microben leven bij temperaturen tussen 70 en 120°C. (Bron: www.gla.ac.uk/.../html/2001/laymans_abstract.htm)

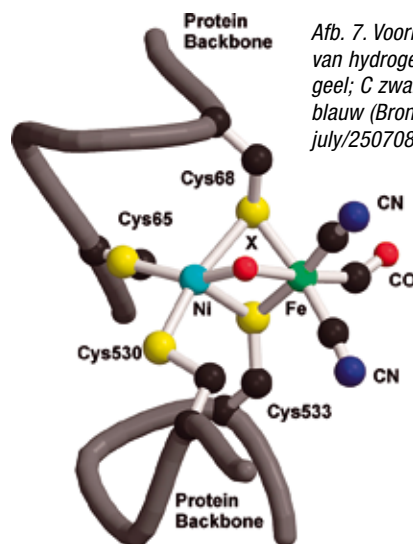


Afb. 5. Voorbeeld van een actieve groep uit de familie van CODH/ACS (Koolmonoxide dehydrogenase/acetylCoA synthase). Hier: afkomstig uit de anaerobe bacterie *Moorella thermoacetica*. Ni groen, Fe oranje, S geel, N blauw; Cys = aminozuur cysteine; His = aminozuur histidine. De grijze krullen geven stukken aan van de eiwitstructuur rond deze groep. (Bron: Stanford Synchrotron Radiation Light Source; zie ook: en.wikipedia.org/wiki/Carbon_monoxide_dehydro...)

2009, p. 372) wordt een mechanisme beschreven hoe een hypothetisch oerorganisme zijn energie zou hebben kunnen opwekken (afb. 8). Om dat te begrijpen moet u op de hoogte zijn van het werk van Peter Mitchell, die daar in 1961 over publiceerde en er in 1978 de Nobelprijs voor de Chemie voor kreeg. Mitchell deed onderzoek naar de celademhaling. Hij ontdekte hoe het molecuul ATP ontstaat (ATP = adenosine trifosfaat). ATP is een molecuul dat chemische energie kan opnemen en vasthouden en vervolgens kan afstaan op plekken waar de cel energie nodig heeft, een soort pasmunt voor energie. Bij de ademhaling in een cel speelt een membraan een belangrijke rol. Buiten het membraan is het in het algemeen zuurder dan binnen en dat vertegenwoordigt een zekere potentiële energie. In het membraan zitten poorten waar waterstofionen doorheen kunnen. Als dat gebeurt, wordt het

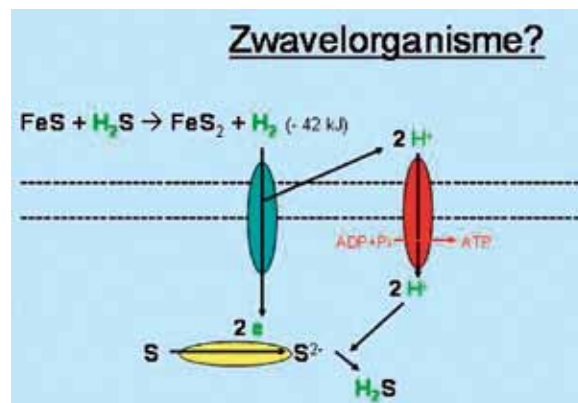


Afb. 6. NADH-dehydrogenase met zwavel-ijzer clusters (Fe-S centers). NAD = nicotinezuuramidedinucleotide; FMN = flavine mononucleotide; Q = quinon. De verplaatsing van de H⁺ ionen wordt hierna besproken, zie "Energie voor een oer-organisme". (Bron: <http://www.nationmaster.com/encyclopedia/Oxidative-phosphorylation>)



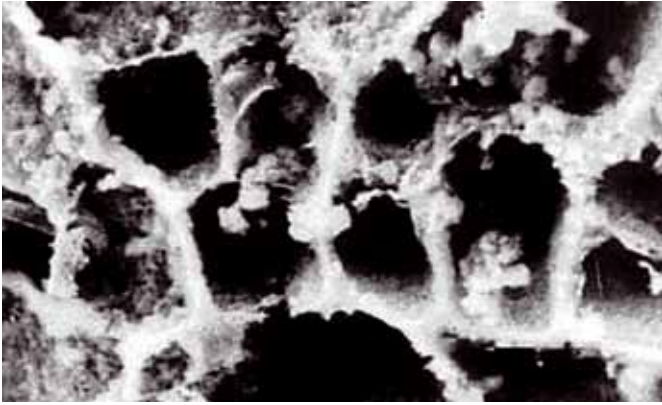
Afb. 7. Voorbeeld van het actieve centrum van hydrogenases. Fe groen; O rood; S geel; C zwart; N donkerblauw; Ni lichtblauw (Bron: www.rsc.org/.../news/2008/july/25070803.asp)

verschil in zuurgraad minder en komt er potentiële energie vrij om ATP te maken. Aan de buitenkant van het hypothetisch organisme onttrekt het enzym hydrogenase (zie afb. 7) elektronen aan waterstofgas en sluis die naar binnen. Deze elektronen worden opgenomen door gedegen zwavel dat zo omgezet wordt in sulfide. De waterstofatomen, die zoëven hun elektronen hebben afgegeven en nu waterstofionen zijn, blijven buiten en maken de omgeving zuur. Het zuurverschil



Afb. 8. Schema van een mogelijke energievoorziening van een oerorganisme. In de figuur zijn drie ovalen getekend: hydrogenase (blauw), de poort voor H⁺-ionen (rood) en een enzym dat elektronen vastzet op gedegen zwavel (geel). De twee stippellijnen stellen het membraan voor, een grens waarboven (= buiten) de waterstofionenconcentratie hoger is dan binnen (pH buiten laag, binnen hoger). ADP = adenosine difosfaat; ATP adenosine trifosfaat; Pi = anorganisch fosfaat.

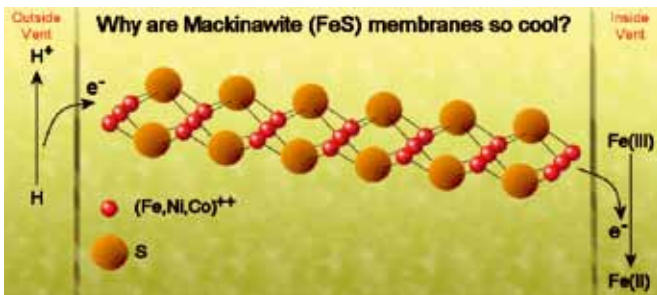
binnen en buiten het membraan is de potentiële energie van Mitchell. Om binnen te komen moeten de waterstofionen door een van de poorten, een mechanisme waarbij potentiële energie gebruikt wordt om het energierijke ATP te maken. Intussen, eenmaal binnen het membraan reageren de waterstofionen met de nieuwbakken sulfide-ionen tot H₂S dat ongeladen is en zonder moeite door het membraan naar buiten kan. Daar reageert het met FeS tot pyriet en waterstofgas. Het systeem eet dus FeS, ademt gedegen zwavel, en het nuttige product is ATP. De vraag bij dit hypothetische oerorganisme blijft waar die drie enzymen ineens vandaan kwamen: de hydrogenase, de ATP-synthetiserende poort en het zwavelreductase. Welnu, dat is onbekend, zodat het hele verhaal een wankel scenario blijft. Maar de bedenker ervan, Günther Wächtershäuser, heeft met proeven in het lab veel gedaan voor een degelijke onderbouwing van zijn idee.



Afb. 9. Compartimenten (doorsnede ongeveer 0,5 millimeter) met wanden van zwavel-ijzer (mackinawietschuim). Zijn dit de voorlopers van cellen?

Mackinawiet-‘membraan’?

De specialismen van Martin en Russell (respectievelijk biochemicus en geoloog) kwamen goed tot hun recht in een onderzoek aan versteende ‘bubbles’, gevonden in een zinkmijn in Ierland in 350 miljoen jaar oude gesteenten. Hun idee is dat deze bubbles ontstaan kunnen zijn uit een schuim van het mineraal mackinawiet (zie tabel 1 en afb. 9). Mackinawiet heeft een molecuulstructuur (afb. 10) die het toelaat dat elektronen zich makkelijk van buiten (links in de figuur) naar binnen (rechts) kunnen bewegen. De mate waarin dat gebeurt, is te variëren door ijzer-ionen te vervangen door nikkel- en kobaltionen. M&R denken dan ook dat mackinawiet zeer geschikt zou zijn als membraan in de processen zoals hierboven beschreven.



Afb. 10. Structuur van mackinawiet (zie tabel 1). Volgens Russell en Martin kan dit mineraal in het oertheater membranen hebben gevormd. (Bron: cas.bellarmine.edu/.../Easy%20Archaean.htm)

Russell en Martin halen er in hun scenario niet één enzym bij. Zij denken dat mineralen – pre-fab beschikbaar in de omgeving – dat werk hebben gedaan. Het zuurverschil buiten en binnen het mackinawietmembraan zou kunnen zijn ontstaan door basische opwellingen, zoals bij de Lost City bronnen, gescheiden van de zure CO₂-rijke oceaan. Hoe daaruit ATP heeft kunnen ontstaan blijft nog raadselachtig. Maar hun publicaties en die van vele andere auteurs zijn bijzonder suggestief voor het idee dat ijzersulfiden een cruciale rol hebben gespeeld in het ontstaan van leven op Aarde.

Conclusie

Bij gebrek aan harde gegevens over het ontstaan van leven op onze planeet hebben wij een scenario in beeld trachten te brengen op basis van chemische en geologische feiten in de hedendaagse tijd. Dat het een fascinerend en verleidelijk beeld kan zijn, hopen wij met voorgaande te hebben aangetoond.

Literatuurlijst

- Canuto, V.M., Levine, J.S., Augustsson, T.R., Imhoff, C.L. (1982). UV radiation from the young sun and oxygen and ozone levels in the prebiological palaeoatmosphere. *Nature* 296:816-820.
- Heinen, W. (1997). Mineralen en gassen. *Gea*, nr. 2, pp. 48-55; nr. 3, pp. 85-89; nr. 4, 131-135.
- Lane, N. *Life Ascending*. W.W. Norton & Company, New York/London, 2009
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Dunlap, P.V., Clark, D.P., (2009). *Brock Biology of Microorganisms*, 12e ed, Pearson Benjamin Cummings.
- Martin, W. en Russell, M.J., (2007). On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent. *Philosophical transactions of the Royal Society of Biological Sciences*, 362, pp.1887-1925.
- Mojzsis, S.J., Arrhenius, G., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., Nutman, A.P., Friend, C.R.L., (1996). Evidence for life on earth before 3,800 million years ago. *Nature* 384:55-59.
- Roberts, W.L., Rapp, Jr., G.L., (1974). *Encyclopedia of minerals*. Van Nostrand Reinhold Company.
- Whitfield, J., (2009). Nascence man. *Nature*, 459, pp. 316-319 (News feature, betreffende de persoon Michael Russell).
- Uitterdijk Appel, P.W. en Touret, J.L.R., 2000. De oudste gesteenten op Aarde. *Gea* 33, maart, pp.1-6
- Van Zuilen, <http://www.exobiologie.fr/index.php/vulgarisation/geologie-vulgarisation/traces-of-early-life-a-geochemist%E2%80%99s-view/>

¹ Dit complex krijgt zijn vorm door ‘coördinatie’, namelijk bindingen en oriëntaties volgens spelregels die niet afhankelijk zijn van de valentie.