Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Anorganická chemie



Mgr. Lukáš Petera

Role impaktů v prebiotické evoluci

The Role of Impacts in Prebiotic Evolution

Disertační práce

Školitel: RNDr. Martin Ferus, Ph.D.

Konzultant: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Praha 2024

Charles University
Faculty of Science

Inorganic chemistry



Mgr. Lukáš Petera

The Role of Impacts in Prebiotic Evolution

Role impaktů v prebiotické evoluci

Doctoral thesis

Supervisor: RNDr. Martin Ferus, Ph.D.

Consultant: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Prague 2024

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a že jsem řádně citoval všechny použité zdroje. Dále potvrzuji, že jsem tuto práci ani její část nepoužil k získání stejného nebo jiného akademického titulu. Jsem si vědom, že použití výsledků obsažených v této práci mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze s písemným svolením této univerzity.

Praha, 7.10.2024 Mgr. Lukáš Petera

Poděkování

V prvé řadě bych chtěl poděkovat RNDr. Martinu Ferusovi, Ph.D., za vedení této disertační práce a prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D., DSc., děkuji, že byl mým konzultantem.

Hiteshi Changelovi, Ph.D., děkuji za vedení mé práce v oblasti studia planetárních materiálů. Prof. Johnu Bridgesovi, Ph.D., děkuji za zprostředkování mé odborné stáže na Univerzitě v Leicesteru a poskytnutí odborných konzultací. Chrisi Allanovi, Ph.D., děkuji za provedení STEM-EDS-EELS měření a za odborné konzultace v oblasti vyhodnocení dat. Dále děkuji Yoko Kebukawa, Ph.D., za zprostředkování STXM-XANES analýz, Leonu Hicksovi, Ph.D., za pomoc při přípravě FIB lamel a Niamh Topping za spoluúčast na mých experimentech na Univerzitě v Leicesteru. Stejně tak děkuji všem spoluautorům z výzkumného centra CEITEC a společnosti TESCAN za zprostředkování mikroskopických a mikroanalytických analýz vzorku asteroidu Ryugu a meteoritu Ivuna. Vzorek asteroidu 162173 Ryugu pod označením *grain A0083* byl laskavě poskytnut agenturou JAXA.

Mé největší díky patří dvěma kolegům, Mgr. Antonínu Knížkovi, Ph.D., a Vojtěchu Laitlovi, za nezapomenutelnou spolupráci na experimentech prováděných na aparatuře ELISE, vzájemných diskusích a sepisování společných publikací. Stejně tak jim děkuji za jejich pomoc při sepisování této práce. Rovněž děkuji Ing. Anně Křivkové za veškerou pomoc s formátováním textu v LaTeX. Dále děkuji MgA. Davidu Černému za tvorbu těch nejdůležitějších obrázků. Prof. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc., DSc., a Mgr. Petru Kubelíkovi, Ph.D., děkuji za poskytnutí odborných konzultací. Ing. Ondřeji Ivankovi, CSc. děkuji za provedení GC-MS analýz.

V neposlední řadě děkuji své partnerce za nekonečnou trpělivost a neustálou podporu při sepisování této práce.

Závěrem děkuji své *alma mater* za možnost poznat *in unum vertere*.

Výzkum shrnutý v této práci byl podpořen grantem č. 21-11366S Grantové agentury České republiky. Výroba zrcadel pro teleskop ARIEL je podporována projektem ESA Prodex v rámci PEA 4000129979

Abstrakt

Disertační práce shrnuje experimentální a teoretické poznatky tvořící ucelený soubor argumentů podporujících hypotézu vzniku života následkem impaktů meziplanetární hmoty během rané evoluce Země. První část práce se zabývá identifikací komplexní organické hmoty ve vzorku původní primitivní meziplanetární hmoty odebrané japonskou sondou *Hayabusa-2* přímo na povrchu asteroidu 162173 Ryugu. Nalezeny byly také vodou alterované minerály, u nichž byly v rámci původních vědeckých studií prokázány katalytické účinky v prebiotické syntéze. Sada vzorků z mise *Hayabusa-2* byla zpřístupněna jen několika málo laboratořím na světě včetně našeho pracoviště. Druhá část práce se komplexně zabývá přímými účinky impaktů na prebiotickou chemii povrchu planet a dále transformací planetárních atmosfér impaktním plazmatem. Kromě uceleného popisu iniciace radikálové prebiotické syntézy impaktním plazmatem ve chvíli dopadu přinesly výsledky dosažené v aparatuře vlastní konstrukce ELISE informace o změně rovnovážného chemického složení planetárních atmosfér, které by bylo spolu s typickými plazmochemicky produkovanými molekulami možné detekovat pomocí dalekohledů JWST a ARIEL. Výsledky o transformaci HCN, benzenu, formamidu a dalších molekul umožňují nejen popsat roli transformace rané planetární atmosféry impakty a zhodnotit stabilitu stěžejních chemických látek, jako je HCN, ale v budoucnu nabídnou možnost detekovat impakty v raných atmosférách planet a zjistit, zda impakty a rané bombardování planet reprezentují obecný scénář rané planetární evoluce terestrických planet. Poslední část je věnována ucelenému pohledu na prebiotickou syntézu v místě impaktních kráterů. Práce dává do kontextu mechanismy *de novo* syntézy prebiotických látek přímo účinky impaktního plazmatu a dále pak termochemickou syntézu v horkém prostředí impaktních kráterů. Prokázán byl katalytický účinek jílů a těžkých kovů, u nichž byla poprvé dána do kontextu s prebiotickou chemií unikátní schopnost tvořit kvantové tečky vykazující katalytické účinky a mající rovněž vlastnosti primitivních protoenzymů. Disertační práce vytváří ucelený obraz přímé a nepřímé role dopadů asteroidů na prebiotickou chemii raných planet.

Klíčová slova: prebiotická syntéza, chemická evoluce, vznik života, planety, organická hmota, impakty, asteroidy, meteority, Ryugu, impaktní plazma, formamid, kyanovodík, spektroskopie

Abstract

The thesis summarizes experimental and theoretical findings that form a coherent set of arguments supporting the hypothesis of the origin of life as a result of interplanetary matter impacts during the early evolution of the Earth. The first part of the thesis deals with the identification of complex organic matter in a sample of original primitive interplanetary matter collected by the Japanese probe *Hayabusa-2* directly on the surface of asteroid 162173 Ryugu. Water-altered minerals, which have been shown to have catalytic effects in prebiotic synthesis in original scientific studies, were also found. The sample set from the *Hayabusa-2* mission has been made available to only a few laboratories in the world, including our facility. The second part of the thesis deals comprehensively with the direct effects of impacts on the prebiotic chemistry of planetary surfaces and the transformation of planetary atmospheres by impact plasmas. In addition to a comprehensive description of the initiation of radical prebiotic synthesis by impact plasmas at the moment of impact, the results obtained in the ELISE apparatus of our own design have provided information on the change in the equilibrium chemical composition of planetary atmospheres that could be detected by the JWST and ARIEL telescopes, together with typical molecules produced by plasmochemical means. The results on the transformation of HCN, benzene, formamide, and other molecules not only allow us to describe the role of the transformation of early planetary atmospheres by impacts and to assess the stability of key chemicals such as HCN, but in the future will offer the possibility to detect impacts in early planetary atmospheres and to determine whether impacts and early planetary bombardment represent a general scenario of early terrestrial planetary evolution. The last part is devoted to a comprehensive view of prebiotic synthesis at the site of impact craters. The work puts into context the mechanisms of de novo synthesis of prebiotic compounds directly by the effects of impact plasmas and then the thermochemical synthesis in the hot environment of impact craters. The catalytic effect of clays and heavy metals has been demonstrated, for which the unique ability to form quantum dots exhibiting catalytic effects and also possessing the properties of primitive protoenzymes has been put into context with prebiotic chemistry for the first time. The thesis provides a detailed exploration of how asteroid impacts directly and indirectly influenced the prebiotic chemistry of early planets.

Keywords: prebiotic synthesis, chemical evolution, origin of life, planets, organic matter, impacts, asteroids, meteorites, Ryugu, Ivuna, impact plasma, formamide, hydrogen cyanide, spectroscopy

Nejkrásnější, co můžeme prožívat, je tajemno. To je základní pocit, který stojí u kolébky pravého umění a vědy. Komu to není známo, kdo se neumí divit, neumí žasnout, ten je tak říkajíc mrtev a jeho oko vyhaslé.

Albert Einstein

Obsah

1 Úvod **3**

1.1 Význam planetárních věd v současnosti 6

1.1.1 Současný pohled na život a jeho vznik 6

1.1.2 Současný pohled do minulosti naší planety 9

1.1.3 Výzkum Sluneční soustavy – rozšíření obzorů mimo Zemi . 10

1.1.4 Výzkum exoplanet – hledání Země 2.0 13

1.2 Vznik a vývoj planetárních systémů 15

1.2.1 Vznik Sluneční soustavy a planetárních systémů 15

1.2.2 Raný vývoj planetárních těles 16

1.2.3 Pozdní akrece a bombardování 18

1.3 Studium těles meziplanetární hmoty 21

1.3.1 Motivace studia meziplanetární hmoty 21

1.3.2 CI chondrity 24

1.3.3 Asteroid 162173 Ryugu 29

1.4 Studium organické hmoty v planetárních materiálech 36

1.4.1 Klasické studium organické hmoty v planetárních materiálech 37

1.4.2 *In situ* studium organické hmoty v planetárních materiálech 41

1.5 Impakty v planetárních prostředích a jejich studium 45

1.5.1 Pozorování impaktních událostí 45

1.5.2 Laboratorní a teoretický výzkum impaktů 48

1.5.3 Experimentální simulace impaktů pomocí laserového plazmatu 50

2 Cíle práce **53**

3 Experimentální část **57**

3.1 Studium původní organické hmoty v planetárních materiálech . . 57

3.1.1 Vzorek asteroidu 162173 Ryugu (Radegast) 57

3.1.2 Vzorek meteoritu Ivuna 58

3.1.3 Příprava vzorku Radegast pro mikroanalytická studia . . . 59

3.1.4 FIB-SEM 61

3.1.5 Ultramikrotomie 64

3.1.6 STXM-XANES 66

3.1.7 (S)TEM-EDS-EELS 66

3.2 Simulace impaktního plazmatu 67

3.2.1 Multifunkční aparatura ELISE 67

3.2.2 Simulace impaktního plazmatu v modelových atmosférách 74

3.2.3 Laboratorní syntéza HCN 74

3.2.4 Ostatní použité plyny 76

3.2.5 Ablační experimenty a rozklad organické hmoty 76
3.3 Termolýza formamidu 77
3.3.1 Detekce meziproduktů formamidové termochemie 77

4 Výsledky a diskuze **79**
4.1 *In situ* studium organického materiálu v meziplanetární hmotě . . 79
4.1.1 Studium vzorku asteroidu 162173 Ryugu 81
4.1.2 Srovnávací studium organické hmoty pomocí C-EELS a C-XANES 100
4.2 Simulace impaktního plazmatu v planetárních atmosférách 121
4.2.1 Stabilita HCN při suchých a vlhkých impaktech 122
4.2.2 Syntéza HCN v impaktním plazmatu 141
4.3 Prebiotická syntéza v horkém impaktním kráteru 167
4.3.1 Meziproduky formamidové chemie 169
4.3.2 Reakční schéma formamidové chemie při impaktech 173
4.3.3 Ucelený pohled na prebiotickou roli formamidu při impaktech 176
4.4 Souhrn 181

5 Závěr **187**

Hlavní autorovy publikace uvedené v disertační práci **189**

Další autorovy publikace související s problematikou **191**

Seznam zkratek **192**

Literatura **199**

1. Úvod

Život je fenomén[1] vnášející pozoruhodný řád a komplexitu do kosmické prázdnoty. Ohlédneme-li se do historie, zjistíme, že náš pohled na okolní svět a jeho interpretace jsou proměnlivé, nejednotné a neustále se vyvíjejí. Stejně tak proměnlivé jsou úvahy, hypotézy a teorie o původu, podstatě a smyslu života na Zemi a jeho možném výskytu mimo naši planetu.

Stupeň poznání a s ním spojená paradigmata každé vývojové fáze lidstva jsou úzce spjaty s našimi pozorovacími schopnostmi a omezeními toho, co jsme schopni „vnímat“ a následně interpretovat. Je tak zřejmé, že badatelé své doby musejí vždy zákonitě narazit na hranice tehdejšího poznání, a to včetně myslitelných představ o vzniku a vývoji života.

Moderní vědeckotechnický pokrok umožnil pohlédnout daleko za hranice našich smyslů. Laboratorní analýza hornin a minerálů poskytla informace o procesech jejich tvorby a podmínkách vzniku dovolujících rekonstrukci nepředstavitelných ∼4,5 miliardy let existence naší planety [1]. Studium meteoritů tyto poznatky rozšířilo o výzkum stavebních bloků planet [2] včetně povahy pradávných organických látek, které jsou starší, než-li povrch Země [3]–[5]. Kosmické technologie umožnily pátrat po organických látkách přímo v mimozemském prostředích – na povrch Marsu [6], [7] či asteroidů [8], [9]. Spektroskopie naopak dovolila na dálku prozkoumat nedosažitelně vzdálené horizonty vesmíru a zjistit, že chemie života – uhlíku – je obecnou a běžnou chemií vesmíru, který je plný organických sloučenin [10]. Tyto poznatky byly předešlým generacím badatelů zcela nedostupné. Novodobé úvahy, hypotézy a teorie o fenoménu života ve vesmíru se taky dynamicky vyvíjejí a dostávají jasnější, střízlivější, přesto však stále fascinující obrysy.

Paradigma formující se ve 20. století popisuje život jako chemický systém, který vznikl řadou na sebe navazujících procesů. Jednoduché chemické sloučeniny postupně vytvářejí stále složitější struktury schopné předávat dalším generacím informaci o svých vlastnostech, které jsou předmětem darwinistické evoluce. Entita vykazuje vlastnosti jako samoorganizace, katalýzu a replikaci. Chemická evoluce postupně přechází v evoluci biologickou, která v případě komplexního života může v evoluci sociální a kulturní. A přesto dosud nebyl původ života objasněn, stejně tak jako nebyla doposud formulována jednotná definice zahrnující všechny úrovně jeho komplexity, od subbuněčných procesů až po vznik vědomí

Vznik života na Zemi a jeho možný výskyt na jiných kosmických tělesech zůstává stále nevyřešenou záhadou. Jedním ze zásadních předpokladů prebiotické evoluce rané Země - prvního pomyslného kroku vedoucího ke vzniku života - je

[1] Z řeckého výrazu φαινόμενον (*fainomenon*), který je odvozen od slovesa φαίνεσθαι (*fainestai*), jež znamená: ukazovat se. Fenomén lze tak chápat jako: jev; to, co se ukazuje; něco ukazujícího se; něco zřejmého, a to bez ohledu na to, zda jde o skutečnost nebo klam. Tedy to, co je přístupné našemu vědomí a zkušenosti, ale nikoli samotnou věc ve své podstatě.

přítomnost organických sloučenin, jejichž zdroje a dostupnost jsou tradičně spojovány s endogenními procesy na planetách, například atmosférickou elektřinou [11], UV zářením [12] či hydrotermální aktivitou [13], [14].

Výzkum stáří impaktních kráterů na Měsíci však v osmdesátých letech minulého století vedl vědce k předpokladu, že planety prošly v prvních stovkách milionů let vývoje Sluneční soustavy érou tzv. velkého bombardování v důsledku doznívající planetární akrece [15], [16]. Zásadní práce Carla Sagana a Chrystophera Chyby z počátku 90. let minulého století [17], [18] formulovaly hypotézu, že významnou roli v evoluci prebiotického prostředí rané Země sehrály dopady (impakty) asteroidů a komet. Ze stejného časového rámce máme i nepřímé důkazy o výskytu prvních živých struktur, přičemž ty nejoptimističtější z nich ukazují už na dobu před 4,1–4,28 miliardami let [19], [20]. Uplynulé tři dekády výzkumu přinesly řadu poznatků zdůrazňujících roli impaktů v prebiotické evoluci Země. Dopadající tělesa primitivních asteroidů a komet mohla přinášet organické a těkavé sloučenin [17], [21], zatímco vznikající impaktní plazma mohlo být zdrojem energie pro okamžitou syntézu základních prebiotických molekul [22]–[24]. Horký kráter pak mohl představovat unikátní niku podporující komplexnější reakce prebiotické syntézy po tisíce až statisíce let [25]–[27].

Předkládaná disertační práce poté shrnuje teoretické i experimentální poznatky všech tří základní důsledků impaktů asteroidů a komet pro prebiotickou chemii rané Země:

I) exogenní transport organické hmoty obsažený v dopadajících tělesech,

II) endogenní syntéza organických látek působením impaktního plazmatu,

III) endogenní syntéza prebiotických molekul v prostředí horkého kráteru

Získané experimentální a teoretické poznatky práce shrnuje do uceleného obrazu hypotézy vzniku života v přímém důsledku impaktů v návaznosti na práce publikované na toto téma, např. [13], [14], [17], [25], [28].

Důsledky impaktů pro prebiotickou evoluci se nemusí týkat pouze rané Země, ale i Venuše, Marsu a exoplanet, jejichž chemická evoluce byla impakty rovněž ovlivněna. Pozornost je upřena především k Marsu, jehož mrazivý povrch, z více než dvou třetin starší 3,5 miliardy let, by mohl dodnes uchovávat fosilizované stopy prebiotické chemie [27], [29], [30], ačkoli samotný život na Marsu nikdy vzniknout nemusel.

Ve zbytku této kapitoly je poskytnut stručný vhled do vybraných aspektů současného vědeckého poznání související s náplní předkládané disertační práce.

Nejprve v **Sekci 1.1** shrneme do současného pohledu na život a pátrání po stopách jeho možného vzniku jak na Zemi, tak i mimo naši planetu. Ukážeme si, že studium pozemských minerálů a hornin poskytuje nepřímé indicie sloužící k rekonstrukci podoby různých historických prostředí naší planety. Země je však po celou dobu své existence geologicky aktivním tělesem, jehož povrch je neustále

„recyklován“. Z tohoto důvodu je dostupnost materiálů pro nejmodernější laboratorní analýzy tím menší, čím hlouběji do minulosti se snažíme proniknout. Chybí zejména detailnější poznatky o éře hadaika (4,56–4,00 Gya, [31]), která je právě podstatná pro neoptimističtější odhady výskytu živých struktur na naší planetě [19], [20]. Stopy dávné prebiotické evoluce tak byly s největší pravděpodobností ze zemského povrchu navždy vymazány, což výrazně komplikuje snahy o objasnění původu života na naší planetě. Možné řešení však leží ve výzkumu těles Sluneční soustavy, zejména pak primitivních uhlíkatých asteroidů, již zmíněném povrchu Marsu či sběru meteoritů pocházejících z Venuše, Marsu a Země na povrchu Měsíce. Dalším stupněm poznání pak může být dálkové studium exoplanet, jejichž pestré množství může, ze statistického hlediska, otevřít pomyslné okno do minulosti naší planety.

V **Sekci 1.2** shrneme současnou představu o vzniku Sluneční soustavy a vývoji rané Země. Ukážeme si, proč a jak mohly dopady, zejména primitivních uhlíkatých asteroidů či komet, ovlivnit prebiotickou evoluci na rané Zemi, případně i na ostatních terestrických planetách. Současné poznatky z laboratorního studia těchto tělese skrze meteority - fragmenty meziplanetární hmoty, jež přežily průlet zemskou atmosférou a dopadly na povrch Země - jsou představeny v **Sekci 1.3**. Zvláštní pozornost je věnována primitivním uhlíkatým chondritům typu Ivuna (CI chondrity) a vzorkům asteroidu 162173 Ryugu (dále jen Ryugu), které byly odebrány (2019) a zpětně dopraveny Zemi (2020) kosmickou misí *Hayabusa-2* [32]. Pro oba zmíněné materiály je charakteristicky vysoký obsah organické hmoty a vody vázané v hydratovaných minerálech [3], [5], [8], [33]. V **Sekci 1.4** je poté uveden přehled laboratorního studia organické hmoty v planetárních materiálech. Přehled je zaměřen jak na laboratorní postupy využívající klasické analýzy mokrou cestou (**Sekce 1.4.1**), tak laboratorního *in situ*[2] studia pomocí moderních mikroskopických a mikroanalytických technik zachovávající kontext vztahu organické hmoty s okolními minerály ((**Sekce 1.4.2**)).

Závěr kapitoly (**Sekce 1.5**) poskytuje rámcový přehled současných přístupů k teoretickému a experimentálnímu studiu impaktních událostí. Pozornost je věnována především využitelnosti laserových experimentů k simulaci impaktního plazmatu (**Sekce 1.5.3**), které jsou v této práci použity. Zmíněn je také impakt komety Shoemaker-Levy 9 (**Sekce 1.5.1**), jejíž úlomky se v červenci 1994 zřítily do atmosféry Jupiteru [34], [35]. Celá událost byla pozorována několika pozemskými i kosmickými teleskopy, přičemž spektroskopická pozorování prokázala transformaci chemického složení okolí v dopadu [36]–[39]. V současnosti jde o jediné přímé pozorování impaktu mimo naši planetu.

[2] V této práci jde o laboratorní studium materiálu v jeho původní podobě. Nejde o klasické použití tohoto termínu, běžně chápaného ve smyslu analýzy „v místě“. Více v **Sekci 1.4.2**.

1.1 Význam planetárních věd v současnosti

Země je doposud jedinou námi známou planetou, na které lze nalézt přímé důkazy o existenci současných i minulých forem života. Podle našich dosavadních poznatků je stáří Země určeno na 4,54 miliardy let s odchylkou 50 milionů let [40]–[42]. Během této doby prošla naše planeta řadou změn [43], [44], přičemž podoba mnohých vývojových období je jen stěží srovnatelná se současným pozemským prostředím. Z hlediska výskytu prvotních forem života sahají ty nejoptimističtější scénáře až do období před 4,28 miliardami let (Gya, *Gigayears ago*) [20].

Vyvstává tak několik otázek ohledně vzniku a vývoje života na Zemi. Jak se z původně nehostinného prostředí rané Země pokryté lávovými oceány [45], doprovázené četnými dopady asteroidů [15], [16], [46], intenzivním vulkanismem [47] a zvýšeným tokem UV záření z mladého Slunce [48] mohl nakonec vyvstat komplexní život schopný tázat se po původu své vlastní existence? Je možné s jistotou určit, kdy a jak přesně život na naší planetě vznikl? a je navíc možné, že k podobným jevům docházelo/dochází i jinde ve vesmíru?

1.1.1 Současný pohled na život a jeho vznik

Vznik života na Zemi a jeho možný výskyt na jiných kosmických tělesech je stále otevřenou otázkou, přičemž cesta k jejímu zodpovězení se v současné době nachází v těžišti několika vědních oborů, především pak astronomie, fyziky, geologie, chemie a biologie. Abychom se mohli původem života zabývat, je nutné nejdříve nahlédnout do našeho současného předporozumění pojmu „život“. To znamená uvědomit si, jakým způsobem na život nahlíží člověk 21. století. V kontextu této práce však, s veškerým respektem a úctou k filozofickým a humanitním pohledům, omezíme náš záběr pouze na čistě fyzikálně-chemicko-biologickou funkční podstatu života.

Ačkoli se nám pojem „život“ na první pohled jeví jako zcela intuitivní, nebyla ve skutečnosti dodnes formulována univerzální definice tohoto jevu, která by navíc zahrnovala všechny úrovně jeho komplexity. Takováto definice by přitom byla centrálním dogmatem pro objasnění jeho možného vzniku a vývoji na Zemi či kdekoli jinde ve vesmíru.

Trifonov ve své studii (2011) [49] provedl analýzu slovních pojmů vyskytujících se ve 123 definicích života. Skupinová analýza těchto definic odhalila, že nejčastěji se vyskytujícími výrazy (kromě samotného pojmu život) jsou: systém, hmota, chemický, komplexita, reprodukce, evoluce, energie a schopnost. Všechny tyto pojmy lze přitom odvodit z našich základních fyzikálně-chemických a biologických úvah o podstatě života. Z dnešního pohledu se tak život jeví jako samoudržitelný chemický systém schopný darwinistické evoluce. Koncepty systému a samoudržitelnosti poté implikují jevy jako výměna hmoty a energie s okolím a růst komplexity (***Obrázek 1.1.1***, ***Paney A*** a ***B***).

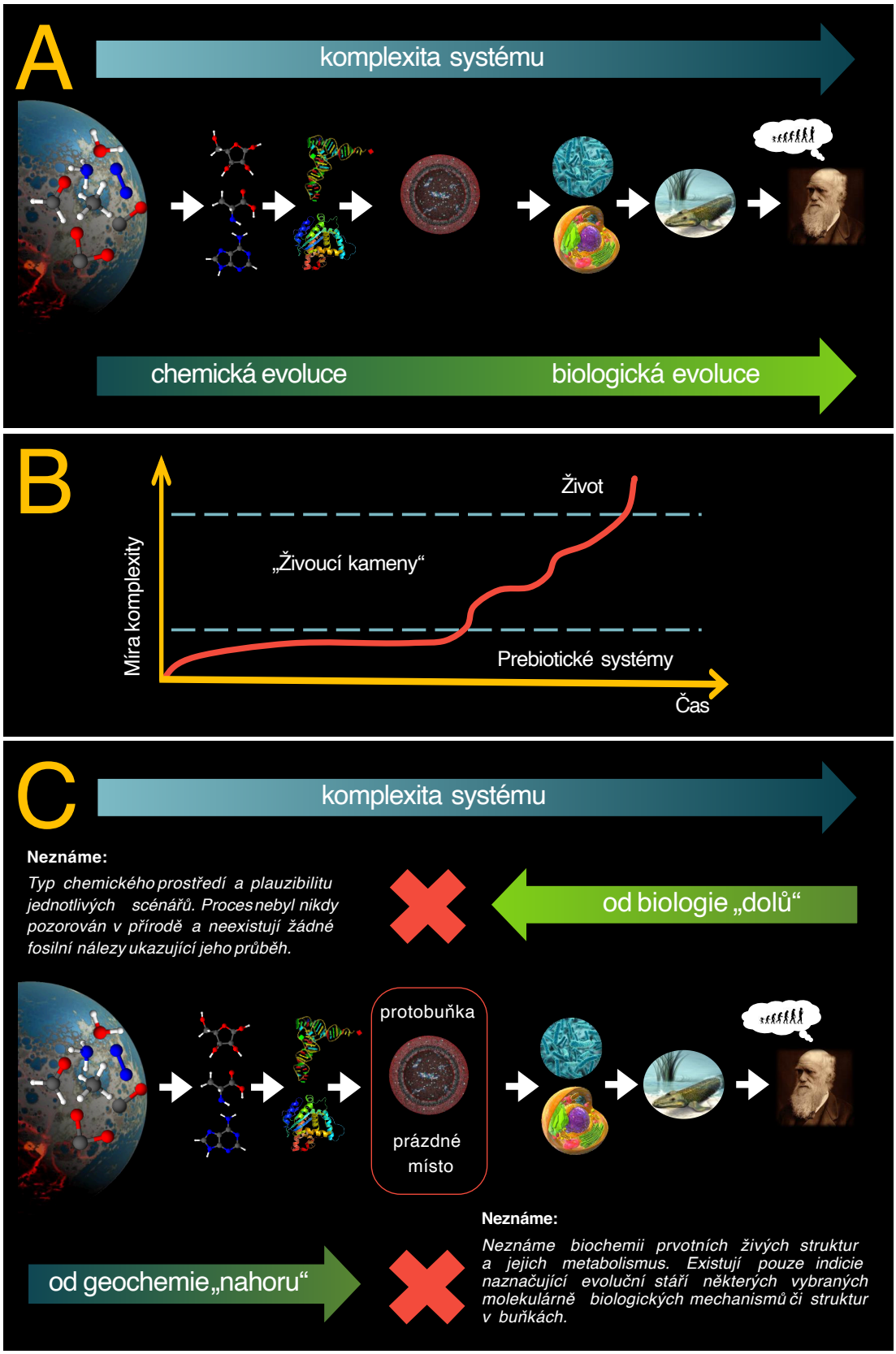
Tyto jevy jsou patrné na všech úrovních složitosti života, od sub-buněčné přes buněčnou až po mnohobuněčnou organizaci. Pojmy jako schopnost a evoluce jsou poté úzce spjaty s replikací a variabilitou, které se se životem pojí jak z Darwinova čistě biologického pohledu, tak z moderní molekulárně-biologické a genetické perspektivy. Na základě současných poznatků rovněž víme, že námi známý život je založen převážně na derivátech organických sloučenin uhlíku ve vodném prostředí. Existují sice i teorie, které zvažují alternativní biochemie založené na neuhlíkatých sloučeninách [51] či jiných rozpouštědlech [52]. V této práci se však těmito úvahami zabývat nebudeme a zaměříme se pouze na problematiku spojenou s námi vlastní podstatou biochemie [53].

Jak uvádí Sutherland ve svém přehledovém článku (2015) [28], na studium vzniku života lze v zásadě nahlížet dvěma vzájemně odlišnými způsoby: od biologie „směrem dolů“ a od geochemie „směrem nahoru“ (***Obrázek 1.1.1***, ***Panel C***), přičemž oba způsoby mají své výhody, ale i významné limity.

Z pohledu biologie lze postupný vývoj života zkoumat pomocí fylogenetiky, která se zabývá vývojovými vztahy mezi jednotlivými organismy [54], čehož je využíváno při studiu biologické evoluce. Tento analytický přístup má poté tu výhodu, že jako předmět svého zájmu používá reálný živý systém, který je sám o sobě důkazem vzniku a vývoje života. Podstatnou limitací tohoto přístupu pro naše studium je nicméně skutečnost, že není schopen proniknout hlouběji než k rozdělení života do tří základních domén [55] (prokaryota, eukaryota a archea). Předcházející vznik prvotní buňky a chemickou evoluci tímto způsobem (podle současných možností) odhalit nelze.

V případě pohledu od geochemie „směrem nahoru“ se zabýváme přímo chemickou evolucí, kdy jsou odhadovány procesy a studovány podmínky, jež mohly vést k abiotické syntéze jednoduchých biomolekul (aminokyseliny [11], nukleové báze [24], atd.), jejich následným spojováním do oligopeptidů [56] či olegonukleotidů [57]; a následně navázat tvorbou prvotních autokatalytických a sebereplikačních struktur (RNA molekul) až po vznik první buňky. Limitací tohoto syntetického postupu je, že neznáme přesný typ chemického prostředí a pravděpodobnost jednotlivých prebiotických scénářů, jelikož takovéto procesy nebyly nikdy pozorovány ani v přírodě, ani ve fosilních nálezech. Současný výzkum se tak ubírá směrem k identifikaci pravděpodobných prebiotických scénářů, které se v prostředí raných planet mohou odehrávat.

V této práci se zaměříme na první klíčový krok ve vzniku života, tedy na vznik a dostupnost organických sloučenin v prostředích, kde k tomuto jevu došlo. Předpokládáme, že život na Zemi vznikl v prostředí rané vývojové fáze naší planety a nebyl sem dopraven žádným cizím tělesem, jak navrhuje klasická hypotéza panspermie a různé modifikace této hypotézy [58], [59]. Tento předpoklad nikterak nevylučuje možnost, že by primitivní formy života mohly být do prostředí planet transportovány dopadajícími tělesy, pouze poukazuje na skutečnost, že takovýto scénář problematiku vzniku života pouze odsouvá do neurčita, avšak neřeší jeho



Obrázek 1.1.1: *Současný pohled na vznik života.* ***Panel A****: Schematické znázornění evoluce života od jednoduchých anorganických molekul po entitu uvědomující si svou vlastní existenci.* ***Panel B****: Schematické znázornění růstu komplexity života v čase.* ***Panel C****: Schématické znázornění studia vzniku života přístupy od geochemie „nahoru“ a od biochemie „dolů“. Převzato a upraveno z autorovy diplomové práce [50].*

skutečný původ. Přesto bude role dopadajících těles pro tuto práci podstatná, a to z pohledu transportu organických sloučenin obsažených v těchto tělesech a vlivu jejich dopadu (impaktu) na chemickou přeměnu planetárního prostředí.

1.1.2 Současný pohled do minulosti naší planety

Datování vzniku života na Zemi zůstává dosud nejisté. Nejčastějšími důkazy o raném životě jsou (mikro)fosílie a poměry izotopů uhlíku. Nejstřízlivějším odhadem prvotního výskytu živých struktur jsou fosílie stromatolitů — vrstevnatých sedimentárních struktur vzniklých v důsledku činnosti mikroorganismů. Nejstarší stromatolity byly nalezeny ve formaci Dresser ve skupině Warrawoona v severozápadní Austrálii a jejich stáří je odhadováno až na 3,5 miliardy let [60]. Staršími důkazy mohou být pravděpodobně fosilizované mikroorganismy nalezené ve vzorcích na železo bohatých sedimentů z oblasti Nuvvuagittuq v Quebecu (Kanada), které jsou staré minimálně 3,77 a možná až 4,28 miliardy let [20]. Dalším, nejspekulativnějším důkazem přítomnosti raného života, je přítomnost inkluzí biogenního uhlíku [61], který se vyznačuje ochuzením o izotop ^{13}C. Tato hypotéza vychází ze skutečnosti, že život preferuje fixaci lehčího izotopu uhlíku ^{12}C. Nejstarším důkazem tohoto typu je objev grafitové inkluze vykazující ochuzení o izotop ^{13}C v jediném zrnu zirkonového silikátu z oblasti Jack Hills v západní Austrálii, jejíž stáří je odhadováno na 4,1 ± 0,1 miliardy let [19]. Ať už se život na Zemi objevil kdykoli v uvedeném časovém rozmezí, můžeme říci, že pro vznik života a jemu předcházející prebiotickou chemii jsou relevantní ta nejstarší období, počínaje předgeologickou érou (hadaikem, 4,56–4,00 Gya, [31]) a konče počátkem starohor (raným archaikem, 4,00–3,50 Gya).

Z pohledu syntetického přístupu od geochemie „směrem nahoru“ (viz ***Obrázek 1.1.1***, ***Panel C***) je pro pochopení prebiotické evoluce klíčový odhad a porozumění podmínkám a procesům, jež na Zemi v období hadaika a případně archaika panovaly. Vzhledem k tak vysokému stáří lze podobu tehdejších prostředí, na jejichž základě je teprve možné vytvořit model prebiotické evoluce, rekonstruovat pouze pomocí geologických a geochemických poznatků. Horniny a minerály jsou schopny ve svých strukturách (v podobě krystalografické soustavy, poměrů zastoupení jednotlivých minerálů, specifických substitucí prvků v krystalových mřížkách) ukládat informace jak o podmínkách, za kterých byly vytvořeny (primární mineralogie), tak o procesech, kterým byly v průběhu své existence vystaveny (sekundární mineralogie). Při utuhnutí taveniny dokáže minerál nebo skupina minerálů uložit informace jak o svém stáří (radioizotopové datování) tak o teplotě (geotermometry), tlaku (geobarometry) či fugacitě kyslíku (minerální pufry – redoxní stav prostředí), za kterých byly vytvořeny [62].

Výhodou tohoto přístupu je téměř neomezená dostupnost pozemského materiálu, který jsme schopni vzorkovat a následně podrobit nejmodernějším la-

boratorním analýzám. Naopak zásadní nevýhodou je skutečnost, že Země je po celou dobu své existence geologicky aktivním tělesem, které podléhá neustálým změnám svého prostředí. Významnou roli v těchto změnách hrají zejména tektonické procesy [63], [64].

Desková tektonika je klíčovým procesem, který zásadně přispívá k udržení obyvatelnosti pozemského prostředí [65]. Například umožňuje efektivní, ale zároveň šetrné ochlazování planety či zajišťuje neustálou recyklaci zemské kůry, která podporuje koloběh chemických prvků. i když tato recyklace dlouhodobě prospívá vývoji života, zároveň omezuje dostupnost materiálů (minerálů a hornin), které nesou informace potřebné k rekonstrukci prehistorických prostředí. Čím hlouběji do minulosti se pak pokoušíme proniknout, tím zákonitě méně těchto materiálů máme k dispozici.

Za nejstarší pozůstatky zemské kůry jsou považovány horniny z komplexu Acasta Gneiss nacházející se u města Yellowknife v Severozápadních teritoriích v Kanadě. Vznik těch nejstarších byl datován na dobu před 4,031 ± 0,003 miliardami let [66]. Takto starý materiál je obzvláště přínosný, uvědomíme-li si, že průměrné stáří kontinentální kůry je ∼2 miliardy let, a v případě oceánské kůry dokonce pouze ∼60 milionů let. Prvotní zemská kůra nicméně vznikala již daleko dříve, podle řady odhadů již před ∼ 4,40 – 4,30 miliardami let [47], [67]–[69]. Jakékoli pozůstatky této prvotní kůry však byly nenávratně ztraceny až do pozůstatků z Acasta Gneiss, jejichž stáří je často považováno za hranici mezi období hadaika a archaika.

Za nejstarší dochovaný materiál jsou považovány krystaly zirkonu nalezené v metamorfovaném pískovcovém konglomerátu v oblasti Jack Hills v západní Austrálii. Tyto vysoce refrakterní krystaly, které vznikly za vysokých teplot, dokázaly odolat přetavení v zemském plášti, a proto představují vzácný, ale zásadní zdroj informací o podmínkách v tomto raném období Země. Jejich stáří bylo určeno na 4,404 ± 0,008 miliardy let [67], což v současnosti představuje nejstarší známý důkaz přítomnosti pevné zemské kůry[3]. Kromě toho nám izotopové poměry v zirkonech z Jack Hills mohou poskytnou informace o výskytu prvních oceánů [70], redoxním stavu tehdejšího prostředí [71] nebo již výše zmíněné přítomnosti pravděpodobného biogenního uhlíku [19].

1.1.3 Výzkum Sluneční soustavy – rozšíření obzorů mimo Zemi

Zirkony z oblasti Jack Hills nám díky své schopnosti „přežít“ přetavení v zemském plášti poskytují cenné informace o podmínkách a procesech, které mohly panovat v nejranějších obdobích Země. Jejich výskyt je však velmi vzácný a dostupnost

[3]Striktně vzato jsou nejstaršími pozůstatky zemské kůry právě zirkony z oblasti Jack Hills. Horniny z komplexu Acasta Gneiss však představují sice částečně zvětralou, ale nepřetavenou formu kůry, zatímco zirkony z Jack Hills jsou pouze rezidua po přetavení původní kůry v zemském plášti

materiálu pro laboratorní studie je tak omezená. Zároveň jakékoli stopy prebiotické evoluce organických látek z období hadaika budou, na rozdíl od zirkonů, během přetavení v plášti nevratně ztraceny, přestože organický charakter uhlíku může být v určitých případech zachován [72], [73].

Přesná rekonstrukce prostředí rané Země a identifikace možných prebiotických scénářů prostřednictvím studia pozemských hornin a minerálů se tak z výše uvedených důvodů jeví jako velmi málo pravděpodobná. Rozvoj pozemských observačních systémů a kosmických technologií nám však dovoluje posunout obzory našeho poznání i za hranice naší planety. A ačkoli je Země, stejně tak jako každé jiné kosmické těleso, do jisté míry unikátní, vesmír nabízí širokou škálu rozmanitých prostředí, jejichž povahu lze alespoň částečně spojit s ranými vývojovými fázemi naší planety [29], [74]–[76].

Tělesa Sluneční soustavy jsou pak logicky našemu poznání nejblíže. Jejich průzkum je tradičně dělen na:

a) studium meteoritů,

b) dálkový průzkum pomocí pozemských teleskopů,

c) studium jednotlivých těles pomocí orbitálních sond, přistávacích sond (landerů) a povrchových vozítek (roverů) a v budoucnosti také dronů (helikoptéry, ponorky).

Poznatky získané z těchto studií nám poskytují cenné informace o povaze stavebních bloků planet (asteroidy), o rozdílné evoluci původně podobných těles (Země v porovnání s Marsem a Venuší) nebo o exotických prostředích, která však kdysi mohla panovat i na rané Zemi (například vysoká míra vulkanismu na Jupiterové měsíci Io [77] či bohatá fotochemická produkce organické hmoty v redukční atmosféře Saturnova měsíce Titanu [75], [78], [79]). Z hlediska prebiotické evoluce je rovněž významné studium podpovrchových oceánů na ledových měsících Europě [80] a Enceladu [81]. Pro naši problematiku je zvláště významný výzkum primitivního chondritického materiálu a studium povrchu Marsu.

Meteority (a) tvoří rozmanitý soubor (mezi)planetární hmoty [2], [82], která přežila průlet zemskou atmosférou a dopadla na její povrch. Představují tak relativně levný zdroj mimozemského materiálu, který je dostupný pro laboratorní analýzy. Meteority mohou zahrnovat původní primitivní materiál (chondrity), jenž zkondenzoval z protoplanetární mlhoviny [2], [83], [84] a byl vstupní surovinou pro formování planet. Mohou však také představovat fragmenty již diferencovaných těles, která prošla výrazným přetavením původního chondritického materiálu a před svým roztříštěním vykazovala známky výskytu kůry (achondrity), separace silikátové taveniny a železné slitiny (siderity – kamenoželezné meteority), nebo dokonce obsahovala již vytvořená železná jádra (siderolity – železné meteority).

Významnými jsou také lunární a marťanské achondrity, které představují kusy povrchu Měsíce a Marsu. Tyto materiály byly v důsledku impaktu z povrchu svých mateřských těles vyvrženy do vesmíru a po určité době dopadly na Zemi. V případě marťanských achondritů jde zatím o jediné fyzické vzorky povrchu Marsu, které má lidstvo k dispozici pro laboratorní výzkum. Tento stav potrvá až do přinesení vzorků povrchu Marsu plánovanou misí *Mars Sample Return* (NASA–ESA) [85].

Z hlediska studia prebiotické evoluce má zásadní význam studium primitivních uhlíkatých chondritů, jako jsou především meteority petrologického typu 1 [86], pro které je typický vysoký obsah chemicky vázané vody a organické hmoty. Jednou nejvýznamnějších skupin jsou CI (*Ivuna-like*) chondrity – primitivní materiály s prvkovým složením velmi podobným sluneční fotosféře [87], jejichž mateřská tělesa mohla hrát klíčovou roli v transportu těkavých sloučenin a organického materiálu na povrch raných terestrických planet [21], [88].

Význam studia těchto materiálů je v současnosti ještě výraznější díky nedávným návratům vzorků odebraných přímo z primitivních uhlíkatých asteroidů 162173 Ryugu (JAXA, 2020) [89], [90] a 101955 Bennu (NASA, 2023) [9]. Laboratorní studie těchto vzorků odhalily jejich podobnost s CI chondrity. Na rozdíl od meteoritů však tyto vzorky nebyly vystaveny procesům spojeným s průletem zemskou atmosférou ani oxidačním účinkům pozemského prostředí [91]. Díky tomu nám dovolují nahlédnout na dosud „nejčistší“ (*the most pristine*) formu ∼4,5 miliardy let starého anorganického i organického materiálu, který byl pravděpodobně přinášen na rané terestrické planety dopadajícími asteroidy [21], [88].

Podrobnější úvod ke studiu ke studiu těles (mezi)planetární hmoty, včetně asteroidu 162173 Ryugu a mise *Hayabusa-2*, je uveden v **Sekci 1.3** . V **Sekci 1.4** je stručně představena problematika laboratorního studia organické hmoty v mimozemských materiálech. Experimentální studium organické hmoty ve vzorku asteroidu Ryugu a v uhlíkatém chondritu Ivuna (CI) je poté součástí této práce a jeho výsledky jsou prezentovány v **Sekcích 4.1.1** a **4.1.2**.

Význam Marsu, jakožto potenciálního „zamrzlého muzea“ prebiotické evoluce, byl představen již v autorově diplomové práci [50]. Mars se od Země v mnoha ohledech značně odlišuje (například menší velikostí a hustotou či větší vzdálenost od Slunce), avšak existují předpoklady, že si ve svých raných obdobích byly obě planety z hlediska celkového rázu prostředí velmi podobné [29], [92], [93]. Rudá planeta tak kdysi mohla disponovat prostředím s hustou atmosférou, bohatou hydrosférou a snad i probíhající prebiotickou syntézou. Postupem času se však proměnila v pustý a většinu času zamrzlý svět s velmi řídkou atmosférou (6 mbar, převážně CO_2), bez výraznějších známek geologické a vulkanické aktivity.

Pro nás je u Marsu zásadní absence deskové tektoniky, díky čemuž je jeho povrch daleko starší než-li neustále se „recyklující“ povrch Země[94]. Vede se sice diskuse, zda Mars mohl ve svých raných fázích disponovat určitou formou

deskové tektoniky [95], nicméně její vliv na recyklaci marťanského povrchu není považován za významný. Dvě třetiny dnešního povrchu Marsu jsou starší než 3,5 miliardy let [29], přičemž některá místa dosahují stáří až 4 miliard let [96]. Povrch Marsu tak může uchovávat stopy procesů, které jsou relevantní pro prebiotické podmínky [30]. Sonda *Curiosity* [97] například našla známky 3,5 miliardy let staré organické hmoty [6] „zakonzervované" v jílovci (*mudstone*) odebraném v Galeově kráteru.

Povrch Marsu by tedy mohl doposud uchovat fosilní stopy dávné evoluce raného života, která probíhala také na Zemi. Limitujícím faktorem je však relativní náročnost kosmických misí a výzkumu *in situ*[4]. Další možností je sběr meteoritů na povrchu Měsíce, kde se mohou nalézat vzorky povrchu nejenom Marsu, ale také Země a Venuše.

1.1.4 Výzkum exoplanet – hledání Země 2.0

Výzkum starých pozemských materiálů poskytuje poznatky, které mohou přispět k částečné představě o planetárním prostředí rané Země. Tuto představu lze dále rozšířit zkoumáním jiných kosmických těles Sluneční soustavy, od meziplanetární hmoty a ledových měsíců až po samotné planety. Zejména Venuše a především Mars mohou pomoci rozklíčovat historii naší planety.

Rekonstrukce jejich prostředí je však ze své podstaty retrospektivní disciplínou, která vytváří modely prostředí na základě geologických a geochemických poznatků[5]. Jinými slovy, jakýkoliv model prehistorických prostředí naší planety, ale i historie jiných těles, je založen na interpretaci nepřímých důkazů, přičemž podobu takovýchto prostředí nebude nikdy možné potvrdit přímým pozorováním. Navíc je množství těles ve Sluneční soustavě omezené, a vzhledem k jedinečnosti každého kosmického tělesa by rekonstrukce rané Země měla být založena spíše na statisticky významném souboru pozorovaných objektů a nikoli pouze na studiu několika těles.

Širší úhel pohledu nám může v současnosti poskytnout pozorování a výzkum exoplanet [98]. Toto odvětví zažívá rozkvět od doby, kdy Mayor s Quelozem (1995) [99] jednoznačně prokázali existenci planetárního objektu obíhajícího kolem Slunci podobné hvězdy. Planeta 51 Pegasi b (označovaná také jako Dimidium) dosahuje přibližné dvojnásobku velikosti našeho Jupitera, avšak svou mateřskou hvězdu spektrální třídy G2IV (Slunce je klasifikováno ve třídě G2V) obíhá ve vzdálenosti ∼0,05 AU, což je dokonce blíže, než obíhá Merkur Slunce (∼0,39

[4]Zde je termínem *in situ* myšlen výzkum „v místě". Tedy přímý výzkum povrchu Marsu pomocí povrchových vozítek (roverů)

[5]V planetárních vědách je každé kosmické těleso považováno za unikátní, a stejně tak by měly být vnímány i procesy a podmínky, které na nich probíhají. V případě Marsu by tedy studium jeho povrchu mělo být nazýváno areologie a chemické procesy na Marsu pak areochemie (odvozeno od řeckého boha Área, ekvivalentu boha Marta). Nicméně předpona „geo"- je v současné vědecké praxi tak zakořeněna, že se běžně používá ve spojitosti s jakýmikoli kosmickými tělesy

AU). Tento jev byl do svého objevu nepředstavitelný a ukazuje na skutečnost, že planety mohou v průběhu svého vývoje procházet výraznými změnami svých oběžných drah [100].

Nutno podotknout, že s postupem času se ukázalo, že objevu exoplanety 51 Pegasi b předcházela řada nepotvrzených detekcí exoplanet (viz např. [50], [101]). Přesto je prvenství v objevu exoplanet přisuzováno Mayorovi s Quelozem.

Dodnes bylo identifikováno více než 5700 exoplanet [102] představujících rozmanitý soubor objektů, jež mají i nemají své analogy ve Sluneční soustavě [98]. Byly tak objeveny exoplanety různých velikostí (od plynných obrů větších než Jupiter po kamenné planety velikosti Země či Marsu), povrchových teplot (od horkých světů umožňujících výskyt roztavených kovů až po ledové planety), orbitálních parametrů (planety, které obíhající svou mateřskou hvězdu v řádech pouze dnů či hodin, planety s vázanou rotací – planeta je, stejně jako náš Měsíc, po celou svou dobu přivrácena k mateřské hvězdě pouze jednou stranou) či exoplanet obíhající dvě hvězdy najednou.

Pokud se zaměříme na exoplanety s vlastnostmi velmi podobnými Zemi, jako jsou velikost, hustota či vzdálenost od mateřské hvězdy, získáme širší soubor planetárních analogů naší planety, než jaký nám nabízí samotná Sluneční soustava. Pro naši problematiku je rovněž velmi přínosné pozorovat hvězdné systémy různého stáří – od těch, kde se planety teprve formují, přes systémy ve věku srovnatelném s naším, až po starší systémy. Tyto nám mohou poskytnout cenné informace o vývoji planetárních soustav a možná pomoci předpovědět budoucnost Sluneční soustavy.

Rozdělením pomyslného souboru Zemi podobných planet podle stáří mateřských hvězd [103] získáme planetární analogy Země, které navíc odpovídají různým fázím jejího vývoje. Tento přístup nám může umožnit otevřít pomyslné okno do minulosti naší vlastní planety a v reálném čase[6] sledovat exoplanetu podobnou rané Zemi, například během období intenzivního bombardování okolní meziplanetární hmotou a právě probíhající prebiotickou evolucí [76].

Největší limitací pro současný výzkum exoplanet je jejich vzdálenost. Nejbližší exoplanetou je Proxima Centauri b, vzdálená 4,24 světelných let (ly, *light years*) [104]. Ty doposud nejvzdálenější více než 20 000 ly. Studium exoplanet je proto v současnosti omezeno pouze na vzdálená pozorování, přičemž jakékoli informace o chemické složení a procesech může být získána pouze spektroskopií. Jakýkoli „bližší“ průzkum exoplanet (i té nejbližší) pomocí orbitálních sond či dokonce povrchových vozítek je, alespoň v tomto století, vysoce nepravděpodobný.

[6] Ve skutečnosti nikdy nepůjde o přímé pozorování, uvážíme-li rychlost světla jako limitaci. Pozorováním hvězdy vzdálené například 1000 světelných let budeme budeme schopni sledovat její stav před 1000 lety. Nicméně i takovéto časy jsou pod rozlišovací úrovní planetární evoluce.

1.2 Vznik a vývoj planetárních systémů

Naše současná představa o vzniku a vývoji Sluneční soustavy, stejně jako dalších planetárních systémů, vychází z široce uznávaného modelu známého jako mlhovinová hypotéza. Podle tohoto modelu se planety Sluneční soustavy zformovaly z hmoty, která se shlukovala uvnitř zploštělého disku prachu a plynu – dnes nazývaného protoplanetární disk – rotujícího kolem mladého Slunce. Základy této hypotézy byly položeny již v roce 1734 Emanuelem Swedenborgem [105], na nějž později navázali Immanuel Kant [106] a Pierre S. Laplace [107]. Od té doby se tato problematika značně rozvinula, což zahrnuje vytvoření vlastního teoretického aparátu, matematických modelů a v neposlední řadě rozvoj observačních technik, které umožňují pozorovat rodící se planetární systémy „v přímém přenosu“ [108]–[110]. Koncepční základ je však stále tvořen původními myšlenkami z 18. století.

1.2.1 Vznik Sluneční soustavy a planetárních systémů

Podle současných poznatků začala Sluneční soustava vznikat před přibližně 4,6 miliardami lety gravitačním kolapsem části obřího plynoprachového oblaku, který byl pozůstatkem po výbuchu supernovy. Přesné stáří Sluneční soustavy se odhaduje pomocí geochronologie refraktorních vápenato-hlinitých inkluzí (***C**alcium-**A**luminium-rich **I**nclusions*, CAI), které jsou považovány za jedny z prvních minerálních fází kondenzujících v protoplanetárním disku [111]. Nejstarší CAI byly nalezeny v matrici primitivního uhlíkatého chondritu NWA 2367 (CV3) a jejich stáří bylo stanoveno pomocí radiometrického datování metodou ^{207}P–^{207}Pb na 4,5682 ± 0,0002 miliardy let [112]. K samotnému kolapsu oblaku pak muselo zákonitě docházet dříve, avšak tento časový interval nelze dosud určit.

To, zda dojde ke smrštění řídkého a elektricky neutrálního plynoprachového oblaku, je dáno především jeho hmotností, hustotou a teplotou. Pokud by byla hustota oblaku příliš nízká a jeho teplota naopak příliš vysoká, gradient tlaku plynu by převážil nad přitažlivou gravitací a oblak by se spíše rozplýval nežli kolaboval. Jednou z obecně přijímaných podmínek pro možný kolaps oblaku je Jeansovo kritérium [113], které je funkcí výše zmíněné hmotnosti, hustoty a teploty oblaku.

Přibližně 98 % materiálu oblaku bylo z převážné většiny tvořeno vodíkem vzniklým nukleosyntézou po velkém třesku. Zbylá 2 % hmoty byla tvořena prvky těžšími než helium vzniklými v nitrech hvězd předchozích generací. V průběhu smršťování se hmota postupně zhušťovala a zahřívala natolik, až v jejím středu došlo k zažehnutí fúzních reakcí přeměňujících vodík na helium za současné produkce energie, čímž vzniklo Slunce. Vnější část kolabujícího oblaku se poté z důvodu zachování momentu hybnosti zploštila do rotujícího disku. Takto vzniklý protoplanetární disk byl však příliš horký na to, aby mohlo být splněno Jeansovo kritérium, a tudíž planety nemohly vznikat přímo gravitačním kolapsem hmoty disku.

Jako nejlepším vysvětlení vzniku planet se pak jeví teorie akrece, podle které se planety zformovaly postupným spojováním mikroskopických prachových zrn do stále větších objektů. Obecně se předpokládá, že akrece mikroskopických prachových částic byla poháněna převážně elektrostatickými silami, zatímco u větších těles postupně dominovaly gravitační kolize [114]. V případě obřích plynných planet je rovněž nutno předpokládat nátok výrazného množství plynu na kamenný (ledovo-kamenný) zárodek planety. Výzkum akrece planet je poté postaven primárně na matematickém modelování a v poslední době i pozorování vznikajících exoplanetárních systémů. V případě Sluneční soustavy se předpokládá, že časová škála akrece planet probíhala v intervalu 10 až 100 milionů let, přičemž rozdíl v hmotnosti mikroskopických zrníček a výsledných planet může být 30 až 40 řádů [114]. Je tedy zřejmé, že takovýto proces je, alespoň v současné době, nemožné simulovat najednou.

Jednou z nejpřijímanějších teorií akrece je *core accretion* model navržený Safronovem (1972) [115]. Podle tohoto modelu jsou postupnou uspořádanou akrecí pevného materiálu (v časové škále 10^4–10^5 let) nejdříve vytvořeny planetesimály (objekty s průměrem 0,1–10 km). Následně může v některých oblastech protoplanetárního disku původně uspořádaný růst (*orderly growth*) planetesimál přejít do překotné fáze (*runaway growth*). V této fázi se začínají lokálně tvořit výrazně větší objekty, jejichž gravitace začíná významně ovlivňovat okolní materiál. Větší planetesimály začínají přitahovat a akumulovat menší tělesa daleko rychleji (10^2–10^3 km), než tomu bylo při uspořádaném růstu. Tím dochází ke vzniku planetárních embryí (10^2–10^3 km) či protoplanet (10^3–10^4 km). V určitém okamžiku však dojde k poklesu dostupného okolního materiálu a růst embrya či protoplanety se opět zpomalí a stabilizuje. V této fázi několik dominantních objektů (oligarchů) pokračuje v uspořádaném oligarchickém růstu (*oligarchic growth*) akrecí zbylých planetesimál či vzájemnými srážkami podobně velkých oligarchů (10^6–10^7 let). Po vytvoření samotných planet dochází k fázi pozdní akrece (*late accretion*), kdy na povrch hotové planety dopadají zbytky meziplanetárního materiálu.

Konkurenční teorií je takzvaný *pebble accretion* model navržený Janssonem a Johansonem (2014) [116], který na rozdíl od Safronova *core accretion* modelu [115] neuvažuje kontinuální růst těles, ale předpovídá skokový gravitační kolaps přibližně centimetrových „oblázků“ (*pebbles*) rovnou do těles velikosti planetárních embryí. Existují však také přístupy, které zahrnují při vzniku planet příspěvek obou zmíněných modelů [117], [118].

1.2.2 Raný vývoj planetárních těles

Růst planetárních embryí a jejich přerod v „hotové“ planety je doprovázen i řadou dalších procesů nežli prostým kumulováním pevného materiálu z akrečního disku (viz předchozí **Sekce 1.2**). Původní materiál, který zkondenzoval z protopla-

netárního disku, označujeme za primitivní a za jeho pozůstatky lze považovat chondritické meteority [2], [82], [83].

Tento primitivní materiál však v průběhu vývoje větších těles prošel významnými změnami. Kinetická energie, radioaktivní rozpady krátce žijících nuklidů (zejména ^{26}Al) či exotermické chemické reakce, všechny tyto procesy byly významným zdrojem tepla vznikajících planetárních těles [119]–[121]. V případě dostatečné velikosti objektu jsou produkované teplo a vlastní gravitace dostatečné k tomu, aby došlo k přetavení hmoty tělesa a následné separaci roztaveného materiálu podle hustoty [119], [121]–[123]. Tento proces se nazývá planetární diferenciace a je příčinou, proč je například struktura Země (v prvním přiblížení) rozdělena na železné jádro a silikátový plášť a kůru.

Proces diferenciace planetárních těles je zásadní, zejména pokud vezmeme v úvahu dostupnost jednotlivých prvků pro prebiotickou chemii na povrchu tělesa. Těžší prvky, jako je především železo, mají tendenci klesat směrem k jeho středu, zatímco lehčí silikátová tavenina je vytlačována směrem vzhůru. Separující se železná tavenina bude tvořit slitiny s ostatními siderofilními prvky (především s niklem, ale i s další *d*-prvky) a ochuzovat tak silikátový obal o jejich přítomnost. Některé studie navíc naznačují, že tvořící se slitiny železa mohou asimilovat také významné množství uhlíku, který je následně uzavřen v jádře a nemůže být dostupný pro prebiotickou chemii na povrchu planety [124], [125]. Nedávná studie Blancharda a kol. (2022) [126] nicméně ukazuje, že za vysokých tlaků odpovídajících formování jádra výrazně klesá siderofilní charakter uhlíku a jeho relativní ochuzení v silikátové tavenině nemusí být až tak významné. Přesto zůstává diferenciace tělesa a s ní spojená magmatická aktivita klíčovým faktorem ovlivňujícím povahu organického materiálu zabudovaného do planetárního tělesa v průběhu akrece.

Povaha akretovaného materiálu je rovněž nepřímo ovlivněna přítomností mateřské hvězdy. Nejvýznamnějším faktorem je teplotní gradient, který klesá směrem od mateřské hvězdy, a ovlivňuje tak povahu kondenzujícího materiálu. Z toho vyplývá i koncept takzvané „sněžné čáry“ (*snow-line*), která určuje pomyslnou hranici, kdy je z protoplanetárního disku možná kondenzace těkavých sloučenin včetně vody a organických prekurzorů [127]–[129]. V případě Sluneční soustavy bývá tato hranice pro vodu odhadována v rozmezí přibližně 2,7–3,0 AU. V případě těkavějších CH_4, NH_3 či CO je odhadována ještě dále.

Těkavé látky na raných terestrických planetách mohou pocházet jak z původního akretovaného materiálu, tak mohou být na povrch zformovaných planet přineseny dopadajícími tělesy [130]. Množství těkavých látek získaných během akrece závisí na struktuře protoplanetárního disku a vzdálenosti planety od mateřské hvězdy, kde se zformovala. Příkladem může být původ vody na Zemi.

Původ vody na Zemi je stále předmětem intenzivní vědecké diskuze. Vzhledem k tomu, že vnitřní část Sluneční soustavy byla na kondenzaci vody příliš horká, raná Země se musela zformovat jako „suchá“ planeta. Tuto teorii pod-

poruje podobnost izotopického složení zemského pláště s enstatickými chondrity (EC) [131]–[133]. EC chondrity se vyznačují nízkým obsahem vody a organických látek, stejně jako výskytem více redukovaných forem minerálů [82], což odráží jejich pravděpodobný vznik ve vnitřní, teplejší části protoplanetárního disku.

Z toho vyplývá, že voda na ranou Zemi musela být přinesena tělesy z vnějších oblastí Sluneční soustavy, jako jsou asteroidy a komety bohaté na vodu, ať už ve formě hydratovaných minerálů nebo vodního ledu [130]. Tuto teorii podporuje například podobnost poměru deuteria a vodíku (D/H) v pozemské vodě a uhlíkatých chondritech [21], [134], které vznikly ve vzdálenějších, chladnějších částech protoplanetárního disku.

Na druhou stranu, nedávná studie Pianiho a kol. (2020) [135] ukazuje, že množství vodíku vázaného v EC chondritech je dostatečné na vysvětlení dokonce trojnásobného množství vody v pozemských oceánech. Přestože nám tedy izotopické složení nabízí řadu informací o formování Sluneční soustavy, zůstává otázka původu vody na Zemi otevřená, což koneckonců platí i o ostatních procesech z tehdejší doby.

1.2.3 Pozdní akrece a bombardování

Konečné formovaní planet ve Sluneční soustavě bylo doprovázeno fází intenzivních dopadů (impaktů) těles meziplanetární hmoty, obecně známého jako pozdní akrece (*late accretion*)[7] [136]–[138]. Pro tuto fázi je podstatný transport primitivního materiálu na již diferenciovanou planetu. Při tom dochází ke zpětnému obohacení silikátového pláště planety o siderofilní prvky, které byly v průběhu diferenciace původního materiálu uzavřeny v železném jádře, či o transport těkavých sloučenin na „suchou“ planetu.

Důkazem o intenzivním bombardování vnitřních těles Sluneční soustavy může být například přítomnost kráterů povrchu Měsíce [69], [139]. Předpokládá se, že systém Země–Měsíc je pozůstatkem takzvaného *Moon-forming* impaktu, kdy před $\sim$ 4,45 Gya došlo k nízkorychlostní srážce (*low-velocity impact*) mezi ranou Zemí a protoplanetou velikosti Marsu zvanou *Theia* [140], [141]. Při této masivní kolizi došlo k vzájemnému promísení materiálů a následnému vzniku dvou těles. O společném původu materiálu Měsíce a Země pak svědčí například nerozlišitelné poměry izotopů kyslíku v pozemských horninách a vzorcích měsíčního povrchu přivezených misemi *Apollo* [142]. Izotopový poměr ^{182}Hf–^{182}W v těchto měsíčních horninách zase naznačuje, že k této srážce nedošlo dříve, než $\sim$60 milionů let po vzniku Sluneční soustavy [143].

Prvotní kůra obou těles vznikala krystalizací magmatického oceánu v průběhu následujících $\sim$100–150 milionů let [47], [68], [69]. Vzhledem ke zmíněné podobnosti Země a Měsíce se předpokládá, že prvotní zemská kůra byla pravděpodobně

[7] V literatuře je někdy tato fáze známa pod termínem *late veneer*, což by se dalo volně přeložit jako „pozdní dýhování“ nebo „pozdní vrstvení“.

velmi podobná současným anortozitickým (hornina bohatá na živce) měsíčním vysočinám[8] [68], [144].

Zatímco Země díky tektonickým procesům však v průběhu času stopy této prvotní kůry ztratila, u Měsíce se významná část této kůry zachovala a byla tak schopna zaznamenat historii impaktů [139]. Geochronologie těchto měsíční kráterů poté slouží k odhadu impaktních toků (*flux*) na povrch Měsíce, přičemž tento impaktní tok lze přeškálovat na ranou Zemi, Venuši a Mars [12].

Geochronologie měsíčních kráterů ukazuje na postupný exponenciální pokles četnosti impaktů. Toto období je označováno jako rané velké bombardování (EHB, ***E**arly **H**eavy **B**ombardment*) a je spojován s nevyhnutelnými kolizemi raných planet s okolním materiálem stále přítomným v protoplanetárním disku. Důsledkem zmíněného poklesu četnosti impaktů je postupný úbytek okolního materiálu v čase.

Na druhou stranu, některé studie ukazují na zvýšenou četnost impaktů v období ∼4,1–3,8 Gya [15], [16], [69]. Tento jev je nazýván pozdní velké bomabardování (LHB, ***L**ate **H**eavy **B**ombardment*) a jeho možnou příčinu vysvětluje model Nice, podle kterého došlo vlivem rezonance mezi Jupiterem a Saturnem k „odhození“ Neptunem na vzdálenější orbitu a jeho kolizi s přítomnými asteroidy a kometami [15], [145], [146]. Tato kolize vedla k vymrštění asteroidů a komet z jejich dříve stabilních drah směrem do vnitřní části Sluneční soustavy.

V protoplanetárním disku existuje „chemický“ gradient, kdy vnitřní, teplejší část je chudší na těkavé sloučeniny, zatímco ve vnější, chladnější části se vyskytují tělesa s vyšším obsahem těkavých látek a organické hmoty [147]. Dopady takovýchto „vlhčích“ těles na povrch „sušších“ vnitřcích planet Sluneční soustavy pak mohou znamenat výrazné obohacení planetárního prostředí o těkavé látky či organickou hmotu [17], [21].

Kromě transportu těkavých látek a organické hmoty mohou impakty působit rovněž jako významný zdroj energie pro přeměnu planetárního prostředí (viz **Sekce 1.5**). Impaktní plazma tak může například působit jako iniciátor prebiotické syntézy jednoduchých organických molekul [18], [148] až základních stavebních kamenů života, jako jsou nukleové báze a aminokyseliny [23], [24]. Zbytkové impaktní teplo pak může zase vytvořit z impaktního kráteru „prebiotický reaktor“, ve kterém mohou vznikat prebiotické sloučeniny i po stovky tisíc let [26], [27].

Je třeba zmínit, že existence LHB je dodnes předmětem diskuze a není zcela jisté, zda k tomuto jevu ve Sluneční soustavě vůbec došlo [16], [149]. Přesto mohou v planetárních systémech probíhat i jiné procesy, které mohou ovlivnit například migraci asteroidů [150]. Ke kontaktu materiálu pocházejícího z vnější části planetárního systému s vnitřními „suchými“ planetami může docházet i bez existence LHB. Důkazem mohou být například blízkozemní asteroidy 162173 Ryugu

[8] Starší měsíční vysočiny (*lunar highlands*) představují „světlejší část“ měsíčního povrchu, zatímco „tmavší“ měsíční moře (*lunar mare*) představují mnohem mladší bazaltický materiál.

a 101955 Bennu, jejichž analýzy prokázaly jasnou spojitost těchto těles s primitivními CI chondrity (viz **Sekce 1.3.2**). Tyto uhlíkaté asteroidy musely vzniknout v chladnějších částech Sluneční soustavy a následně se, vlivem jakýchkoli migračních procesů, dostaly do blízkosti Země.

Stejnou úvahou lze předpokládat, že významnou impaktní historií mohou procházet i rané planety v jiných hvězdných systémech, ačkoli jejich podoba nemusí být vždy totožná s tou ve Sluneční soustavě [151]–[153]. Budoucí průzkum exoplanetárních systémů a pozorování jednotlivých exoplanet pak mohou odhalit výskyt impaktů či přímo stopy probíhající prebiotické syntézy [76].

1.3 Studium těles meziplanetární hmoty

Komety, asteroidy či menší tělesa jako meteoroidy, mikrometeority a meziplanetární prachové částice (***I**nterplanetary **D**ust **P**articles*, IDP) lze – s jistou nadsázkou –považovat za pozůstatky hmoty protoplanetárního disku, která se nezformovala do planet či jejich měsíců. Takováto tělesa mohou být různé povahy. Od velmi primitivních materiálů (chondritů), které lze považovat za původní „nevyužité“ stavební bloky planetesimál, protoplanet a planet, a které jsou tak logicky starší nežli samotné planety. Přes materiály, které se sice zformovaly do větších těles, prošly výraznějším přetavením či přímo (proto)planetární diferenciací, ale následně byly roztříštěny kolizí s jinými objekty (primitivní achondrity, achondrity, siderity a železné meteority). Až po relativně mladé materiály, které představují povrch planetárních těles, jež byl vyražen dopadem cizího tělesa a dostal se do meziplanetárního prostoru a po nějakém čase dopadl na Zemi (planetární achondrity – známé jsou prozatím Marťanské a Měsíční meteority).

Meteority tak představují velmi širokou paletu materiálů rozdílné povahy, jejichž studium nám poskytuje jedinečnou možnost nahlédnout do různých vývojových fází Sluneční soustavy. Pro tuto práci je významné zejména studium primitivních těles, která mohla svými dopady na povrch ranné Země ovlivňovat její chemické prostředí, a to jak exogenním přísunem (*exogenous delivery*) těkavých sloučenin, včetně vody [134], [138], [154], tak exogenním přísunem a endogenní syntézou organických látek [17], [18].

Následující část práce se však bude soustředit pouze na konkrétní skupinu meteoritů, a sice na uhlíkaté chondrity, přičemž zvláštní pozornost bude věnována nejprimitivnější třídě CI chondritů. Systematický přehled a podrobnější charakteristika jednotlivých skupin a tříd meteoritů je nad rámec této práce. Stručný přehled klasifikace meteoritů je uveden například v práci Weisberga a kolektivu (2016) [82]. V českém jazyce jsou přehled klasifikace meteoritů a charakteristiky jednotlivých tříd a skupin uvedeny v autorově bakalářské práci [155] a její příloze [156].

1.3.1 Motivace studia meziplanetární hmoty

Meteority jsou zbytky těles meziplanetární hmoty, které dopadly na povrch jiného tělesa. V případě pozemských meteoritů jde o tělesa, která byla zachycena gravitačním polem Země, přežila průlet atmosférou a dopadla na její povrch. Stejnou úvahou lze však přemýšlet rovněž o meteoritech na povrchu Marsu či Měsíce a jejich možném sběru v blízké budoucnosti. Z pohledu současné vědy jsou meteority stále dominantním zdrojem meziplanetární hmoty dostupným pro laboratorní studia. Právě tato dostupnost umožňuje podrobit tyto vzorky nejmodernějším laboratorním analýzám, přičemž míru a přesnost takto dosažených poznatků by nebylo možné – alespoň v současné době – získat dálkovým průzkumem (*remote sensing*) těles pomocí vesmírných sond, teleskopů či povrchových vozítek.

Studium chemického [157], [158] a izotopového [159], [160] složení meteoritů společně s analýzou jejich primární a sekundární mineralogie [161]–[163] nám může poskytnout informace o stáří, míře (hydro)termálních procesů či impaktní historii, kterou mateřská tělesa těchto meteoritů prošla. Při těchto analýzách je však nutné mít na zřeteli i případné změny původního materiálu způsobené pozemským zvětráváním [164], [165]. Tyto změny jsou asi nejvíce patrné u vzácných primitivních uhlíkatých chondritů [91], [166], které zároveň z hlediska nejvyššího obsahu organické hmoty [167] zaujímají v prebiotické chemii významné postavení.

Významným problémem tak může být, že drtivá většina (cca 98 %) [168], [169] všech doposud nalezených meteoritů spadá do kategorie *finds* – tedy meteority, které byly nalezeny na zemském povrchu, avšak bez jakékoli informace, jak dlouho se v pozemském prostředí nachází a jak dlouho tedy podléhají procesům zvětrávání. Pouze necelá 2 % patří do kategorie *falls* zahrnující meteority, u kterých byl nejprve pozorován jejich pád (meteor, bolid) a na jeho základě – pokud alespoň část hmoty dopadajícího tělesa průlet atmosférou přežila – byl nalezen i daný meteorit. Takovéto *falls* meteority mají poté oproti klasickým *finds* meteoritům tu přidanou hodnotu, že je u nich přesně známa doba, po kterou byly vystaveny účinkům pozemského zvětrávání.

V dnešní době je rovněž možné pozorovat pády takovýchto těles pomocí dedikovaných observačních kamerových sítí. Pro naši oblast lze uvést například československou organizaci CEMeNt (***C**entral **E**uropean **M**eteor **N**etwork*) nebo evropskou síť EDMONd (***E**uropean vi**D**eo **M**eteor **O**bservation **N**etwork*). Oproti pozorování pádů očitými svědky mají data z kamerových sítí tu výhodu, že triangulací zaznamenané trajektorie pádu tělesa lze určit místo dopadu meteoritu s daleko větší přesností. Rovněž je možné zpětnou integrací pádové trajektorie určit orbitální parametry tělesa před jeho vstupem do zemské atmosféry, a tím odhadnout buďto přibližný původ tělesa ve Sluneční soustavě či přímo určit jeho mateřské těleso (většinou asteroid). Meteority s takto určenou orbitální dráhou jsou nazývány jako „meteority s rodokmenem“. Jedním z takovýchto meteoritů s rodokmenem je meteorit Porangaba, jehož chemické složení, mineralogie a určení orbitálních parametrů byly prezentovány v autorově dřívější publikaci [170] a bakalářské [155] i diplomové práci [50].

Dalším příkladem nedávného a velmi cenného meteoritu z kategorie *falls* může být meteorit Winchcombe, jehož pád byl 28. února 2021 ve večerních hodinách pozorován více než tisícem očitých svědků a zaznamenán 16 observačními kamerami sítě UKMON (***U**nited **K**ingdoom **M**eteor **O**bservation **N**etwork*). Díky pozorovanému pádu byl dopadený materiál nalezen již následující den ve městě Winchcombe (Gloucestershire, UK). Nalezený materiál byl odebrán za použití gumových rukavic a bezpečně uzavřen v polyethylenových sáčcích pouze 12 hodin po svém pádu. Další kusy meteoritu byly nalezeny a stejným způsobem odebrány během následujících dnů, přičemž poslední kus byl nalezen necelých sedm dní po pádu. Tento meteorit byl následně shledám cenným, jelikož výsledky pr-

votních analýzy ukázaly, že jde o uhlíkatý chondrit typu CM [171], [172] (Migheilike). Tento typ uhlíkatých chondritů je po CI (*Ivuna-like*) chondritech druhý nejvýznamnější z hlediska obsahu organické hmoty [167]. Nejprostudovanějším zástupcem CM skupiny je pak notoricky známý meteorit Murchinson 1 (CM2) [173]–[175]. Organická hmota v meteoritu Winchcombe byla již také podrobena několika studiím [176], [177], přičemž výsledky těchto analýz lze považovat za vysoce relevantní vzhledem k velmi malé míře alterace organické hmoty v pozemském prostředí.

Samotný průlet tělesa zemskou atmosférou a jeho následný dopad na povrch planety však mohou rovněž ovlivnit povahu dopadlého materiálu. Meteoroidy vstupují do zemské atmosféry rychlostí přibližně 11–72 $\mathrm{km\,s^{-1}}$ v závislosti na druhu meteorického roje [178]. Při těchto rychlostech dochází zprvu k vysokorychlostní kolizi tělesa s atmosférou, která vede k jeho fragmentaci a vysokoteplotní ablaci (10^3–10^4 K), což způsobuje postupnou ztrátu hmoty tělesa v průběhu pádu [179], [180]. Pokud následně alespoň část padajícího tělesa přežije, dochází k jeho vysokorychlostní kolizi s povrchem Země, při níž je materiál tělesa vystaven šokovému tlaku v řádech desítek GPa. Stupeň šokového metamorfismu a tlak, jemuž byl původní materiál tělesa během impaktu vystaven, lze odhadnout na základě přítomnosti specifických vysokotlakých minerálních fází [181], [182]. V případě, že je předmětem studia meteoritu jeho organická hmota, je důležité brát v úvahu její možnou alteraci způsobenou jak vysokou teplotou [183], [184] (*thermal alteration*), tak šokovým tlakem [185], [186] (*shock induced alteration*).

Další limitací studia (mezi)planetární hmoty skrze pozemské meteority je, že soubor všech doposud nalezených meteoritů nereprezentuje skutečné zastoupení materiálu meziplanetární hmoty (viz Sekce 1.3.2). Mimo to, druh materiálu, jeho přílet a dopadnutí na povrch Země, je do jisté míry nahodilou událostí, a tak nikdy není možné zkoumat materiál požadovaného objektu (asteroid nebo kometa) cíleně.

Řešení nabízejí takzvané *sample–return* mise, jejichž cílem je odebrat vzorek materiálu vybraného tělesa (asteroidu, komety či planety), hermeticky jej uzavřít a zpětně dopravit na Zemi, kde může být vzorek analyzován nejmodernějšími technikami. Doposud bylo provedeno jen několik *sample–return* misí, avšak lze předpokládat, že jejich počet do budoucna značně poroste. První kosmickou misí, která záměrně přinesla na Zemi materiál z jiného tělesa Sluneční soustavy, byla v roce 1969 mise *Apollo 11* (NASA). Během této mise bylo na Zemi zpětně dopraveno přibližně 22 kg materiálu z povrchu Měsíce. V rámci celého programu *Apollo* bylo pak v průběhu následující dekády na Zemi přineseno celkově 382 kg materiálu měsíčního povrchu [187]. Měsíční vzorky byly dopraveny též několika sovětskými misemi Luna, celkové množství materiálu zpětně přineseného Sověty se však pohybovalo pouze v řádu stovek gramů.

První kosmickou misí k tělesu meziplanetární hmoty byla mise *Stardust* (NASA) [188]. Ta 15. ledna 2006 dopravila zpětně na Zemi přibližně 1 mg pra-

chových částic odebraných z koma komety Wild 2. Další misí, tentokrát k asteroidu, byla mise *Hayabusa* (JAXA) [189], která 13. června 2010 dopravila na Zemi necelý 1 g vzorku odebraného z asteroidu 25143 Itokawa. Následující analýza tohoto materiálu prokázala spojitost mezi asteroidy typu s a obyčejnými chondrity (*ordinary chondrites*) [190]–[192]. Daleko většího významu se poté dostalo misi *Hayabusa-2* (JAXA) [32], [193], [194], která 6. prosince 2020 dopravila na Zemi přibližně 5 g vzorku asteroidu 162173 Ryugu. Přínos a unikátnost těchto vzorků spočívá v tom, že jde o materiál velice podobný CI chondritům [8], tedy o materiál bohatý na obsah vody a organických sloučenin (viz **Sekce 1.3.2**, **1.3.3** a **1.4**). Ještě vetší ohlas poté vyvolala mise OSIRIS-REx (NASA) [195], [196], která 24. září 2023 dopravila na Zemi přibližně 120 g vzorku asteroidu 101955 Bennu. Výsledky prvotní analýzy [9] těchto vzorků prokázaly, že jde rovněž o materiál velmi podobný CI chondritům a asteroidu Ryugu.

Závěrem lze pak z budoucích *sample–return* misí zmínit zejména misi *Martian Moons eXploration* (JAXA) [197], která plánuje odebrat vzorek z povrchu Marsova měsíce Phobos, a také misi *Mars Sample Return* (NASA–ESA) [85], která má na Zemi přinést dlouho očekávané vzorky odebrané z povrchu Marsu.

1.3.2 CI chondrity

Při studiu raných fází Sluneční soustavy je klíčové zaměřit se především na výzkum primitivního chondritického materiálu. Ten vznikl akrecí hmoty v protoplanetárním disku [2], [198] mladého Slunce, a ačkoli je stále dominantě tvořen anorganickými minerály, obsahuje tento materiál rovněž významné zastoupení organické hmoty [167]. Zároveň tato tělesa nedosáhla v průběhu své evoluce dostatečné velikosti potřebné k výraznější produkci tepla [199], [200], které by přetavilo hmotu tělesa, čímž by došlo k „resetování“ chemicko-izotopicko-mineralogické informace ukládané od počátku akrece. Díky tomu mohou tyto primitivní materiály dodnes uchovávat komponenty s rozdílnou historií; vzniklé jak při formování mateřského tělesa, tak v protoplanetární mlhovině, a v menší míře dokonce i ty, jejichž původ předchází vzniku samotné Sluneční soustavy [201].

CI (*Ivuna-like*) chondrity jsou vzácnou, ale relativně dobře prostudovanou podskupinou uhlíkatých chondritů [86], [202], [203]. Tento velmi křehký, porézní materiál tmavého vzhledu je známý svým primitivním prvkovým složením, vysokým stupněm přeměny primárních minerálů a vysokým obsahem uhlíku (zejména organické hmoty), vody a dalších těkavých prvků a sloučenin. Především pak vysoký obsah organického materiálu a vody vede k obecnému názoru, že mateřská tělesa CI chondritů mohla hrát významnou roli v transportu těkavých a organických sloučenin na povrch rané Země [21]. Nedávné laboratorní studie vzorků odebraných z blízkozemních asteroidů 162173 Ryugu [8] a 101955 Bennu [9] prokázaly, že tyto materiály jsou velmi podobné CI chondritům.

Zástupci

Tato skupina je tvořena celkem pěti meteority: Orgueil (pád ve Francii 1864, celkem 14 kg), Alais (pád ve Francii 1806, celkem 6 kg), Ivuna (pád v Tanzánii 1924, celkem 705 g), Tonk (pád v Indii 1911, celkem 7,7 g) a Revelstoke (pád v Kanadě 1965, celkem 1 g). U všech těchto zmíněných meteoritů byl pozorován jejich pád, přičemž fyzické kusy meteoritů byly nalezeny zanedlouho poté. Je tak známo, jak dlouho se tyto meteority nacházejí v pozemském prostředí, a tedy jak dlouho jejich materiál podléhá možnému zvětrávání.

Do skupiny CI chondritů bývají též řazeny i čtyři z celkem více než 13 000 antarktických meteoritů nalezených v pohoří Yamato v Antarktidě (Y86029 (nalezen 1968), Y86737 (nalezen 1968), Y980115 (nalezen 1998) a Y980134 (nalezen 1998)). Detailnější studium Y86029 a Y980115 provedené Kingem a kol. (2019) [204] nicméně prokázalo, že tyto dva sice vykazují známky výrazné vodní alterace stejně jako ostatní CI chondrity, avšak rovněž vykazují známky termální metamorfózy. Z těchto důvodů bylo navrženo tyto dva klasifikovat do samostatné CY skupiny. Na rozdíl od výše zmíněných CI chondritů nebyl u těchto antarktických meteoritů pozorován jejich pád, a tudíž není možné odhadnout, jak dlouho se nacházejí v pozemském prostředí

Původ

Za mateřská tělesa CI chondritů jsou obecně považovány především na uhlík a těkavé látky bohaté asteroidy typu C [90], [203]. Nedávné výsledky studia vzorků asteroidu Ryugu však ukázaly, že tato spojitost nemusí být vždy jednoznačná [205]. Důležité je rovněž poznamenat, že asteroidy typu C jsou ve Sluneční soustavě nejzastoupenější skupinou asteroidů [147], zatímco CI chondrity lze naopak považovat za velmi vzácnou skupinu meteoritů. Z přibližně 70 000 všech doposud nalezených meteoritů tyto zastupují pouze 5–9 exemplářů [168]. Pokud jde o hmotnost, pak z více než 700 tun doposud nalezeného meteoritického materiálu zaujímají CI chondrity pouze ∼20 kg [169]. Naopak nejhojněji zastoupenými meteority jsou obyčejné chondrity (*ordinary chondrites*), za jejichž mateřská tělesa jsou považovány v meziplanetárním prostoru méně zastoupené asteroidy typu s [206]. Tato značná nesouvislost může mít dvě následující možné příčiny, přičemž je velmi pravděpodobné, že k ní přispívají obě.

Za prvé, vysoký obsah vody v asteroidech typu C naznačuje, že se tato tělesa musela zformovat ve větších vzdálenostech od Slunce, a proto C asteroidy obývají spíše vnější části hlavního pásu asteroidů [147]. Naopak, fragmenty asteroidů, které se dostávají do kontaktu se Zemí, pocházejí většinou z bližších oblastí [207]. Z tohoto důvodu tedy nemusí zastoupení fragmentů C asteroidů, které kolidují se Zemí, odpovídat jejich skutečnému zastoupení ve Sluneční soustavě. Skutečnost, že Ryugu a Bennu jsou blízkozemními objekty (***N**ear-**E**arth **O**bject*, NEO), pak souvisí spíše s pozdější migrací těchto těles než s možností, než že by se zformovaly

na své současné pozici [150], [208].

Druhým možným vysvětlením této nesouvislosti je, že křehký materiál CI chondritů má nižší pravděpodobnost přežít průlet zemskou atmosférou ve srovnání s pevnějšími materiály obyčejných chondritů [209]. Více než 80 % CI materiálu tvoří fylosilikátové minerály, zejména serpentin a saponit [86], [162]. CI chondrity lze tak v určitých mezích připodobnit k materiálu připomínající „suché bahno“. Macke a kol. (2011) [210] stanovili hustotu meteoritu Orgueil (CI) na 2,42 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ bez započtení a na 1,57 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ se započtením porozity, přičemž porozita odpovídala přibližně 35 obj. % studovaného materiálu.

Naopak nejvíce zastoupené obyčejné chondrity, které reprezentují přibližně 86 % všech nalezených meteoritů, obsahují převážně bezvodé silikátové minerály (především olivín a pyroxeny) a Fe–Ni zrna (kamacit a taenit) [82]. Jejich průměrná hustota činní 3,6 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ a porozita pouze 6,9 obj. %. Fylosilikátové minerály jsou navíc mnohem křehčí [211], s průměrnou pevností na Mohsově stupnici odpovídající hodnotě 2,5, zatímco pevnost olivínu a pyroxenů – dominantně tvořících materiál obyčejných chondritů – se pohybuje okolo 6–7.

V případě železných meteoritů je jejich pevnost, a tím i šance na přežití průletu zemskou atmosférou, mnohem větší. Na druhou stranu, zastoupení jejich mateřských těles (M asteroidů) v meziplanetárním prostoru už není tak významné [212].

Mimo výše zmíněných materiálových vlastností je pro posouzení přežití tělesa při pádu zemskou atmosférou nutné zahrnout i další parametry, jakými jsou například jeho velikost a vstupní rychlost a úhel. Samotná problematika týkající se fyziky interakce prolétajícího impaktoru se zemskou atmosférou dalece převyšuje rámec této práce. Cenné informace lze poté najít v publikacích pracujících s teoretickými modely [213], [214].

Chemické složení

Jednou z nejvýznamnějších vlastností CI chondritů je jejich primitivní chemické složení. Celkové (*bulk*) relativní zastoupení chemických prvků (s výjimkou vysoce těkavých prvků, především H a He) v těchto meteoritech je totiž velmi podobné složení sluneční fotosféry [215]. Žádné jiné meteority nevykazují takovou podobnost, a CI chondrity tak lze považovat za chemicky nejprimitivnější materiál, který byl doposud nalezen, a který tak může poskytnou náhled do nejranějších fází vývoje Sluneční soustavy.

CI chondrity jsou kvůli této vlastnosti rovněž široce používány jako referenční standard průměrného chemického složení Sluneční soustavy pro většinu prvků těžších než kyslík s výjimkou vzácných plynů [87]. V geochemii [62], [216] či planetárních vědách [217], [218] jsou poté prvková složení studovaných materiálů běžně normalizována vzhledem k CI chondritickému standardu. Díky tomu je možné určit případné obohacení či ochuzení jednotlivého prvku či skupiny prvků ve studovaném materiálu vůči CI chondritu. Tyto odchylky mohou

následně sloužit k identifikaci procesů doprovázených specifickou migrací (frakcionací) prvků. Příkladem může být parciální tavení, parciální rekrystalizace či hydrotermální procesy. Odhalení takovýchto procesů společně s radioizotopovým datováním může pomoci rekonstruovat historii daného mateřského tělesa.

CI chondrity jsou dále významné svým vysokým obsahem uhlíku a vody. Celkový obsah uhlíku v CI chondritech se obvykle pohybuje v rozmezí 3–6 hm. % [219], což je zároveň nejvyšší hodnota mezi všemi uhlíkatými chondrity. Naprostá většina uhlíku je pak tvořena organickou hmotou (cca 94 %) v doprovodu menšího množství uhličitanových minerálů (cca 5 %) [5], [220]. Zbytek (cca <1 %) bývá tvořen nanodiamanty, karbidem křemíku (SiC) a grafitem.

Voda je v CI chondritech přítomna převážně ve formě –OH skupin hydratovaných fylosilikátových minerálů. Takto chemicky vázaná voda může být za vyšších teplot, obvykle v řádu stovek stupňů Celsia, uvolněna. Nedávná studie provedená Palmem a Zipfelem (2021) [87] ukázala uniformní obsah vody ve výši 20 ± 5 hm. % v několika vzorcích meteoritů Orgueil, Ivuna, Alais a Tonk.

Mineralogie

Při studiu pozemských hornin či (mezi)planetárních materiálů je velmi cenné určení jejich primární a sekundární mineralogie. Primární minerály jsou ty, které vznikly při tuhnutí a krystalizaci původní horniny, přičemž jejich charakteristiky (prvkové složení, krystalová soustava, textura) nesou informace o podmínkách, za kterých se primární hornina zformovala (teplota, tlak, fugacita kyslíku atd.). Sekundární minerály jsou ty, které vznikly v průběhu evoluce primární horniny (mateřského tělesa) působením sekundárních procesů, jako je například termální nebo hydrotermální metamorfóza, nízkoteplotní vodní alterace či šoková (vysokotlaká) metamorfóza. Primární mineralogie tak pomáhá identifikovat podmínky, za kterých daná hornina (těleso) vznikla, zatímco sekundární mineralogie pomáhá při identifikaci podmínek, kterými hornina (těleso) v průběhu své evoluce prošla.

Mineralogie CI chondritů je tvořena výhradně sekundárními fázemi, jako jsou vrstevnaté silikátové minerály (fylosilikáty), sulfidy, uhličitany a magnetit [82], [86]. Primární minerály, jako olivín, pyroxeny a jiné bezvodé silikáty či vápenatohlinité inkluze, se v těchto materiálech vyskytují jen velmi vzácně. Typickým znakem CI chondritů je také absence chondrulí, které jsou běžné u jiných chondritických meteoritů a podle kterých tyto meteority dostaly své jméno. Veškeré tyto minerální a texturní charakteristiky souvisejí s petrologickým stupněm 1 [221], do kterého spadají všechny CI chondrity, ale také i některé CM, CR a CY chondrity. Pro daný typ materiálu (CI, CY, CM a CY) je poté určující poměr vody a pevného materiálu (*water to rock ratio*), složení fluida[9] a teplota, za které alterace probíhala.

[9]Termín fluidum je v geologii a příbuzných odvětvích používaný pro označení tekoucí či proudící hmoty. Může jít o plyn, kapalynu nebo například lávu. V našem případě jde pravděpodobně o vodný roztok minerálních látek, organické hmoty a absorbovaných plynů

King a kolektiv (2015) [163] ukázali, že mineralogie tří nejprostudovanějších CI chondritů (Ivuna, Orgueil a Alais) si jsou vzájemně velmi podobné. Jsou tvořeny převážně jemnozrnnou fylosilikátovou matricí (∼81–84 obj. %), ve které jsou rozprostřena zrna magnetitu (∼6–10 obj. %), sulfidů (∼4–7 obj. %) a uhličitanů (3 obj. %). Matrice je tvořena vzájemně prorostlými vrstevnatými silikátovými minerály serpentinem ($[Mg, Fe]_3Si_2O_5[OH]_4$) a saponitem ($Ca_{0,25}[Mg, Fe]_3[(Si, Al)_4O_{10}][OH]_2\,n[H_2O]$). Sulfidy jsou reprezentovány převážně pyrhotitem (nestechiometrická forma troilitu – FeS) s hexagonální nebo prizmatickou morfologií a v menší míře pak pentlanditem ($[Fe, Ni]_9S_8$) a kubanitem ($CuFe_2S$). Uhličitany jsou tvořeny převážně dolomitem ($CaMg(CO_3)_2$), kalcitem ($CaCO_3$), breuneritem ($(Mg, Fe)CO_3$) a sideritem ($FeCO_3$). V CI chondritech, zejména pak v meteoritu Orgueil, lze nalézt i řadu sulfátových [222] minerálů jako například sádrovec ($CaSO_4$) a epsomit ($MgSO_4$). Jejich absence ve vzorcích asteroidu Ryugu nicméně potvrzuje dlouhodobý názor, že sulfátové minerály jsou v těchto materiálech velmi pravděpodobně produktem pozemské oxidace původních sulfidických minerálů [223].

Alterace mateřských těles

Přítomnost výše uvedených sekundárních minerálů naznačuje, že mateřská tělesa všech chondritů petrologického stupně 1 musela projít velmi rozsáhlou přeměnou primárních minerálů způsobenou vodní alterací.

Mateřská tělesa typů 1 se tak musela zformovat v oblastech protoplanetárního disku, kde byla schopna kondenzovat voda (za sněžnou linií, *snowline*) a musela být tvořena směsí primárních bezvodých silikátů (olivín, pyroxeny atd.) a ledů. Mezi ledy pravděpodobně převládal vodní led, avšak i jiné ledy, jako například CO_2 (s), byly též pravděpodobně přítomny [224]. Jak akretující těleso následně rostlo, začalo se zahřívat. Teplo mohlo být generováno například samotnou akrecí (akreční teplo), kinetickou energií dopadajících menších těles (impaktní teplo) [225] a především rozpadem krátce žijícího radionuklidu ^{26}Al [226].

Následný kontakt mezi pevnými minerály a vzniklým fluidem (především vodou) za zvýšené teploty (50–450 °C) umožnil specifické alterační reakce vedoucí k přeměně primárních bezvodých silikátů na specifické sekundární minerály. Hnací silou této vodní alterace pak bývá serpentinizace [227], [228]. Při tomto ději dochází k hydrolýze a oxidaci primárních železnato-hořečnatých minerálů (*ferromagnesian minerals*), jako jsou olivín ($(Mg, Fe)_2SiO_4$) a pyroxeny ($(Mg, Fe)SiO_3$), za vzniku hydratovaných fylosilikátových minerálů (zejména serpentinu a saponitu) a magnetitu. Při tomto procesu dochází rovněž k produkci H_2, který může dále redukovat přítomné CO, CO_2, HCO_3^- a CO_3^{2-} až na CH_4. Takto vzniklý methan může následně, v přítomnosti minerálních katalyzátorů, podléhat například Fischerově–Tropschově syntéze organických molekul [227], a být tak jedním z možných zdrojů organické hmoty v tělesech meziplanetární hmoty [3].

Pro daný typ materiálu (CI, CY, CM a CY) je poté určující původní poměr

vody a pevného materiálu (*Water/Rock ratio*) v mateřském tělese a teplota, za které alterace probíhala. Na základě mineralogie CI chondritů se odhaduje, že jejich mateřská tělesa musela obsahovat značné množství vody, přičemž *Water/Rock ratio* se mohlo pohybovat v rozmezí 0,6–1,2 (nejvyšší hodnota ze všech meteoritů) a alterace probíhala za teplot 50–200 °C [3], [86], [229].

1.3.3 Asteroid 162173 Ryugu

Asteroid 162173 Ryugu (dále jen Ryugu) je přibližně 1 km velký blízkozemní objekt (***N**ear **E**arth **O**bject*, NEO), klasifikovaný jako primitivní uhlíkatý asteroid typu C [230]. Tento typ asteroidů je nejhojněji zastoupený ve Sluneční soustavě a je charakteristický vysokým obsahem těkavých látek a uhlíkatého materiálu [2]. Předpokládá se, že tyto asteroidy mohou být mateřskými tělesy CI chondritů (viz 1.3.2 **CI chondrity**).

Společně s asteroidem 101955 Bennu [9], [195] (dále jen Bennu) jde o asteroidy, které byly jednak důkladně prozkoumány vesmírnými sondami a zároveň bylo malé množství jejich materiálu dopraveno zpátky na Zemi. Tyto vzorky mohou být nyní podrobeny detailnímu laboratornímu studiu pomocí nejmodernějších (mikro)analytických technik. Kombinace poznatků získaných prostřednictvím vesmírných sond a laboratorních studií odebraných materiálů tak nabízí jedinečnou příležitost k hlubšímu porozumění formování planet a chemickému cyklu uhlíku v rané Sluneční soustavě.

Mise *Hayabusa-2*

Dne 3. prosince 2014 odstartovala z kosmodromu Kosmického centra Tanagešima (Japonsko) mise sondy *Hayabusa-2* (česky sokol stěhovavý). Cílem této mise provozované agenturou JAXA (*Japan Aerospace Exploration Agency*) byl detailní průzkum asteroidu Ryugu, odebrání vzorků z jeho povrchu a jejich zpětné dopravení na Zemi [32], [193], [194]. Mise *Hayabusa-2* je tak pokračovatelem předchozí úspěšné *sample–return* mise *Hayabusa* [189] (2004–2010), která dálkově prostudovala [192] (*remote sensing*) a následně odebrala a zpětně na Zemi dopravila vzorky [191] asteroidu 25143 Itokawa (S-typ).

Po necelých čtyřech letech putování vesmírem dorazila *Hayabusa-2* dne 27. června 2018 k asteroidu Ryugu, čímž započala fáze detailního průzkumu tělesa. Získané poznatky byly založeny na kombinaci dálkového snímání (*remote sensing*) provedeného pomocí instrumentace [32] přítomné na palubě sondy (*onboard instruments*) a externích modulů vypuštěných na povrch asteroidu (*deployed instruments*). Jako příklad *onboard* instrumentace lze uvést optickou kameru *ONC-T*, spektrometr pro blízkou infračervenou oblast *NIRS3*, termální kameru TIR nebo laserový výškoměr *LIDAR*. Mezi *deployed* instrumentaci lze zařadit vozítka (*rover*) *MINERVA II* či přistávací modul (*lander*) *MASCOT*.

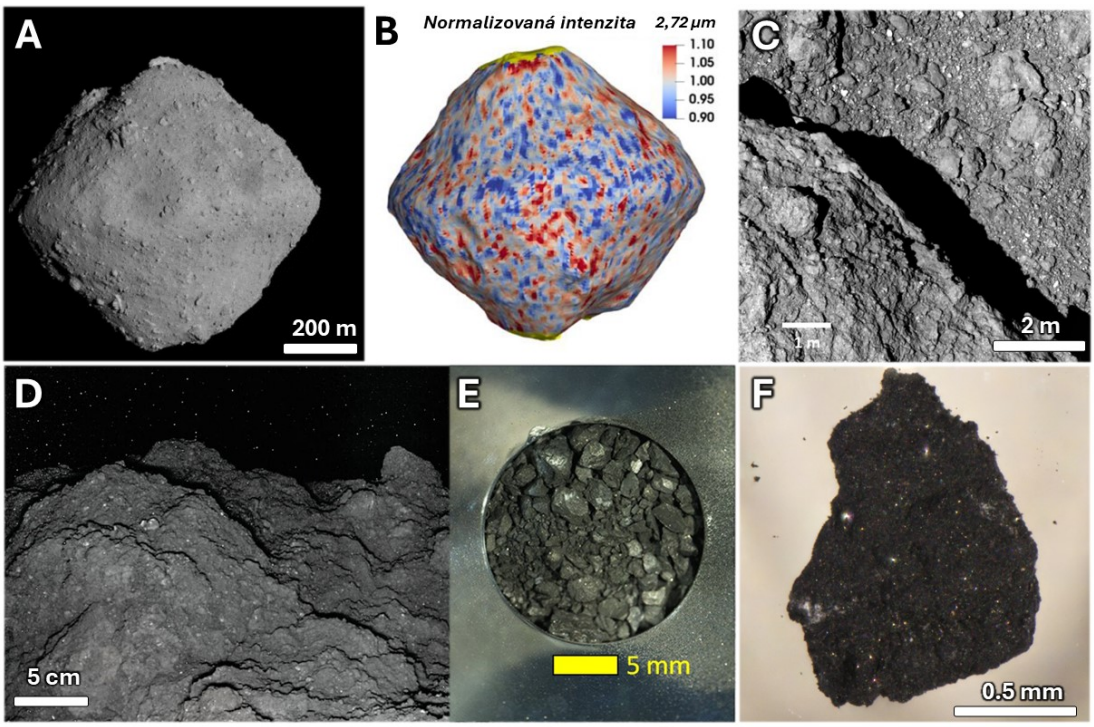
Mimo observační instrumentaci zahrnovala sonda rovněž zařízení určená k odběru a uskladnění vzorků.

Pozorování [230]–[233] například ukázala, že Ryugu je tělesem s nízkou hustotou (1,19 g cm^{-3}), vysokou porozitou (cca 50 obj. %) a jeho tvar připomíná „káču“ (*spinning-top shape*) (***Obrázek 1.3.1***, ***Panel A***). Povrch asteroidu je pokryt regolitem složeným z milimetrových zrnek až velkých balvanů o velikosti jednotek až desítek metrů [234], [235] (***Obrázek 1.3.1***, ***Panely C*** a ***D***). Tato zjištění naznačují, že Ryugu, stejně tak jako Itokawa i Bennu, je takzvaným *rubble-pile* tělesem [233]. To znamená, že nejde o jednolité těleso, ale o shluk menších fragmentů držených pohromadě gravitací. Materiál, který tvoří současný Ryugu, tak pravděpodobně pochází z jiného tělesa či těles, které byly v minulosti roztříštěny (pravděpodobně v důsledku vzájemných kolizí) a následně znovu re-akumulovány gravitací. Typický „káčovitý“ tvar s rovníkovým hřbetem (*equitorial ridge*), který je patrný u Ryugu i Bennu, pravděpodobně souvisí s rotací těles (odstředivou silou) během jejich formování [236]. Pojem *rubble-pile* by se dal do češtiny volně přeložit jako „hromada suti“, což do jisté míry odpovídá výše popsané povaze tělesa.

Odběr vzorku byl proveden metodou *touch-and-go* (TAG), která spočívá pouze v krátkém kontaktu sondy s povrchem tělesa. Během tohoto rychlého manévru dojde k odběru vzorku, po němž se sonda okamžitě vzdálí od povrchu [89]. Tento postup minimalizuje riziko pro sondu a umožňuje efektivní získání materiálu z těles s nízkou gravitací. V rámci své mise provedla sonda *Hayabusa-2* celkem jeden neúspěšný a dva úspěšné odběry.

První odběr vzorku byl proveden 21. února 2019 v blízkosti rovníku tělesa. Tento proces zahrnoval přiblížení sondy k povrchu a následné vystřelení ∼1 cm velkého (5 g) tantalového projektilu rychlostí ∼300 m s^{-1}. Vyvržený materiál byl ihned „nasát“ vzorkovacím trychtýřem sondy do skladovací komory *Chamber A* (původ zrna A0083 – Radegast) (***Obrázek 1.3.1***, ***Panel E***). Celý proces vzorkování byl monitorován *onboard* kamerou sondy. Příslušný videosoubor lze nalézt v příloze publikace Moroty a kol. (2020) [89] nebo na webových stránkách [240] agentury JAXA. Takto odebraný materiál měl reprezentovat povrchový vzorek asteroidu.

Druhý proces byl zaměřen na získání vzorků z podpovrchového materiálu asteroidu. Pro tento účel byl vytvořen umělý kráter pomocí zařízení nazvaného *Small Carry-on Impactor* (SCI) [241]. Tento modul obsahoval měděný projektil o hmotnosti přibližně 2,5 kg a výbušnou náplň, která jej urychlila na rychlost zhruba 2 km s^{-1} směrem k povrchu asteroidu. Aby byla zajištěna bezpečnost sondy, byl SCI nejprve odpojen a po jejím vzdálení na bezpečnou vzdálenost byl teprve odpálen. Tímto postupem bylo minimalizováno riziko poškození sondy materiálem vyvrženým při nárazu. Kráter byl vytvořen 5. dubna 2019 a o tři týdny později *Hayabusa-2* nalezla pomocí ONC-T kamery kuželovitý kráter o průměru ∼14,5 m a hloubkou ∼1,7 m. Stejným postupem jako v případě prvního procesu



Obrázek 1.3.1: *Asteroid 162173 Ryugu.* ***Panel A****: Asteroid Ryugu vyfotografovaný kamerou ONC-T ze vzdálenosti 20 km (Zdroj: JAXA [237]).* ***Panel B****: povrchová mapa normalizované intenzity absorpčního "feature" na 2,72 mum značícího přítomnost hydratovaných minerálů. Převzato a upraveno z publikace Kitazato a kol. (2019) [230].* ***Panel C****: fotografie povrchu zaznamenaná kamerou ONC-T ve výšce 64 m (Zdroj: JAXA[237]).* ***Panel D****: fotografie povrchu zaznamenaná přistávacím modelem MASCOT (Zdroj: JAXA [237]).* ***Panel E****: fotografie komory "Chamber A" s odebranými vzorky po otevření kapsle (Zdroj: JAXA [238])* ***Panel F****: zrno A0083 po své katalogizaci kurátorském centru JAXA (Zdroj: JAXA [239]). Toto zrno bylo zapůjčeno České republice pro výzkumné účely.*

vzorkování (povrchový odběr) byl 11. července 2019 proveden odběr materiálu v okolí uměle vytvořeného kráteru. Tento materiál byl uložen v komoře *Chamber C*. Bylo odhadnuto, že takto odebraný materiál obsahoval směs odkrytého podpovrchového a původního povrchového materiálu v poměru 1:3 [241]. Ačkoli byl první i druhý odběr zamýšlen pro rozdílné typy vzorků, doposud nebyly nalezeny žádné významné rozdíly mezi materiálem z *Chamber A* a *Chamber C* [8].

Vzorky v pozemských laboratořích

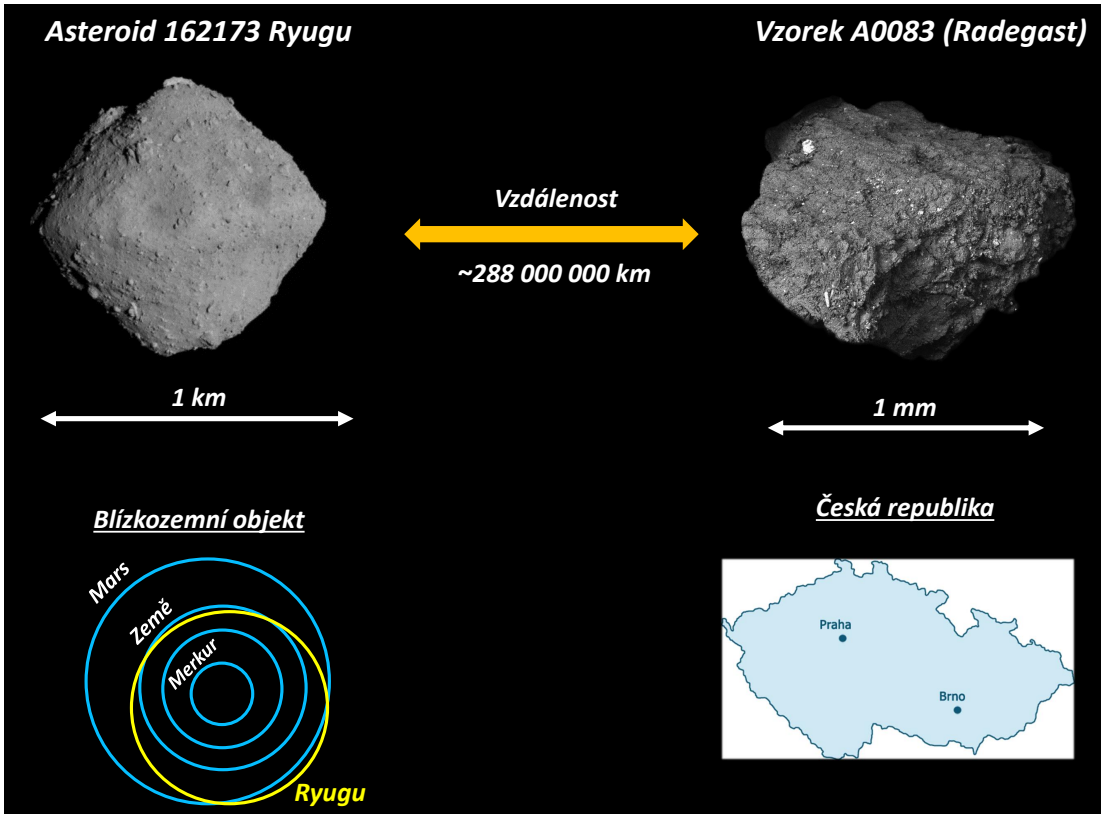
Po ukončení *remote sensing* průzkumu a odběru vzorků se sonda *Hayabusa-2* vydala zpět k Zemi. Dne 5. prosince 2020 sonda vypustila kapsli se vzorky směrem do zemské atmosféry a pokračovala k průzkumu dalších asteroidů. Kapsle následně přistála pomoci padáku v oblasti jižní Austrálie a byla letecky přepravena do kurátorského střediska JAXA v Sagamihara (Japonsko), kde byla otevřena 7. prosince 2024.

Materiál z komor *Chamber A* a *Chamber C* byl roztříděn a katalogizován [242]. Jednotlivá zrna byla podrobena prvotní charakterizaci, která zahrnovala snímkování pomocí optického mikroskopu a reflektanční spektroskopii v infračervené oblasti. Tato katalogizace je volně dostupná v online databázi JAXA [239]. Od dokončení katalogizace jsou vzorky distribuovány agenturou JAXA do mezinárodních vědeckých institucí, včetně České republiky, kde jsou dále podrobně analyzovány. Pro transport takto vzácného a citlivého materiálu jsou používány speciální transportní kontejnery (viz **Sekce 3.1.1**).

Přibližně 1,5 mm velké zrno (***Obrázky 1.3.1***, ***Panel F***; ***1.3.2*** a ***1.3.3***, ***Panel A***), které bylo agenturou JAXA poskytnuto České republice, pochází z komory *Chamber A* a nese označení *grain A0083*. Po svém příjezdu do České republiky bylo toto zrno českými výzkumníky pojmenováno Radegast.

Pro studium zrna Radegast bylo ustanoveno konsorcium vedené dr. Hiteshem Changelou z Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR (ÚFCH JH). Mimo pracovníků ÚFCH JH toto konsorcium zahrnuje také výzkumníky ze Středoevropského technologického institutu (Central European Institute of Technology, dále jen CEITEC) v Brně, Ústavu chemie a biochemie Mendelovy univerzity (dále jen MENDELU), společnosti TESCAN ORSAY HOLDING, a.s. (dále jen TESCAN), Národní technické univerzity v Athénách (National Technical University in Athens, dále jen NTUA), Yokohamské národní university v Japonsku (Yokohama National Iniversity in Japan, dále jen YNU) ve spojení s pracovníky z JAXA a oddělení planetárních materiálů na Univerzitě v Leicesteru (The University of Leicester, dále jen UOL).

Na ***Obrázku 1.3.3*** jsou zobrazeny snímky zrna Radegast zachycené v různých fázích zvětšení. Cílem českého konsorcia je mikroanalytické studium vzorku Radegast zaměřené především na *in situ* studium organické hmoty (viz **Sekce 1.4**) a okolních minerálů. Výsledky prvotní studie [33] publikované českým konsorciem v této práci jsou uvedeny v **Sekci 4.1.1**).

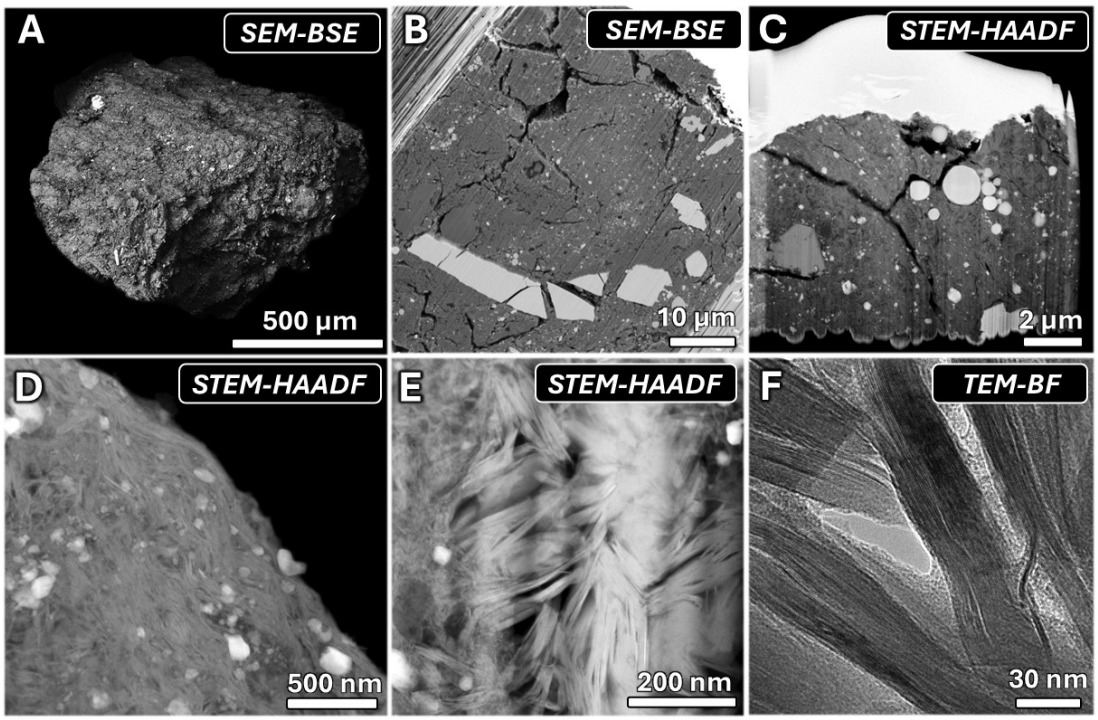


Obrázek 1.3.2: *Blízkozemní asteroid 162173 Ryugu a část z něj odebraného vzorku (grain A0083; Radegast) nacházející se nyní v České republice.*

Přínos *sample–return* misí

Sample–return mise poskytují možnost kombinovat poznatky získané jak přímým průzkumem kosmických těles, tak následovanou (s odstupem několika let) laboratorní analýzou zpětně přineseného materiálu. Důležitost takto získaných poznatků si lze ukázat na následujícím příkladu.

Před příletem sondy naznačovala pozemní a vesmírná teleskopická měření, že povrch Ryugu odpovídá asteroidu typu C s nízkým albedem (odrazivostí) [243], [244], což může být způsobeno vysokým obsahem materiálu s nízkou odrazivostí, včetně uhlíku. Jako možná analoga Ryugu byly navrženy uhlíkaté chondrity, zejména pak CI a CM, které vykazují známky výrazné vodní alterace primárních minerálů (viz **Sekce 1.3.2**). Přítomnost hydratovaných minerálů na povrchu asteroidu Ryugu se nicméně dříve nedokázala potvrdit kvůli absenci spektrálních dat v oblasti kolem 3 μm (3333 cm^{-1}), kde se vyskytují vibrační mody OH a H_2O. Teprve až mapování povrchu asteroidu pomocí spektrální kamery *NIRS3* potvrdilo přítomnost slabé ~2,7μm (~3700cm^{-1}) absorpce uniformě distribuované po celém studovaném povrchu [230]. Autoři tuto skutečnost sice interpretovali jako důkaz přítomnosti hydratovaných minerálů, avšak jejich měření z Ryugu se shodovala spíše s laboratorními reflektančními spektry termálně metamorfovaných CI (meteorit Ivuna zahřátý na 500 °C) a šokově metamorfovaných CM chondritů. Tato zjištění autory vedla k domněnce, že Ryugu mohl v porovnání s mateřskými tělesy



Obrázek 1.3.3: *Vzorek asteroidu Ryugu A0083 (Radegast) pod elektronovým mikroskopem. Každý snímek zachycuje jiný řád zvětšení.* ***Panel A****: SEM–BSE snímek celého zrna.* ***Panel B****: SEM–BSE snímek oblasti vyleštěné iontovým svazkem (FIB) v průběhu FIB-SEM tomografie.* ***Panel C****: STEM–HAADF snímek extrahovaného tenkého řezu (lamely) připravené pro mikroanalytické studie STXM–XANES následované STEM-EDS.* ***Panely D*** *a* ***E****: detailnější STEM–HAADF snímek struktury materiálu lamely se zaměřením na strukturu fylosilikátových minerálů.* ***Panel F****: BF–TEM snímek lamely zachycující detailní strukturu fylosilikátu. Při detailnějším pohledu lze zahlédnou jednotlivé silikátové vrstvy. Význam zkratek jednotlivých technik bude uveden dále v textu nebo jej lze nalézt v seznamu zkratek.*

CI a CM projít poněkud odlišnou evolucí, která mohla zahrnovat částečnou dehydrataci a rozklad hydratovaných minerálů v důsledku statického nebo šokového zahřívání. Alternativně je možné, že těleso nikdy neprošlo tak intenzivní mírou vodní alterace, jako je tomu u CI a CM chondritů. i když teplota při vodní alteraci mohla být obdobná jako u těchto chondritů, těleso mohlo obsahovat nízký poměr vody k hornině (*water to rock ratio*), což naznačuje, že při akreci přijalo jen malé množství vody. Zároveň svou roli mohl sehrát i sluneční vítr a jím způsobené kosmické zvětrávání povrchu asteroidu.

Laboratorní studium odebraných vzorků však ukázalo, že mineralogií jsou si Ryugu a CI chondrity velmi podobné [245], což neguje výše zmíněnou rozdílnost v evoluci mateřských těles či nízký obsah vody ku hornině. Amano a kolektiv (2023) [205] zjistili, že reflektanční spektra získaných vzorků Ryugu a „nezahřátých“ CI jsou přesto skutečně rozdílná. Jejich experimenty potvrdili, že spektra Ryugu jsou poté v relativně dobré shodě se spektry meteoritu Orgueil (CI) zahřátého na 300 °C v redukčních podmínkách. Za těchto podmínek dochází, podle autorů, k dehydrataci produktů pozemského zvětrávání a redukci železa ve fylosilikátech z Fe^{3+} na Fe^{2+}. Na základě podobnosti mineralogie tak mohou mít Ryugu a CI chondrity opravdu velmi podobný původ, přičemž rozdíl v jejich reflektančních spektrech je pravděpodobně změnami způsobenými pozemským zvětráváním CI chondritů. Sluneční vítr a vysokorychlostní srážky s malými meteoroidy nicméně mohou rovněž významnou rolí přispívat k alteraci povrchu Ryugu [246] či jiných asteroidů. Otázkou tak zůstává, jestli a jak moc vzájemně odlišné mohou být povrch a vnitřek asteroidů.

1.4 Studium organické hmoty v planetárních materiálech

Vedle poznatků plynoucích z chemického a izotopového studia anorganické hmoty meteoritech [157], [158] a z určení jejich primární a sekundární mineralogie [159], [160] je cenným zdrojem informací také studium organické hmoty [3]. Ta má rovněž potenciál nést informace o vzniku a vývoji svého mateřského tělesa. Navíc porozumění vzniku, evoluci a interakci organického materiálu s anorganickým okolím nám může poskytnout poznatky nejen o historii mateřského tělesa samotného, ale také přispět k pochopení prebiotické evoluce v rané Sluneční soustavě, včetně povahy organického materiálu transportovaného na povrch rané Země a ostatních terestrických planet.

Organická hmota byla doposud laboratorně analyzována v široké škále primitivních i neprimitivních (mezi)planetárních materiálů. Ty zahrnují různé typy na Zemi dopadlých chondritů [3], [173], [219], achondritů [247] a marťanských meteoritů [248]–[250], meziplanetární prachové částice [167], [251] (IDP) odebrané v zemské stratosféře či *sample–return* vzorky odebrané přímo z komety *81P/Wild 2* [252], [253] a asteroidů Ryugu [33], [254]–[256] a Bennu [9].

Z pohledu celkového zastoupení organického uhlíku (TOC, ***T****otal* ***O****rganic* ***C****arbon*) jsou však nejvýznamnější třídou uhlíkaté chondrity, kde TOC dosahuje nejvyšších hodnot. Zároveň bylo zjištěno, že množství TOC pozitivně koreluje s obsahem vody [257]. Nejvýznamnějšími nositeli organického materiálu jsou tedy nejvíce primitivní, vodou alterované uhlíkaté chondrity, jakými je především skupina CI (*Ivuna-like*) chondritů. U těch je hodnota TOC největší ze známých meteoritů a pohybuje se mezi 2 a 6 hmot. % [5], [219], [220].

Organická hmota byla v matricích uhlíkatých chondritů identifikována ve dvou základních formách: rozpustné (SOM, ***S****oluble* ***O****rganic* ***M****atter*) [4], [173] a nerozpustné [5], [220] (IOM, ***I****nsoluble* ***O****rganic* ***M****atter*). SOM představuje velmi rozmanitý soubor „malých“ organických molekul, které je možné z původního materiálu extrahovat pomocí rozpouštědla vhodné polarity. Nejvýznamnějšími zástupci jsou především alifatické a aromatické uhlovodíky, karboxylové kyseliny, aminokyseliny, báze nukleových kyselin a mnoho dalších, včetně těch, které ještě nebyly identifikovány [4], [173]. Naproti tomu IOM představuje komplexní makromolekulární strukturu vzdáleně připomínající pozemský kerogen. Tato struktura obsahuje především kondenzovaná aromatická jádra vzájemně propojená methylenovými můstky, krátkými alifatickými řetězci, bifenyly, estery či síru obsahujícími skupinami [258]–[260].

Přesný původ organické hmoty v primitivních planetárních materiálech není dosud zcela znám. Cenná vodítka nám však může poskytnout její izotopové složení. Jak SOM, tak IOM mohou vykazovat významné obohacení o izotopy ^{2}D, ^{13}C a ^{15}N v porovnání s celkovým izotopickým složením Slunce [3], [5], [220], [257]. Za předpokladu, že je izotopové složení primární charakteristikou – odráží

okolní podmínky při formování materiálu –, může obohacení o těžší izotopy naznačovat, že se organická hmota zformovala ve velmi chladných prostředích, jakými jsou vnější části Sluneční soustavy, nebo dokonce mezihvězdné prostředí (ISM, ***I**nter**S**tellar **M**edium*). Takto vzniklá organická hmota musela zákonitě předcházet akreci prvotních těles, respektive vzniku samotné Sluneční soustavy. Do mateřských těles chondritů (asteroidy, komety) tak musela být zabudována už v průběhu akrece. Nutno podotknout, že izotopické složení organické hmoty může být ovlivněno také sekundárními procesy, jako je především hydrotermální alterace. Ta může ovlivnit zejména D/H poměr v organické hmotě, jakožto důsledek kontaktu mezi polárními funkčními skupinami organické hmoty a kapalnou vodou proudící v tělese v průběhu jeho hydrotermální alterace [261], ale také další strukturní a funkční modifikace [3], [220], včetně přechodu z SOM na IOM [262]. Část organické hmoty mohla být však také vytvořena přímo v mateřských tělesech chondritů, a to opět jako důsledek jejich hydrotermální alterace [227], [263], [264].

Současný pohled je tedy takový, že organická hmota v chondritech pravděpodobně pochází ze všech tří výše změněných zdrojů tedy z

a) mezihvězdného prostředí,

b) protoplanetárního disku

c) procesů v mateřském tělese.

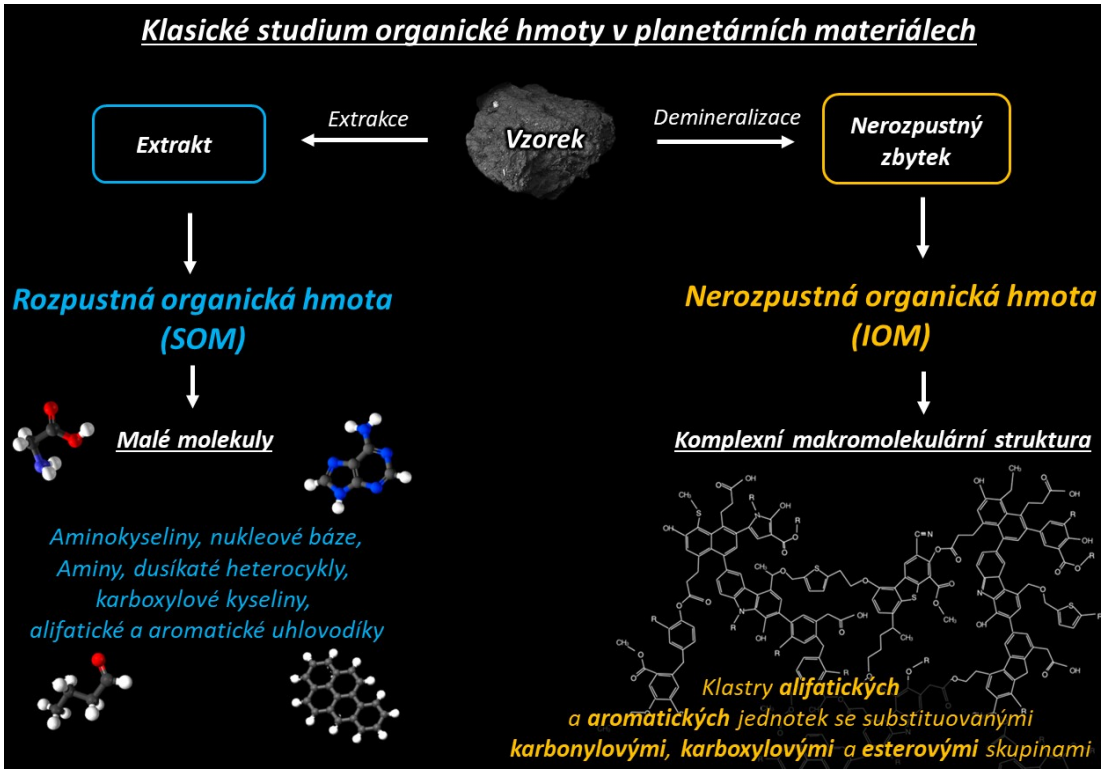
Přesný podíl, kterým jednotlivé zdroje přispívají k celkovému obsahu organické hmoty, však doposud nebyl objasněn a zůstává předmětem vědeckých diskuzí.

1.4.1 Klasické studium organické hmoty v planetárních materiálech

Počátky výzkumu organické hmoty v (mezi)planetárních[10] materiálech sahají až do šedesátých let minulého století [265]–[267]. Tradiční studium vychází z analýzy na mokré cestě. Vzorek planetárního materiálu je v prvním kroku rozdrcen a následně macerován v rozpouštědle, případně mírně zahříván. Volbou vhodné polarity rozpouštědla lze poté ovlivnit, jaké druhy SOM budou extrahovány [4]. Pokud je ke vzorku přidána HF a HCl, dochází k rozpuštění silikátů a uhličitanů a k vyloučení tmavého zbytku, který je následně z roztoku izolován [5]. Tento tmavý, v kyselině nerozpustný (*acid-insoluble*) separát představuje vzorek IOM. Extrakty SOM a separáty IOM mohou být poté studovány širokou řadou analytických technik.

[10]Pojem planetární materiál naznačuje hmotu pocházející z planety a pojem meziplanetární odkazuje spíše k primitivnějším chondritickým materiálů. Ve skutečnosti je ve vědecké sféře pojem „planetary materials“ používán jak ve spojitosti s Měsícem či planetami tak s primitivními chondrity, kometami či meziplanetárními prachovými částicemi. Z tohoto důvodu bude po zbytek práce pojem planetární materiál používán i ve spojitosti se vzorky asteroidu Ryugu či primitivními chondrity. V případě nutnosti bude uvedeno, zda je řeč o vzorku meziplanetární hmoty či planety

Schematické znázornění obecného postupu při klasickém studiu organické hmoty v planetárních materiálech je uvedeno na ***Obrázku 1.4.1***.



Obrázek 1.4.1: *Schematické znázornění klasického studia organické hmoty v planetárních materiálech. Vzorek může být zpracován rozpouštědly různé polarity, přičemž dochází k extrakci specifických složek rozpustné organické hmoty (SOM). V případě, že je vzorek demineralizován účinkem HF a HCl, dochází k rozpuštění minerální matrice a vzniku pevného zbytku – nerozpustné organické hmoty (IOM).*

Analýza SOM separátů

V případě SOM, kdy jsou ve vzorku očekávány malé, rozpuštěné molekuly, je proces analýzy zaměřen především na separaci a následné určení struktury jednotlivých molekul. Separační fáze může být zajištěna celou řadou chromatografických technik, ať už instrumentálních (GC-MS, HPLC-MS), tak klasických (TLC, GPC atd.). Struktura izolovaných částic může být následně určena hmotnostní spektroskopií, UV/VIS, infračervenou a Ramanovou spektroskopií či nukleární magnetickou rezonancí (NMR). Současný trend studia SOM se poté ubírá k aplikaci stále nových technik s vyšší rozlišovací schopností a nižším detekčním limitem. Schmitt-Kopplin a kol. (2010) [173] provedli kombinací nejmodernějších technik ultra vysoce rozlišené iontové cyklotronové rezonance (FTICR), ultra vysoce účinné kapalinové chromatografie (UHPLC) a nukleární magnetické rezonance (NMR) detailní analýzu SOM extraktu meteoritu Murchinson (CM2). Výsledky jejich analýzy odhalily přítomnost desítek tisíc unikátních molekulárních složení a pravděpodobně miliony chemických struktur, přičemž většina z nich nebyla ještě

doposud identifikována. To poukazuje na možnost, jak rozsáhlý repertoár jednoduchých organických molekuly – pokud by přežily impaktní událost – mohl být transportován tělesy primitivního materiálu na povrch rané Země. Podrobnější přehled analytických technik a metod studia SOM, společně s diskusí doposud dosažených výsledků v rámci různých typů planetárních materiálů, lze nalézt v přehledových pracích Simkuse a kol. (2019) [268], Glavina a kol. (2018) [3] či Sephtona (2002) [4].

Analýza IOM extraktů

Charakterizaci IOM separátů lze poté rozdělit do dvou přístupů, a to degradační a nedegradační analýzy. Při degradační analýze je vzorek IOM buďto rozkládán při teplotně řízené pyrolýze, nebo chemicky degradován pomocí specifických činidel. V obou případech jsou produktem jednodušší sloučeniny, které je následně možné charakterizovat obdobnými technikami jako v případě SOM. Bylo například zjištěno, že pyrolýzou IOM vznikají polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) o velikosti 1–6 kruhů a další O-, N- a S-obsahující sloučeniny [269]–[271]. V případě činidel selektivní chemické degradace lze uvést například $Na_2Cr_2O_7$, který selektivně štěpí alifatické vazby mezi aromatickými jednotkami za uvolnění příslušných aromatických molekul s karboxylovou skupinou v místě původního alifatického substituentu [272], CuO selektivně štěpící aryl-alifatický ether (Ar–O–C) za uvolnění karboxylové skupiny a odpovídajícího fenolu (Ar–OH) [273] či RuO_4 selektivně oxidující aromatické jednotky, ale nikoli alifatické řetězce [274].

Nedegradační metody charakterizace poté pracují s IOM separátem jako s celkem. Přítomnost specifických strukturních charakteristik (funkčních skupin a uhlíkatého skeletu) pak může být studována například pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) [259], elektronové paramagnetické rezonance (EPR) [275], infračervené (FTIR) [276] či Ramanovy (FT Raman) [277] spektroskopie s Fourierovou transformací, strukturní rentgenové analýzy poblíž absorpční hrany (XANES, ***X**-Ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure*) [260] ve spojení se skenovací transmisní rentgenovou mikroskopií (STXM, ***S**canning **X**-Ray **T**ransmission **M**icroscopy*) či spektroskopií energetických ztrát elektronů (EELS, ***E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy*) [278] ve spojení se (skenovací) transmisní elektronovou mikroskopií ((S)TEM, *(**S**canning)**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy*).

Mimo určení přítomných funkčních skupin lze současně najít cenné informace též v morfologii (tvaru) jednotlivých částic IOM, kterou lze studovat například skenovací elektronovou mikroskopií (SEM, ***S**canning **E**lectron **M**icroscopy*) [279], STEM [278], [280] či STXM. Nutno podotknout, že v tomto případě termín nedegradační analýza neznamená totéž co nedestruktivní, tedy že vzorek analyzovaný jednou technikou může být následně podroben analýze jinou technikou. Například vysoce energetické elektrony (100–300 keV), jimž je vzorek vystaven během TEM snímkování nebo EDS a EELS spektroskopie, mohou chemicky a strukturně al-

terovat „měkkou“ (*soft*) organickou hmotu, ačkoli TEM-EDS-EELS sama o sobě není destruktivní technikou.

Žádná z výše uvedených technik (degradačních i nedegradačních) však není schopna sama o sobě podat celkový obraz o chemické a izotopové podstatě IOM. Stejně tak má každá z technik svá pozitiva a negativa. Nejlepší představu o podstatě IOM a její variabilitě v rámci různých skupin planetárních materiálů bychom tak získali kombinací všech doposud dosažených výsledků [3].

NMR je například jednou z nejužitečnějších technik z hlediska určení přítomnosti funkčních skupin a identifikace uhlíkatého skeletu s vysokou citlivostí k identifikaci jemných strukturních rozdílů. Zároveň jde o nedestruktivní techniku, takže IOM materiál může být po NMR analýze podroben dalším studiím. Nevýhodou této techniky je však obecně známý problém schopnosti (výběrového pravidla) detekovat pouze izotopy s nenulovým jaderným magnetickým spinem (například ^{13}C, ^{15}N).Tato skutečnost je asi nejvíce znatelná v případě NMR uhlíku, kdy je možné detekovat izotop ^{13}C, jehož přirozené zastoupení je kolem 1 %, ale nikoli nejvíce zastoupený ^{12}C. Dále lze zmínit též nárok na velmi vysokou čistotu vzorku z hlediska magnetických materiálů, které způsobují rozšíření NMR signálu [281] a které jsou zároveň běžnou součástí planetárních materiálů (například magnetit, chromit). Rovněž NMR spektroskopie IOM separátů neposkytuje možnost současného pozorování morfologie (NMR tomografie) v mikro- a nano- měřítku.

EPR je poté ze své podstaty technikou vhodnou pro nedestruktivní studium distribuce a koncentrace částic s nepárovými elektrony, jakými jsou například volné organické radikály v IOM. Binet a kol. (2002) [282] zjistili v IOM separátech meteoritů Orgueil (CI) a Murchinson (CM2) přítomnost paramagnetických radikálů s podobnou koncentrací, jakou lze nalézt v relativně nevyzrálém uhlí. Současně zjistili, že koncentrace těchto radikálů není v objemu vzorků homogenní, ale lokalizovaná. Možným vysvětlením této heterogenity (viz diskuse jejich publikace) pak může být interstelární původ těchto radikálových center.

Infračervená a Ramanova spektroskopie jsou komplementární techniky pro studium vibračních módů různých vazeb v IOM. Z hlediska svých výběrových pravidel je infračervená spektroskopie citlivější při studiu přítomnosti spíše polárních funkčních skupin, zatímco Ramanova spektroskopie pozoruje spíše přítomnost a vlastnosti vazeb nepolárních – je tedy vhodná pro charakterizaci uhlíkatého skeletu IOM (a často používána pro určování míry grafitizace organické hmoty v meteoritech). v rámci obou technik je poté cennou informací určení poměrů intenzit (zastoupení) jednotlivých signálů v daném vzorku a jejich následné porovnání se vzorky planetárních materiálů různých původů (různé druhy meteoritů) a stupňů tepelné metamorfózy (různé petrologické typy).

Infračervenou spektroskopií tak bylo například zjištěno, že u tepelně metamorfovaných chondritů má poměr celkových intenzit alifatického a karbonylového (C=O) „stretch“ módu vztažený vůči intenzitě aromatického signálu tendenci kle-

sat [283], tedy, že se zvyšující se teplotou dochází v IOM k přeměně alifatických a karbonylových (ketonových) částí na aromatické jednotky. Ramanova spektroskopie má rovněž potenciál při určení stupně tepelného metamorfózy IOM. Podstatné je pro to studium takzvaných G (*Graphitic*) a D (*Dissordered*) pásů souvisejících s mírou krystalinity, respektive neuspořádanosti IOM. Určení šířky, poměru intenzit a pozice G a D pásů poté odráží stupeň tepelné metamorfózy materiálu, a tuto metodu tak lze použít při klasifikaci nových vzorků také jako termometr [277]. Tato metoda je také robustní dokonce i vůči případné alteraci IOM při použití UV laseru.

1.4.2 *In situ* studium organické hmoty v planetárních materiálech

Studium IOM separátů a SOM extraktů nám v průběhu času poskytlo mnoho cenných informací o detailní struktuře organické hmoty v meziplanetárních materiálech. Avšak během tradičního zpracování vzorků, které zahrnuje extrakci analytů a demineralizaci matrice, se ztrácejí veškeré informace o prostorovém či objemovém rozložení organické hmoty a o jejím kontaktu s okolními minerály.

Řešením tohoto nedostatku se v posledních dekádách jeví rozvoj a aplikace pokročilých mikroanalytických technik, jakými jsou již zmíněné SEM, TEM, STXM nebo nano-SIMS (***S**econdary **I**on **M**ass **S**pectrometry*), AFM-IR (***A**tomic **F**orce **M**icroscopy – **I**nfrared **S**pectroscopy*), TERS (***T**ip **E**nhanced **R**aman **S**pectroscopy*). Tyto techniky umožňují charakterizovat 2D (případně i 3D) strukturu a chemické a izotopové složení komplexních pevných materiálů s mikro-, nano- až dokonce i atomárním rozlišení.

Nutno podotknout, že termín *in situ* je v kontextu této práce používán ve smyslu laboratorní analýzy vzorku v jeho původním stavu. Na rozdíl od klasických metod studia zahrnujících dezintegraci a rozpouštění vzorku (**Sekce 1.4.1**), postup laboratorní *in situ* analýzy zachovává informaci o původním vztahu mezi organickou hmotou a okolními minerály. V tomto případě však nejde o klasický význam termínu *in situ* chápaného jako analýza „v místě“, jakými může být například studium organické hmoty na povrchu Marsu pomocí vozítek *Curiosity* [6] a *Perseverance* [7].

***Synchrotron-based* STXM-XANES a (S)TEM-EDS**

V případě mikroskopického *in situ* studia planetárních materiálů a organické hmoty v nich obsažené je již řadu let velmi používanou technikou *synchrotron-based* STXM-XANES. Tato technika je schopna poskytnout informace o prostorovém rozložení heterogenních fází (kontrast mezi mírou absorpce jednotlivých struktur), prvkové mapy (2D absorpce monochromatického svazku) a informace o chemickém okolí zkoumaných prvků (XANES a EXAFS – blízká a vzdálená jemná struktura hrany rentgenové absorpce) [254], [255], [284]–[286].

STXM je technika transmisní mikroskopie využívající svazek rentgenového (RTG) záření, který je rastrován skrze tenký (cca 100–150 nm) vzorek. Výsledný snímek je poté funkcí intenzity prošlého záření zaznamenaného detektorem a pozice svazku nebo vzorku (v závislosti na tom, zda je v průběhu skenování hýbán svazek nebo vzorek). Pro dosažení co nejlepšího rozlišení (nižší desítky nm) je nezbytné používat synchrotronové záření, které se vyznačuje vysokou intenzitou a koherencí svazku. Zároveň je potřeba synchrotronového záření jednou z mála nevýhod této techniky, jelikož dostupnost experimentálních kampaní na synchrotronech je stále velmi časově omezená a finančně náročná.

Použitím specifického monochromátoru lze vzorek skenovat skrze různé energie RTG svazku (každé energii svazku pak odpovídá 1 snímek). Toto uspořádání je známo jako 2D rentgenová absorpční spektroskopie (2D *X-Ray Absorption Spectroscopy*). Prvkové mapy jsou poté funkcí intenzity absorpce svazku při energiích odpovídající absorpčním hranám jednotlivých prvků (například C K-hrana, o K-hrana, Fe L-hrana atd.). V případě, že je vzorek skenován při vysokém rozlišení energie svazku (cca 0,1 eV), je možné zachytit i jemnou strukturu RTG absorpční hrany, přičemž tato jemná struktura závisí na elektronové struktuře atomu a jeho okolí. Analýzou struktury v blízkosti absorpce RTG hrany XANES je tak možné určit například oxidační stav prvku [287], [288] či povahu funkčních skupin přítomných v organické hmotě [254], [255], [284], [285].

Prostorové rozlišení STXM-XANES snímků se pohybuje v řádu nižších desítek nm [284], ve výjimečných případech i pod 10 nm [289]. Takovéto rozlišení nám sice dovoluje jednoznačně identifikovat zrna minerálů či mikronové až sub-mikronové organické částice, avšak daleko většího rozlišení lze dosáhnout transmisní elektronovou mikroskopií. Zejména moderní TEM mikroskopy s korekcí sférické aberace (Cs) jsou schopny dosáhnout až atomárního rozlišení [290], [291].

TEM elektrony nicméně vykazují o dva až tři řády vyšší riziko poškození organické hmoty nežli RTG fotony používané při STXM-XANES [292]. Z těchto důvodů je tradiční *in situ* studium organické hmoty prováděno následujícím postupem, zahrnujícím nejprve STXM-XANES a poté až TEM-EDS, případně TEM-EELS:

I) Nejdříve je připraven ∼80–150 nm tenký řez (vrstva) vzorku. Ta může být připravena buďto (a) pomocí (ultra)mikrotomie, kdy je vzorek pomocí diamantové čepele řezán na jednotlivé tenké řez [293], nebo (b) je tenký řez (lamela) připravena pomocí techniky FIB-SEM [294] využívající řezání materiálu pomocí fokusovaných intových svazků (FIB; většinou Ga^+ nebo Xe^+). Celý pracovní proces je pak monitorován skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM).

II) Takto připravený tenký řez je podrobena STXM-XANES analýze. Nejdříve je „rychlým“ skenováním mapována přítomnost požadovaných prvků (většinou C, O, s a Fe – slouží k základní identifikaci rozložení uhlíku

a okolních minerálů) a poté je ve vybraných oblastech provedeno skenování v oblasti absorpční hrany požadovaného prvku s vysokým rozlišením energie (v případě uhlíku je vybraná oblast skenována v rozsahu absorpce jeho K-hrany, ∼280–320 eV, s rozlišením 0,1 eV. Tímto je v každém pixelu skenované oblasti obsaženo XANES spektrum. Zprůměrování jednotlivých pixelů v přítomném objektu (organická částice, zrno minerálu) lze získat pohled (*constraint*) na chemickou povahu materiálu.

III) Místa v lamele, která byla podrobena XANES analýze, jsou následně snímkována pomocí (S)TEM mikroskopie. Díky řádově lepšímu rozlišení tak lze „vyfotografovat“ objekty (například organickou částici, zrna minerálů) předem analyzované pomocí XANES. Přesnější identifikace okolních minerálů lze docílit pomocí energiově disperzní spektroskopie EDS (***E****nergy* ***D****ispersive* ***S****pectroscopy*), která je se (S)TEM spárována. Mimo to, jemná struktura absorpčních hran prvků může být stanovena i pomocí spektroskopie energetických ztrát elektronů EELS, která je rovněž dedikována v TEM mikroskopech. Díky řádově lepšímu rozlišení TEM mikroskopů by měla být EELS schopna tuto identifikaci povahy materiálů provádět s lepším rozlišením nežli STXM-XANES. Její aplikovatelnost pro studium organické hmoty však dodnes není zcela vyřešena, protože vysokoenergetické TEM elektrony mají potenciál „jemnou“ organickou hmotu nevratně alterovat. Srovnávací *in situ* studii organické hmoty v CI materiálech pomocí C K-edge STXM-XANES a C K-edge STEM-EELS se věnuje Sekce 4.1.2.

TOF-SIMS a Nano-SIMS

Dále jsou rovněž vysoce ceněny 2D nebo 3D informace o rozložení jednotlivých izotopů. Pro tyto aplikace je vhodná technika hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů SIMS (***S****econdary* ***I****on* ***M****ass* ***S****pectroscopy*). Při této technice je (a) primární iontový svazek fokusován na povrch vzorku, čímž dochází (b) k vyražení (*sputtering*) a ionizaci atomů vzorku (sekundární ionty) a (c) jejich následné detekci pomocí hmotnostního analyzátoru. Výsledná 2D či 3D mapa je poté funkcí pozice primárního svazku a intenzity detekovaných iontů. Do map mohou být vykresleny buďto jednotlivé ionty, nebo suma všech detekovaných iontů jednoho prvku (prvková mapa).

V současné době může být měření SIMS pohodlně prováděno i při SEM studiu vzorků, pokud je na *dual-beam* FIB-SEM instrument dedikován hmotnostní spektrometr (většinou TOF, ***T****ime* ***o****f* ***F****light Detecto*r, TOF). V tomto uspořádání je jako svazek primární iontů použit přímo FIB. V takovémto případě pak mluvíme o technice FIB-SEM-*based* TOF-SIMS [294]–[296]. Velmi oblíbenou technikou je poté iontová mikrosonda Nano-SIMS od společnosti CAMECA (v literatuře používán termín Nano-SIMS), jež je schopna dosáhnout prostorového rozlišení v řádu nižších desítek nm [297]–[299].

Při studiu planetárních materiálů je často prováděna koordinovaná analýza vzorku pomocí STXM-XANES, Nano-SIMS, TEM-EDS a případně i AFM-IR. Tyto analýzy poskytují komplementární informace o rozložení, izotopovém složení a funkčních skupinách organické hmoty [300]–[302].

AFM-IR

Jednou z nejlepších technik pro identifikaci funkčních skupin v organické hmotě je infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Díky široké škále různých vibračních modů a jejich případných posunů způsobených chemickým okolím lze říci, že FTIR spektra jsou schopna charakterizovat organickou hmotu dokonaleji nežli C-XANES spektra. Její aplikovatelnost pro studium SOM extraktů i IOM separátů je zmíněna v **Podsekci 1.4.1**–*Analýza SOM separátů*.

Velmi přínosná je rovněž možnost provedení FTIR mikroskopie, která je schopna změřit FTIR spektrum specifické struktury v heterogenním vzorku či přímo mapovat vibrační mody organické hmoty ve 2D. Její využitelnost pro charakterizaci organické hmoty v planetárních materiálech byla ukázána již v řadě studií [251], [303]. Její prostorové rozlišení nicméně není dostatečně vysoké na to, aby bylo možné detekovat a identifikovat spektrální charakteristiky organických částic menších než jeden mikrometr. Navíc je její prostorové rozlišení závislé na vlnové délce, což omezuje možnost získání prostorově rozlišených chemických map.

V současné době pak nabízí možné řešení techniky Nano-FTIR/AFM-IR [254], [304]–[307]. Tato technika kombinuje mikroskopii atomárních sil (AFM) s infračervenou spektroskopií a je schopna charakterizovat organické i anorganické struktury s rozlišením ∼20 nm. Takovéto rozlišení je již srovnatelné například se soft STXM mikroskopií, která většinou pracuje s rozlišením ∼20–30 nm. AFM-IR nevyžaduje přípravu tenkých sekcí jako transmisní techniky STXM XANES či TEM-EDS-EELS, a může být tak prováděna i na vyleštěných „bulk“ vzorcích. Na druhou stranu, požadavek na kvalitu vyleštěné plochy je veliký a akvizice jednotlivých spekter je v porovnání se STXM-XANES pomalá. Z těchto důvodů je při studiu planetární materiálů stále primárně upřednostňovávána STXM-XANES před AFM-IR.

Analogicky k AFM-IR lze v případě 2D vibrační spektroskopie v nanoměřítku uvažovat o možné aplikaci TERS (***T**ip-**E**nhanced **R**aman **S**pectroscopy*), tedy spojení spektroskopie atomárních sil (AFM) či skenovací tunelovací mikroskopie (SOM) s Ramanovou spektroskopií [308]. Analogicky k AFM-IR je povrch vzorku „skenován“ tenkou ostrou jehlou, která při ozáření excitačním laserem generuje signál podobný povrchově zesílenému Ramanově rozptylu (SERS). V současnosti zatím nebyla TERS aplikována pro výzkum organické hmoty v planetárních materiálech.

1.5 Impakty v planetárních prostředích a jejich studium

Následující sekce poskytuje stručný úvod do problematiky pozorování a studia impaktů. Jedinou dosud přímo pozorovanou velkou impaktní událostí je dopad komety Shoemaker-Levy 9 do atmosféry Jupiteru v roce 1994 (**Sekce 1.5.1**). Tato událost byla pozorována řadou pozemských i kosmických teleskopů a spektroskopická pozorování poskytla vhled do transformace a následného vývoje Jupiterovy atmosféry. Laboratorní a teoretický výzkum impaktů (**Sekce 1.5.2**) se poté zaměřuje simulace podmínek spjatých s impakty a modelování jednotlivých scénářů. Jedním ze způsobů experimentální simulace impaktů je použití laserového plazmatu (**Sekce 1.5.3**). Tento experimentální přístup byl použit i v rámci této práce.

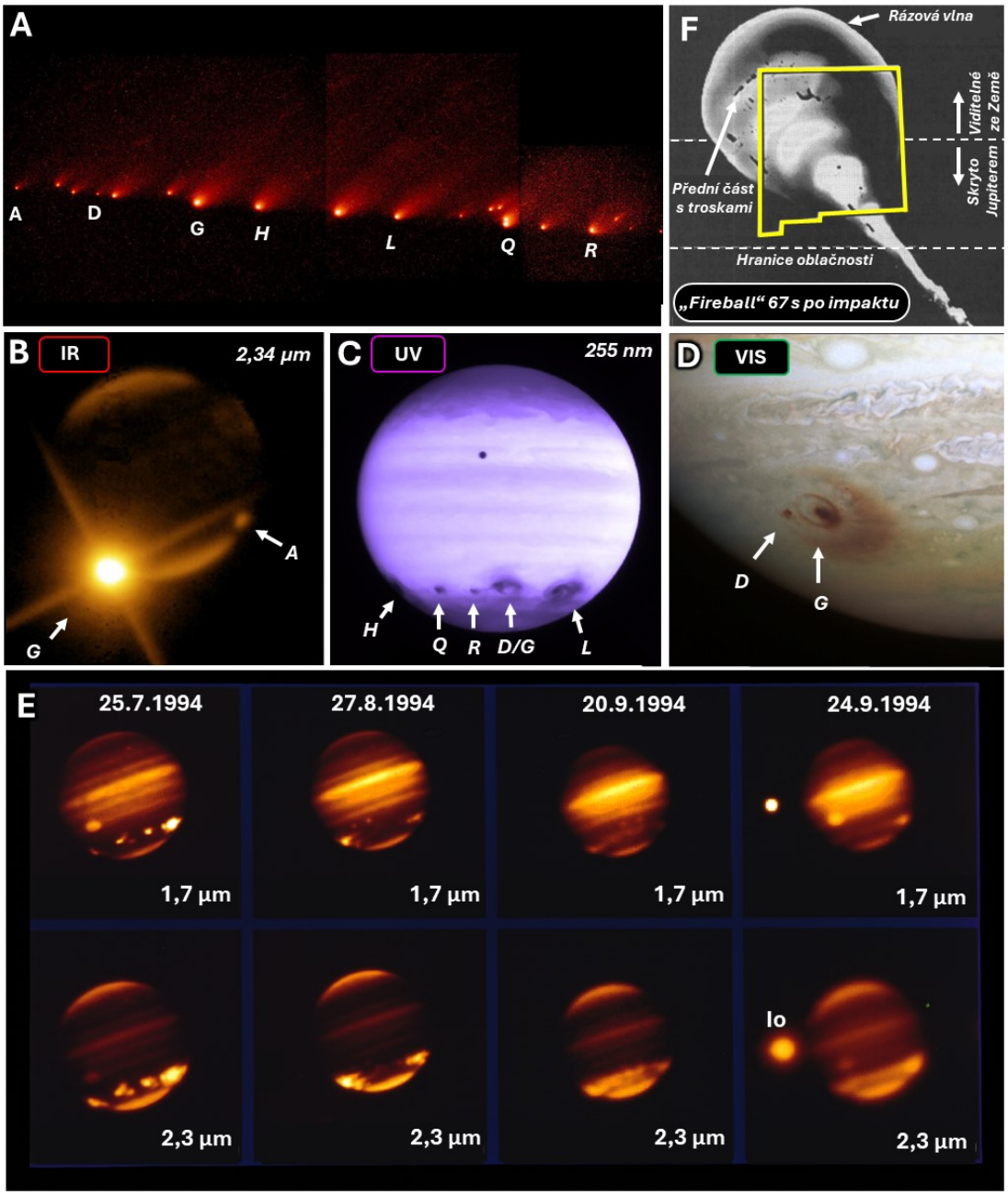
1.5.1 Pozorování impaktních událostí

Vedle laboratorních simulací a teoretických modelů nám řadu cenných informací může poskytnou pozorování skutečných impaktních událostí v reálném čase. Takovéto pozorování je však závislé na dostupných observačních technologiích a především na pravděpodobnosti, že k impaktu v pozorované oblasti dojde.

V současné zemské atmosféře lze sice každoročně pozorovat řadu meteorických rojů či sporadických impaktních událostí, jakou byl například 15. února 2013 Chelyabinský meteor [309], jejich efekt na zemskou atmosféru je ale (naštěstí pro náš život) minimální. Studium těchto jevů proto nijak zásadně nepřispívá k pochopení důsledků velkých impaktních událostí na změnu planetárního prostředí.

Jediným přímým pozorováním velkého impaktu mimo planetu Zemi je impakt komety Shoemaker-Lavy 9 (SL9), jejíž úlomky se mezi 16. A 22. červencem 1994 postupně zřítily do atmosféry Jupiteru [34], [35]. Celá impaktní událost byla sledována několika pozemními i vesmírnými teleskopy (viz ***Obrázek 1.5.1***) včetně Hubbleova vesmírného dalekohledu [310]–[313]. Celkem 21 úlomků o velikostech od několika set metrů až do 2 km postupně v průběhu šesti dnů vlétalo do atmosféry Jupitera rychlostí přibližně 60 $\mathrm{km\,s^{-1}}$. Takovéto vysokorychlostní kolize vyústily v tvorbu jasných světelných úkazů (*fireball*, *plume*) a rázových vln, přičemž ty největší dosahovaly více než 3000 km v průměru. Teplota těchto úkazů byla odhadnuta na 10^3–10^4 K. Celková deponovaná energie (všech 21 úlomků) byla odhadnuta na 300 gigatun TNT [314]. Takováto energie by odpovídala 20 milionům bomb svrženým na Hirošimu a pro komplexní pozemský život by takovýto impakt byl fatální.

Spektroskopická pozorování místa impaktu v následujících letech prokázala zvýšené koncentrace řady molekul, jako jsou například HCN, CO, CS, SO, H_2CO (formaldehyd), H_2CS (thioformaldehyd), HNCS (kys. isothiokyanatá), OCS, CS_2 a S_2 a také nově vytvořený prachový oblak (*dust stratospheric haze*) [36]–[39].



Obrázek 1.5.1: *Pozorování impaktu komety Shoemaker-Levy 9 (SL9) do atmosféry Jupiteru.* ***Panel A****: 21 fragmentů komety SL9 před jejich dopadem. Zaznamenáno Hubleovým teleskopem (HST) 17.5.1994 (Zdroj: NASA [315]).* ***Panel B****: fireball impaktu fragmentu G zaznamenaný na 2,34 μm pomocí 2,3m teleskopu CASPIR. V pravé části je viditelný pozůstatek impaktu a (Zdroj: NASA [316]).* ***Panel C****: snímek Jupitery v UV oblasti zaznamenaný HST. Ve spodní části jsou jasně viditelné pozůstatky řady impaktů. Tmavá tečka v horní části je měsíc Io (Zdroj: NASA [317]) .* ***Panel D****: snímek pozůstatků impaktu fragmentů D a G ve VIS oblasti zaznamenané HST (Zdroj: NASA [317]).* ***Panel E****: Časosběrné snímky v oblastech 1,7 a 2,3 μm zaznamenané 2,2m teleskopem MPG/ESO (Zdroj: ESO [318]).* ***Panel F****: simulace [314] fireballu impaktu fragmentu o velikosti 3 km vlétajícího do atmosféry Jupiteru rychlostí 60 km s^{-1}. Model odpovídá 67 s po impaktu. Žlutý rámeček představuje pro srovnání velikosti státu Nové Mexiko.*

Vytvořené sloučeniny pravděpodobně pocházejí jak z transformace již přítomné atmosféry, tak z hmoty, která byla přinesena samotným impaktorem. Z porovnání pozorovaných množství C, N, o a S v typických kometách a průměrné atmosféře Jupiteru před impaktem lze tvrdit, že prvky o a S byly v převážné míře přineseny přímo kometou SL9. Naopak C a N musejí pocházet spíše z troposféry Jupiteru, protože kometa SL9 neobsahovala dostatečné množství C a N pro vysvětlení pozorovaných množství vzniklých produktů [319].

Budoucnost detekce impaktů spočívá v nadcházejícím výzkumu exoplanet a studiu jejich atmosfér. Očekává se, že budoucí spektroskopické[11] studie exoplanet umožní přímou detekci velmi velkých meteorů a impaktů v jejich atmosférách [320]. Paine (2006) [321] však uvádí, že i tak rozsáhlá impaktní událost, jako byl Chicxulubský impakt[12], by ze vzdálenosti 10 světelných let byla sotva detekovatelná. Běžné meteory jsou navíc příliš slabé na to, aby je bylo možné přímo pozorovat teleskopy, jako jsou ARIEL nebo JWST. V bližších exoplanetárních systémech může nicméně být příležitostně možné pozorovat velké impaktní události, exploze či kolize, jako například nedávná velká impaktní událost v systému Kepler–107 [322].

Impakty na exoplanetách bude pravděpodobně možné pozorovat také nepřímo prostřednictvím transmisní spektroskopie exoplanetárních atmosfér. Transmisní spektroskopie je již zavedená metoda pro studium složení těchto atmosfér [323], [324]. Principem je klasická absorpční spektroskopie, kde zdrojem záření je mateřská hvězda, absorpčním prostředím atmosféra planety a detektorem buď vesmírný teleskop poblíž Země, nebo pozemská observatoř. Důležitou podmínkou proveditelnosti měření je výskyt exoplanety v rovině hvězda–teleskop. Podrobnější popis této metody a její schematické znázornění jsou uvedeny na Obrázku 5 v autorově diplomové práci [50].

Na rozdíl od přímé detekce impaktů pomocí emisní spektroskopie zahrnuje nepřímá detekce určení složení exoplanetární atmosféry, porozumění její struktuře a složení pomocí atmosférických modelů a případnou identifikaci možných markerů impaktní chemie [151], [152], [325]. Tyto markery mohou být například jednoduché molekuly [152] nebo nerovnovážné redoxní páry [325]. Impakty jsou poté spojovány se složením a strukturou dané atmosféry. Proces nalezení vhodných markerů pro specifický typ atmosféry se nyní soustředí především na laboratorní studium a následné matematické modelování. Laboratorní výzkum může zahrnovat simulaci impaktního plazmatu (například pomocí laserového plazmatu – viz **Sekce 1.5.3**) v modelových planetárních atmosférách a následné studium reakčních směsí.

[11] Přímá detekce pomocí emisní spektroskopie. Stejně jako v případě Shoemaker Levy-9

[12] Dopad tělesa, který před 65 miliony let pravděpodobně vyhubil dinosaury.

1.5.2 Laboratorní a teoretický výzkum impaktů

Role impaktů je spjata převážně s ranými vývojovými fázemi planet, kdy lze očekávat nejvyšší četnost těchto událostí. Matematické modely navrhují, že v případě Sluneční soustavy impakty dominovaly v průběhu prvních stovek milionů let [326], [327]. Právě v období oligarchického růstu, pozdní akrece a raných vývojových fázích planet bylo v protoplanetárním disku přítomno několik dominantních těles, která gravitačně přitahovala stále významné množství všudypřítomných zbytků menších těles. Tato představa je rovněž podpořena studiem chronologie kráterů na povrchu Měsíce, které uchovávají svědectví o impaktních událostech v rané fázi Sluneční soustavy [69], [326], [328]. Stejnou úvahou lze předpokládat, že významnou impaktní historií mohou procházet i rané planety v jiných hvězdných systémech, ačkoli jejich podoba nemusí být vždy totožná s tou ve Sluneční soustavě [151]–[153].

Důsledky impaktů těles meziplanetární hmoty na změnu prostředí raných terestrických planet lze shrnout do tří základních procesů:

a) exogenní transport anorganických a organických sloučenin hmotou impaktoru,

b) impaktním plazmatem iniciovaná šoková transformace jak sloučenin přítomných na planetě před impaktem, tak sloučenin přítomných v impaktoru a

c) postimpaktní evoluce planetárního prostředí

Ačkoli jsou tyto procesy většinou studovány a modelovány odděleně, při reálném impaktu lze očekávat jejich společný výskyt.

V prvním případě (a) dochází k exogennímu transportu sloučenin obsažených v samotném tělese impaktoru. Ty mohou obohatit povrch planety o anorganický i organický materiál nebo mohou přispět k nárůstu hmoty atmosféry. V případě prebiotických procesů mohou hrát významnou roli především impaktory tvořené vysoce alterovanými CI, CM a CR chondritickými materiály, které jsou bohaté na obsah těkavých sloučenin (například CH_4, CO, CO_2, NH_3, HCN, H_2O, H_2S atd.) [3], [21]. Obsah volatilních složek může být významnější v případě, že těleso mimo pevného materiálu obsahuje rovněž kometární led [329]. Transport významného množství těkavých sloučenin poté může výrazně přispět k tvorbě sekundární planetární atmosféry, která v případě vysokého zastoupení redukovaných sloučenin může být příznivá pro následnou prebiotickou syntézu organických látek [11]. Impakty jsou rovněž jedním z možných vysvětlení původu vody na Zemi [154].

V druhém případě (b) jsou předmětem studií okamžité (šokové) přeměny planetárního prostředí vyvolané dopadem tělesa. Tyto procesy pak zahrnují transformaci nejen původní atmosféry a povrchu planety, ale i hmoty samotného impaktoru [18]. Impaktní plazma vznikající v důsledku vysokorychlostní kolize vede

šokové transformaci (*repsocessing*) planetární atmosféry. Příkladem může být okamžitá produkce prebioticky významného HCN v redukčních atmosférách [152], [330] či okamžitá produkce oxidů dusíku [151]. Impaktní plazma může rovněž figurovat jako zdroj okamžité endogenní prebiotické syntézy organických molekul vycházející prebioticky významných molekul, jako jsou především HCN [331] a formamid ($HCONH_2$) [23], [332]. HCN i formamid pak mohou být přítomny jak v prostředí planety [148], [333], tak v dopadajícím tělese [334], [335]. Důsledkem uvedených procesů je tak okamžitá lokální přeměna planetárního prostředí a obohacení oblasti dopadu o *de novo* syntetizované jednoduché molekuly či základní stavební kameny života v oblasti dopadu tělesa.

Kromě transformace chemického složení mohou impakty způsobit také erozi planetární atmosféry. Zejména při srážkách s velkými tělesy může být impaktem deponovaná energie tak velká, že část atmosféry může být odnesena do vesmíru [336], [337]. Cenné informace o těchto erozích může poskytnout studium atmosferických vzácných plynů, zejména xenonu, jenž je znám svých relativním ochuzením a izotopovou frakcionací vůči ostatním vzácným plynům na Zemi a na Marsu [337]. Impaktem iniciovaná ztráta a frkacionace atmosférického xenonu je například předmětem naší nedávné kombinované experimentální a teoretické studie [338].

V posledním případě (c) jde o studium zaměřené na modelování dlouhodobější evoluce atmosféry či chemické evoluce povrchu v důsledku okamžitých změn vyvolaných velkým impaktem.

V případě evoluce atmosféry mohou být příkladem studie Zahnleho a kol. (2020) [339] a Wogana a kol. (2023) [340], které se zabývají možností impaktem iniciované redukce původně oxidované atmosféry. Motivací jejich studií je skutečnost, že oxidované atmosféry (například atmosféra bohatá na CO_2 a N_2) nejsou vhodné pro abiotickou syntézu organických sloučenin. Podle jejich modelového scénáře však dokáže velký impaktor, který je tentokrát bohatý na obsah kovového železa (Fe^0), nejdříve vypařit část přítomné hydrosféry (oceánu). Vzniklá vodní pára pak v rámci následujících dnů až měsíců reaguje s roztaveným železem pocházejícím z impaktoru za vzniku vodíku ($Fe + H_2O \longrightarrow FeO + H_2$). Jak zbylá vodní pára postupně chladne a kondenzuje, dochází v průběhu až tisíciletí k částečné redukci CO_2 a N_2) vodíkem na CH_4 a NH_3). Tyto redukované sloučeniny následně podléhají fotochemické přeměně na sloučeniny jako HCN a HCCCN (kyanoacetylen), které jsou důležitými vstupními surovinami pro syntézu složitějších organických molekul.

Mechanická energie dopadajícího tělesa zároveň způsobuje vznik impaktního kráteru [341], přičemž část energie je přeměněna na teplo zahřívající vzniklý kráter [342]. Takto vzniklý horký kráter je schopen akumulovat kapalnou fázi, jež může obsahovat i organické látky, přičemž postimpaktní teplo je schopno v tomto zatopeném kráteru udržovat hydrotermální aktivitu i po dobu stovek tisíc let [343], [344]. Studie Pastorka a kolektivu (2019) [26] a Feruse a kolektivu (2022) [27] se

pak zabývají modelovým scénářem, kdy prebitický prekurzor formamid je akumulován ve vzniklém kráteru, přičemž postimpaktní teplo je schopné v tomto systému být zdrojem energie pro dlouhodobější prebiotickou syntézu na bázi formamidu v řádech tisíců až statisíců let.

1.5.3 Experimentální simulace impaktů pomocí laserového plazmatu

Impakt asteroidu či komety do prostředí planety představuje jev s velmi komplikovanou fyzikální podstatou. Z tohoto důvodu je v současné době nemožné (v případě velkých kataklyzmatických událostí dokonce i těžko představitelné) provést jakoukoli důkladnou experimentální simulaci tohoto jevu. Místo toho jsou impakty experimentálně simulovány řadou technik, které generují alespoň některé charakteristiky očekávatelné v průběhu těchto událostí, jakými jsou vysoký tlak (desítky GPa), vysokorychlostní (desítky $\mathrm{km\,s^{-1}}$) kolize těles, vysoká teplota (tisíce K) a tvorba plazmatu v šokové vlně. V rámci těchto laboratorních simulací jsou poté prováděny experimenty používající zejména vysokotlaký lis [186], [345], hypersonické dělo [346]–[348], šokové trubice [349], [350], plazmové tunely [351], [352] a malé stolní [22], [353], [354] (***Obrázek 1.5.2***, ***Panely A***) či velké sálové lasery [23], [24], [151], [152] (***Obrázek 1.5.2***, ***Panel B***). V rámci této práce i zaměření naší výzkumné skupiny se zabýváme experimentální simulací impaktního plazmatu pomocí laserů.

Koncept simulace impaktní události pomocí laseru byl poprvé navržen Raem a Hertzbergem v roce 1964 [355]. První experimentální simulaci impaktního procesu pak provedli v roce 1975 Hapke a kol. [356], kteří použili pulsní laser ke studiu šokového přetavení simulantů měsíčního regolithu. V dnešní době nalézají lasery uplatnění při experimentální simulaci řady různých jevů spojených s impakty, jak je uvedeno v naší přehledové publikaci [357]. Jako příklad lze uvést interakční experimenty a studium morfologie kráterů [358]–[360], simulace meteorického plazmatu [361], [362] nebo studium transformace planetárních atmosfér [151], [152], [353], [354] či impaktním plazmatem iniciovaná *de novo* syntézy prebiotických molekul [23], [24], [331].

Vedle impaktních událostí jsou lasery používány rovněž k experimentálním simulací dalších jevů s astrofyzikálním kontextem, jako jsou atmosférické výboje (*lighting discharges*) [363]–[366] , kosmické výtrysky plazmatu (*astrophysical jets*)[363], studium akrečních procesů [367], nebo modelování vnitřních částí planetárních těles (*planetary interiors*) [368].

Použití laserů při těchto simulacích přináší řadu výhod. Mezi ně patří například možnost pracovat s malým množstvím vzorku v bezkontaminačním prostředí (oproti například výbojům s odprašovanými elektrodami), schopnost přenášet známé množství energie do chemicky izolovaného systému (například uzavřené kyveta se vzorkem) a schopnost fokusovat laserový puls na po-

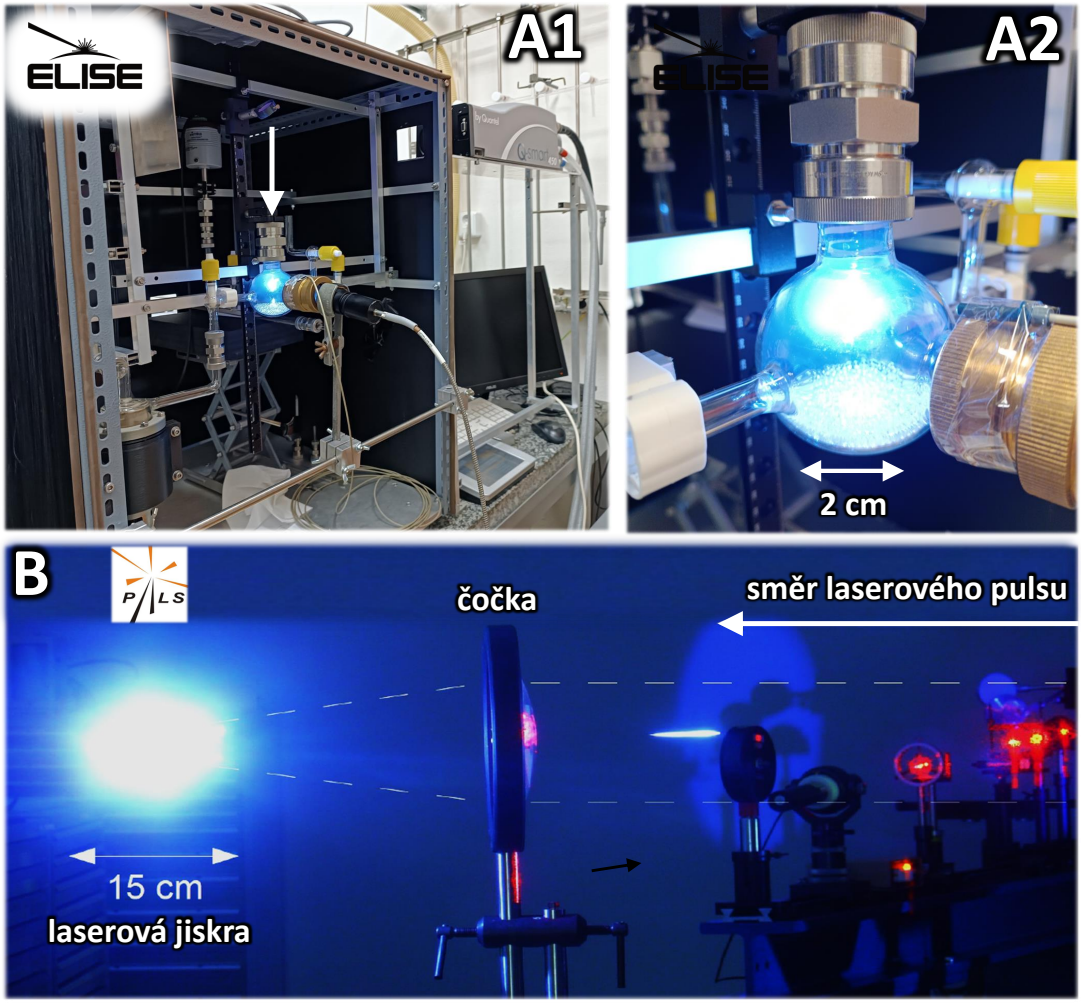
vrch pevných materiálů se submilimetrovým rozlišením. V posledně jmenované umožňuje cílit na požadovanou homogenní fázi v jinak heterogenním systému (například zrno minerálu ve směsi dalších).

Jednou z vlastností hypersonických srážek (*hyper-velocity impacts*) je navíc tvorba plazmatu [369]–[371]. Využitelnost laserů poté spočívá také ve tvorbě laserem indukovaného plazmatu (LIP, ***L**aser **I**nduced **P**lasma*) , které vzniká při interakci laserového pulsu se studovaným materiálem. Takovýto materiál může být plynný [372], kapalný [373] nebo i pevný [374] vzorek. To v oblasti planetární chemie umožňuje experimentálně simulovat účinky impaktního plazmatu v různých typech modelových atmosfér [151], [152], [353], [354], hydrosfér [23], [375], planetárních povrchů [358] nebo samotných impaktorů [361], [362]. Expozice studovaných materiálů účinkům vzniklého plazmatu vede k iniciaci vysokoteplotních procesů, které mohou způsobit změnu původních vlastností materiálů (chemického složení, skupenství, krystalické struktura atd.). Studované systémy pak navíc mohou být vícefázové. Například v našich studiích zaměřených na *de-novo* syntézu nukleových bazí z formamidu [23], [332] a HCN [331] zahrnovaly modelové systémy plynnou, kapalnou i pevnou složku reprezentující atmosféru, hydrosféru a katalytický účinek planetárního povrchu.

V případě, že je puls fokusován do nevodivých prostředí plynných směsí (modelová atmosféra), dochází k jevu nazývanému laserem indukovaný dielektrický průraz průraz dielektrika [372] (LIDB, ***L**aser **I**nduced **D**ielectric **B**reakdown*) (viz ***Obrázek 1.5.2***), při kterém ionizací v laserové jiskře přechodně vzniká vodivé plazma. Pro LIDB jsou charakteristické jevy jako skokový nárůst teploty (10^3–10^4 K), vznik plazmové plumy a rázové vlny, srážkový přenos energie (*collisional energy transfer*) a vznik vysoce excitovaných stavů atomů, iontů i molekul.

Vzniklá laserová jiskra (plazmová pluma) tak představuje malý (mm až cm), horký (10^3–10^4 K), krátce žijící (10^1–10^2 μs) „reaktor“, v němž probíhají četné fyzikální a chemické procesy. Ty zahrnují excitaci, atomizaci, ionizaci a následně deexcitaci, rekombinaci a případně chemické reakce měnící složení původní plynné směsi. Charakter těchto procesů je poté závislý na složení plazmatu, které je určené vlastnostmi laserového záření, jako jsou délka pulsu (*pulse duration*), hustota energie ($\mathrm{J\,cm^{-3}}$), vlnová délka záření, a chemickým složením a tlakem původní plynné směsi [22], [364], [376].

Mimo impaktního plazmatu byly laserové experimenty rovněž navrženy pro simulaci blesků a kulových blesků [363]–[366]. Souvislost mezi fyzikou LIDB a blesků je určena na základě podobnosti elektronové hustoty, teploty, disipace energie. Hydrodynamika LIDB nicméně vede k rychlejšímu zchladnutí plazmatu, nežli je tomu v případě blesků [364], [377], [378].



Obrázek 1.5.2: *Laserem indukované plasma (LIP) využívané, mimo jiné, pro simulaci impaktního plazmatu.* ***Panel A1****: fotografie aparatury ELISE používající Nd:YAG (1064 nm, 0,45 J) stolní laser.* ***Panel A2****: detailní snímek LIDB kyvety s vytvořenou laserovou jiskrou simulující impaktní plazma v modelové atmosféře prezentované v této disertační práci. Experimenty na aparatuře ELISE jsou součástí autorových publikací [353], [354].* ***Panel B****: laserové plasma vytvořené sálovým laserem Asterix IV umístěným v laserovém středisku PALS (1315 nm, až 1000 J). Tento sálový laser byl použit pro simulaci impaktů například v autorově diplomové práci [50] či publikacích [151], [360], [362], které však nejsou součástí této disertace.*

2. Cíle práce

Předkládaná disertační práce se zabývá problematikou vysokorychlostních dopadů (impaktů) těles meziplanetární hmoty do prostředí raných terestrických planet. Impakty jsou považovány za jeden z hlavních procesů ovlivňujících chemickou evoluci na těchto planetách. Výsledky tohoto výzkumu mohou poskytnout cenná vodítka k utváření našich představ o vývoji prostředí terestrických planet, a to včetně procesů, které mohou být klíčové pro vzniku života.

Tato práce je zaměřena na experimentální studium tří vybraných aspektů souvisejících s impakty na raných terestrických planetách ve spojitosti s chemií organických sloučenin. Struktura práce je podle těchto aspektů členěna do tří sekcí:

I) studium původního organického materiálu ve vzorcích meziplanetární hmoty,

II) simulace impaktního plazmatu v planetárních atmosférách a

III) prebiotická syntéza v horkém impaktním kráteru.

Primitivní asteroidy a komety dopadající na povrch raných planet mohou obsahovat významné množství organické hmoty. V případě, že dopadající těleso nepodlehne během vstupu do atmosféry úplné dezintegraci, může jít o významný exogenní zdroj velmi komplexních organických látek dostupných pro prebiotickou syntézu na povrchu planety. První část (I, viz **Sekce 4.1**) je proto zaměřena na laboratorní *in situ* studium organického materiálu ve vzorcích primitivní meziplanetární hmoty. Pomocí pokročilých mikroskopických a mikroanalytických technik nahlédneme na povahu organického i anorganického materiálu, který byl pravděpodobně na povrch rané Země, ale i dalších terestrických planet, přinášen dopady primitivních asteroidů [33], [379]–[381]. Pro tento výzkum budou použity vzorky meteoritu Ivuna a asteroidu 162173 Ryugu, který byl odebrán (2019) a zpětně dopraven na Zemi (2020) japonskou misí *Hayabusa–2* [8], [32] (JAXA). Takto zpětně dopravený materiál představuje nejčistší vhled do historie Sluneční soustavy.

Vysokorychlostní kolize dopadajícího tělesa s prostředím planety je doprovázena vznikem impaktního plazmatu. Toto impaktní plazma představuje významný zdroj energie schopný okamžité (šokové, rázové) přeměny atmosféry [151], [152] i povrchu planety [342], [382], a dokonce může být i zdrojem energie pro pro radikálovou *de novo* prebiotickou syntézu základních stavebních kamenů života [23], [24], [331]. Druhá část (II, viz **Sekce 4.2**) je proto zaměřena na experimentální studium transformace planetárních modelových atmosfér účinky impaktního plazmatu. Impaktní plazma je simulováno pomocí laserové jiskry, přičemž celý experiment je prováděn na aparatuře ELISE (viz **Sekce 3.2.1**), která byla sestrojena v rámci této práce. Prezentované výsledky jsou zaměřeny



Obrázek 2.0.1: *Schematické znázornění cílů předkládané disertační práce. Část i (viz* ***Sekce*** *4.1) je zaměřena na in situ studium organické hmoty ve vzorcích primitivní meziplanetární hmoty a poskytuje náhled na povahu organického a anorganického materiálu, který mohl být primitivními asteroidy a kometami přinášeny na povrch raných terestrických planet. Část II (viz* ***Sekce*** *4.2) experimentálně studuje účinky impaktního plazmatu na okamžitou přeměnu planetární atmosféry se zaměřením na vznik a stabilitu prebioticky významné molekuly HCN. Část III (viz* ***Sekce*** *4.3) se zabývá studium prebiotické syntézy na bázi formamidu v prostředí horkého impaktního kráteru. Autor ilustrace: David Černý David*

především na vznik a stabilitu atmosférického HCN – jedné ze základních výchozí molekul prebiotické syntézy.

Kromě rázové přeměny způsobené impaktním plazmatem je účinek impaktu spojen také s dlouhodobější přeměnou planetárního prostředí. Vzniklý impaktní kráter a teplo pocházející z energie dopadajícího tělesa mohou vytvořit prostředí vhodné pro prebiotickou termochemii odehrávající v řádů tisíců až statisíců let [26], [27], [343].

Třetí část (III, viz **Sekce 4.3**) je tak zaměřena na studium postimpaktní chemie v prostředí horkého impaktního kráteru. V námi představeném modelu „prebiotického kráteru“ je studována prebiotická termochemie na bázi formamidu – sloučeniny, která společně s HCN představuje významnou výchozí surovinu i meziprodukt prebiotické chemie. Prezentované výsledky jsou zaměřeny na na studium meziproduktů termochemie formamidu a katalytického účinku jílových minerálů a kovových nanočástic na vznik prebiotických molekul. V samotném závěru je poskytnut scelený pohled na prebiotickou roli formamidu při impaktech (viz **Sekce 4.3.3**).

3. Experimentální část

3.1 Studium původní organické hmoty v planetárních materiálech

Vzorek asteroidu 162173 Ryugu s označením grain A0083 (Radegast) a vzorek meteoritu Ivuna (CI) byly podrobeny in situ analýze. Tyto analýzy byly zaměřeny primárně na morfologii identifikovatelných organických částic, jejich prostorovému rozložení, charakterizaci funkčních skupin a základní identifikaci minerálního okolí. Tato studia byla provedena v rámci Českého konsorcia sestaveného pro studium vzorku Radegast (viz **Sekce 1.3.3**)

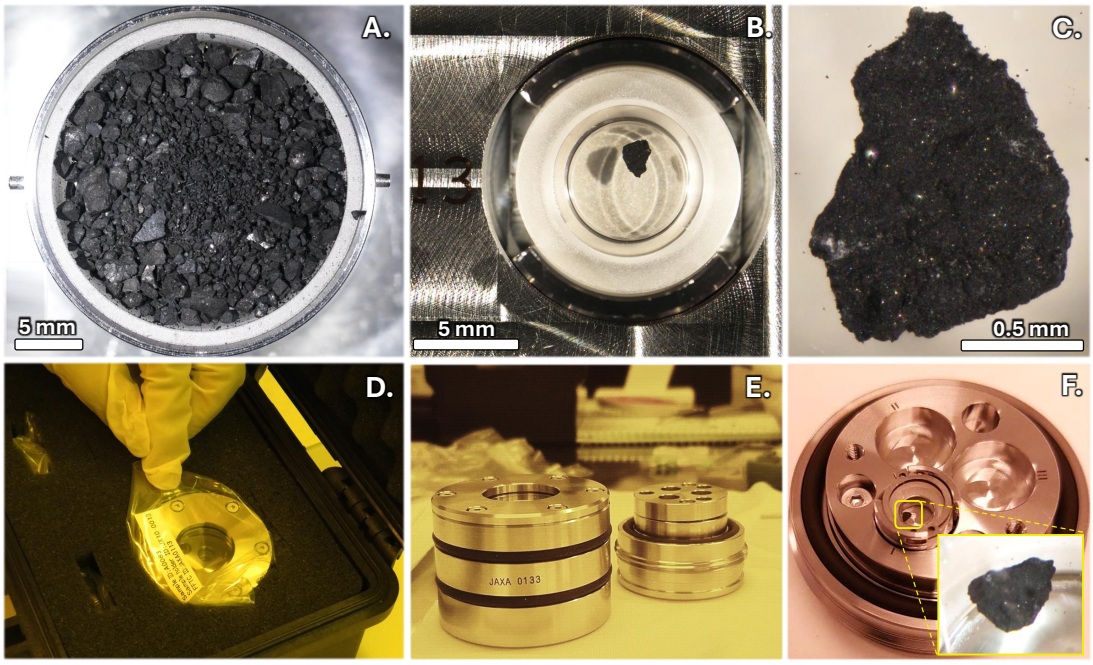
V této části bude postupně představena představen vzorek Radegast (**Sekce 3.1.1**) a základní manipulace s ním (**Sekce 3.1.3**). Následně bude uveden popis techniky FIB-SEM (**Sekce 3.1.4**) použité pro tomografii vzorku Radegast se zaměřením na studium 3D struktury organických částic a FIB-SEM pro přípravu tenkých sekcí (lamel) vzorku Radegast a Ivuna (**Sekce 3.1.4**). Dále byl pomocí ultramikrotomie připraven tenký řez meteoritu Ivuna, která představovala „standard“ CI materiálu netknutého iontovým ani elektronovým svazkem (**Sekce 3.1.5**).

Připravené tenké řezy byly analyzovány pomocí STXM-XANES (**Sekce 3.1.5**) respektive STEM-EDS případně i STEM-EDS-EELS (**Sekce 3.1.7**). Cílem těchto analýz byla detailnější charakterizace organické hmoty respektive detailnějšího snímkování organických části a okolních minerál, včetně jejich základní charakterizace.

3.1.1 Vzorek asteroidu 162173 Ryugu (Radegast)

Vzorek asteroidu 162173 Ryugu (dále jen Ryugu), pod označením *grain A0083*, byl v rámci mezinárodní spolupráce zapůjčen Ústavu fyzikální chemie JH (ÚFCH JH) agenturou JAXA (*Japan Aerospace Exploration Agency*). Toto zrno (***Obrázek 3.1.1***), o velikosti 1,3 – 1,7 mm, pochází z materiálu, který byl odebrán při prvním procesu vzorkování asteroidu sondou *Hayabusa-2* a následně uložen v části sondy s názvem *Chamber A*.

Po svém přistání na Zemi (6.12.2020, Jižní Austrálie), byla kapsle se vzorky letecky přepravena do kurátorského pracoviště JAXA (7.12.2024, Sagamihara, Japonsko). Tam byl materiál z *Chamber A* rozdělen do třech částí pod označením A1-A3. Zrno *A0083* poté pochází z části A3 (***Obrázek 3.1.1***, ***Panel A***), z této části byla „větší“ zrna (392 zrn) odebrána, přenesena (vakuovou pinzetou) do skladovacích kontejnerů ze safírového skla (***Obrázek 3.1.1***, ***Panel B***), které byly následně vyčerpány do vakua. Následovala katalogizace, během které byla u jednotlivě odebraných zrn provedena prvotní charakterizace zahrnující zejména



Obrázek 3.1.1: *vzorek asteroidu 162173 Ryugu.* ***Panel A****: část vzorku z Chamber a uskladněná v kontejneru A3.* ***Panely B*** *a* ***C****: zrno A0083 odebrané z kontejneru A3. Panely D, E a F: zrno A0083 v transportním kontejneru FFTC krátce po doručení do ČR (CEITEC Nano).*

snímkování optickou mikroskopií a reflektanční spektroskopií v infračervené oblasti. Tato katalogizace je volně dostupná v online databázi [239] JAXA. Od této katalogizace jsou vzorky agenturou JAXA distribuovány do mezinárodních vědeckých institucích (včetně České republiky), kde jsou podrobovány dalším podrobnějším studiím.

V rámci zamezení kontaktu materiálu se vzduchem či jeho jakékoli kontaminaci pozemským materiálem, bylo zrno A0083 do České republiky odesláno ve speciálním přepravním kontejneru FFTC [383] (***F****acility to* ***F****acility* ***T****ransfer* ***C****ontainer*) určeném speciálně pro tyto účely (***Obrázek 3.1.1***, ***Panely D***, ***E*** a ***F***). Zrno *A0083* dorazilo do České republiky začátkem října 2022, kde dostalo název Radegast (*A0083* dále jen jako Radegast).

3.1.2 Vzorek meteoritu Ivuna

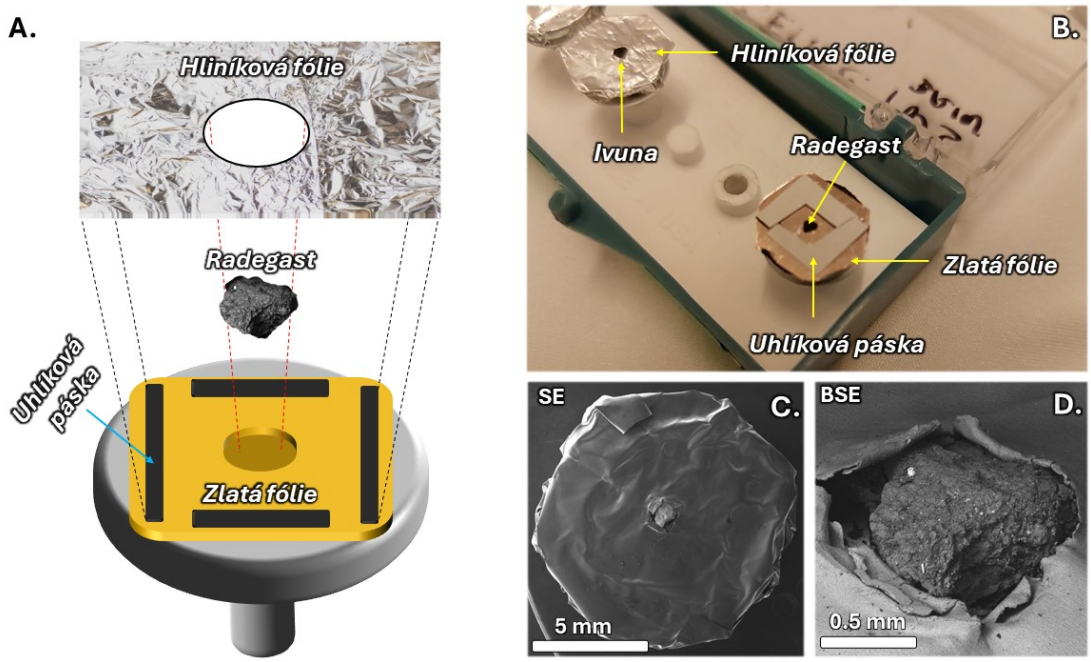
Vzorky asteroidu Ryugu vykazují charakteristiku nejvíce podobnou CI chondritům (*Ivuna-like*) [8], [245]. Z těchto důvodů byla paralelně se studiem zrna Radegast prováděn rovněž *in situ* výzkum meteoritu Ivuna, který je typickým představitelem těchto materiálů. Vzorek meteoritu Ivuna (CI) pro zde prezntované studie byl laskavě poskytnut Takisem Theodossousem z řeckého muze meteoritů v Athénách.

3.1.3 Příprava vzorku Radegast pro mikroanalytická studia

FFTC kontejner se zrnem Radegast byl otevřen v čisté místnosti normy ISO 5 nacházející se v sekci nanofabrikace a nanocharakterizace CEITEC Nano v Brně. Po otevření byl Radegast pomocí vakuové pinzety přenesen do předem připraveného držáku. Vzhledem k značné křehkosti materiálu, jeho citlivosti vůči oxidaci vzdušným kyslíkem a záměrem studovat organickou hmotu, bylo zrno Radegast připraveno a analyzován nestandardním postupem. Ten minimalizoval možnost mechanické poškození vzorku, jeho dlouhodobý kontakt s okolní atmosférou a vyhnul se přímému použití standardních materiálů (epoxidová pryskyřice, uhlíková páska, C/Au *coating*) používaných při přípravě vzorků pro elektronovou mikroskopii či jiné mikroanalytické techniky.

Pro uchycení zrna byl tak připraven nestandardní držák (***3.1.2***). Schematické sestavení tohoto držáku je poté vyobrazeno v ***Panelu A***. Jako vodivý podklad, na kterém bude zrno ležet, byla zvolena 2mm zlatá fólie. Do té byla z jedné strany (vrchní) vyvrtána prohlubeň mající cca 1,5 mm v průměru tak, aby v ní následně bylo zrno z části vnořeno. Pomocí oboustranné lepící uhlíkové pásky (uhlíkové pásky) byla poté spodní strana zlaté fólie připevněna ke standartnímu hliníkovému SEM *pin stub* držáku (Thermo Fisher Scientific, USA) o průměru 12,5 mm. Po stranách vrchní strany zlaté fólie byly přiloženy tenké proužky uhlíkové pásky. Následně bylo zrno pomocí vakuové pinzety přeneseno a vloženo do vyvrtané prohlubně. Tato sestava byla následně překryta hliníkovou fólií, do které byla předem proražena díra tak, aby z ní zrno „prokukovalo“ ven. Zároveň však muselo být zrno s hliníkovou fólií v kontaktu, aby byla zajištěna dostatečná vodivost vzorku potlačující nežádoucí *charging effect*. Tento typ vzorků je ze své podstaty téměř nevodivý a vzhledem k prováděným analýzám nemohl být pokryt žádnou vodivou vrstvou (C, Au atd.). Hliníková překrývka tak musela být v závěru podle potřeby ručně (pomocí pinzety a skalpelu) dotvarována. Rigidita a vodivostní kontakt hliníkové překrývky se zlatou fólií a hliníkovým držákem byl zajištěn pomocí výše uvedených proužků uhlíkové pásky.

Výhodou tohoto uspořádání je také možnost hliníkovou překrývky kdykoli sejmout a se zrnem dále manipulovat dle momentálních potřeb. Například zrno otočit do jiného směru a znovu jej překrýt či (stále čisté) vyjmout a použít pro jinou analýzu. Nutno rovněž podotknout, že z důvodu čistoty práce byly veškeré kovové materiály (SEM *pin stub*, zlatá a hliníková fólie, kovová pinzeta a skalpel) před použitím máčeny v odmašťovacím roztoku v ultrazvukové lázni.



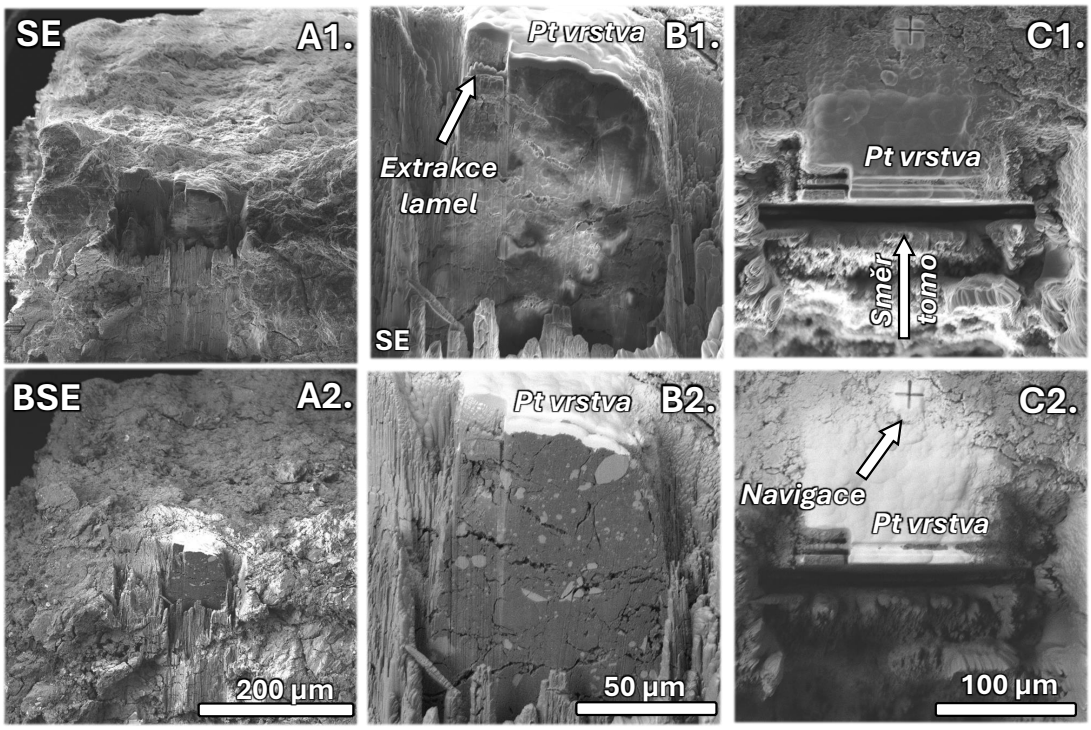
Obrázek 3.1.2: *Nestandardní držák pro mikroanalytická studia organické hmoty v planetárních materiálech.* ***Panel A****: schematické zobrazení použitého držáku.* ***Panel B****: fotografie držáku při přípravě zrna Radegast před aplikací překrývky z hliníkové fólie. V levém horním rohu je poté vidět stejný typ držáku (se zrnem meteoritu Ivuna) i s hliníkovou překrývkou.* ***Panel C****: SEM snímek hotového držáku se zrnem Radegast v módu sekundárních elektronů (SE).* ***Panel D****: SEM snímek hotového držáku se zrnem Radegast v módu zpětně odražených elektronů (BSE) nesoucí větší kontrast prvkového složení. Tento snímek byl též pořízen ve FIB-SEM uspořádání, tedy s nakloněním držáku o cca 55°.*

3.1.4 FIB-SEM

V rámci této práce byla technika fokusovaného iontového svazku (FIB, ***F**ocused **I**on **B**eam*) ve spojení se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM, ***S**canning **E**lectron **M**icroscopy*) použita na několika pracovištích a pro různé druhy studií, jako je (a) FIB-SEM tomografie a (b) příprava tenkých řezů (lamel) pro STXM XANES a (S)TEM-EDS-EELS analýzy.

(a) FIB-SEM tomografie

Objem vzorku Radegast o rozměrech přibližně 60 × 65 × 20 μm byl podroben FIB-SEM tomografii pomocí přístroje TESCAN Amber X a použitím softwaru TESCAN 3D.3D rekonstrukce vzorku byla sestavena ze snímků zpětně odražených elektronů (BSE), které mají daleko vyšší citlivost vůči atomární hmotnosti jednotlivých prvků nežli snímky sekundárních elektronů (SE). BSE i SE snímky studovaného regionu po konci tomografie jsou uvedeny na ***Obrázku** 3.1.3*.



Obrázek 3.1.3: *SE a BSE snímky regionu vybraného pro FIB-SEM tomografii (foceno po ukončení tomografie).* ***Panel A**: Tomo region s okolím.* ***Panel B**: Tomo region detail. V levém horním regionu lze vidět chybějící materiál odebraný při extrakci tenkých sekcí (lamel).* ***Panel C**: Svrchní pohled na tomo region. Ve vrchní části obrázku je viditelná vyrytá značka sloužící jako navigátor pro korekci driftu během tomografie. Veškeré snímky byly pořízeny za urychlujícího napětí 5 kV. Mezi jednotlivými SE a BSE snímky je patrný rozdíl v kontrastu prvkového složen (čím těžší atom, tím světlejší odstín).*

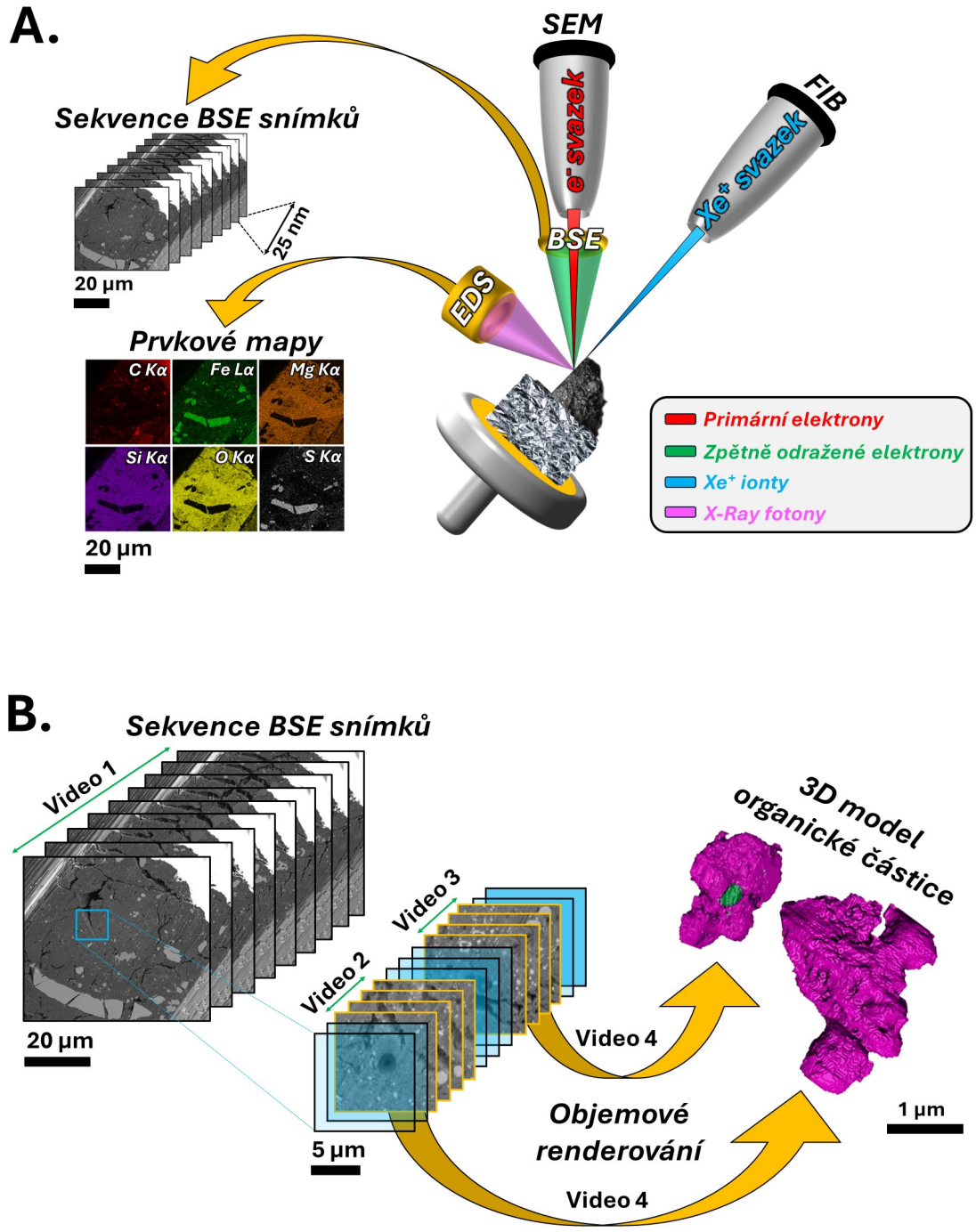
Nejprve byla aplikována ochranná vrstva platiny o rozměrech 60 × 30 × 5 μm. Na koncovou část byla iontovým svazkem vyryta značka ve tvaru + (***Obrázek 3.1.3***, ***Panel C***). Ta sloužila jako navigace pro automatickou korekci driftu (posunu) vzorku během celého procesu tomografie. Šířka jednoho řezu byla nastavena na 25 nm. Rozlišení tomografie poté činilo 25 × 25 × 25 nm/pixel. Instrument TESCAN Amber X disponuje funkcí *rocking stage* [384], která snižuje nežádoucí *curtaining* efekt. Pro tuto tomografii byla výchylka *rocking stage* nastavena na ± 7°. Urychlující napětí iontového svazku (Xe^+) bylo nastaveno na 10 nA. Po každém řezu byl zaznamenán BSE (5kV) snímek určený pro tomografii a po každém čtvrtém řezu bylo zaznamenáno též EDS spektrum (5 kV) určené pro kontrolu prvkového složení. EDS spektrum bylo změřeno pomocí Ultim 170 SDD (Silicon Drift Detector) detektoru (Oxford Instruments, UK). Jednotlivé tomografické snímky byly poté zarovnány pomocí softwaru *Microscope Image Browser* (MIB) [385] a vyexportovány jako video soubory 1, 2 a 3 uvedené v příloze autorské publikace [33]. Segmentace vybraných organických částic byla rovněž provedena pomocí softwaru MIB a následné vykreslení (*rendering*) 3D modelu organických částic bylo provedeno pomocí softwaru *Thermo Fischer Amira* [386] (video 4, příloha autorovy publikace [33]). Schematické znázornění provedené FIB-SEM tomografie zrna Radegast je stručně vyobrazeno na ***Obrázku 3.1.4***.

(b) FIB-SEM příprava tenkých řezů (lamel)

Pro mikroanalytická studia planetárních materiálů pomocí STXM-XANES a (S)TEM EDS EELS je zapotřebí dosáhnout tenkých vrstev vzorků, které musí být transparentní jak pro měkké rentgenové záření (stovky až nižší jednotky tisíc eV) tak i pro elektrony používané v (S)TEM (nejčastěji 200 kV).

Tato transparentnost materiálu závisí především (při konstantní energii fotonů/elektronů) na povaze materiálu. V případě vzorků planetárních materiálů, které jsou z převážné většiny tvořeny křemičitanovými minerály, by měla být tloušťka lamely ideálně méně jak 100 nm pro STXM-XANES a (S)TEM-EDS-EELS. V případě STXM-XANES, (S)TEM snímkování a (S)TEM-EDS je i lehce více (desítky nm) jak 100 nm dostačujících. Avšak (S)TEM-EELS je daleko citlivější na tloušťku materiálu (důvodem je vysoká míra rozptylu primárních elektronů, jež roste s délkou interagujícího prostředí), a tak při přípravě lamel pro tuto analýzu musí být požadavek na méně jak 100 nm silnou lamelu dodržen. Ideální je dosáhnout 80 nm, avšak to může být často problematické, jelikož lamely (především v případě vzorků dominantně tvořených hydratovanými fylosilikáty, jako jsou např. chondrity CI a Ryugu) mají tendenci se při těchto tloušťkách začít ohýbat a rozpadat [284], [285].

Tenké vrstvy vzorků Radegast (Ryugu A0083) a Ivuna (CI chondrit) byly připraveny na pracovištích TESCAN, CIETEC Nano a CEITEC MUNI. Celý proces obsluhy přístrojů, zahrnující zaměření, extrakci a finální tenčení lamel, byl prováděn kvalifikovanými pracovníky. Autor práce se poté účastnil přepravy



Obrázek 3.1.4: *Schematické znázornění FIB-SEM tomografie vzorku Radegast provedené pomocí přístroje TESCAN Amber X.* ***Panel A****: Xe^+ iontový svazek je fokusován pod úhlem 0° na povrch vzorku, kde „odbrousí“ 25 nm silnou vrstvu. Následně je zaznamenán BSE snímek řezu (55°) za urychlovacího napětí 5 kV. Každý čtvrtý řez je – pro kontrolu prvkového složení – zaznamenáno též EDS spektrum. Tento proces automaticky opakován dle potřeby. FIB-řezání, akvizice snímků a posun vzorku jsou řízeny příslušným softwarem (TESCAN 3D).* ***Panel B****: sekvence BSE snímků z takto změřeného objemu materiálu (stovky až tisíce snímků) jsou následně seřazeny pomocí softwaru (MIB) a exportovány ve formátu videosouboru. Současně je možné z jednotlivých snímků extrahovat pouze vybranou strukturu a následně vykresli (renderovat) její 3D model.*

vzorků a výběru místa extrakce jednotlivých lamel.

V případě zrna Radegast byly připraveny celkem dvě FIB-lamely s cílem porovnat možné rozdíly v charakteristikách organické hmoty (získaných ze STXM-XANES) v tenkých vrstvách připravených pomocí Ga^+ FIB a Xe^+ PFIB (*Plasma-FIB*). První lamela byla připravena pomocí přístroje *TESCAN Lyra3* (Ga^+) na CEITEC Nano. Druhá poté pomocí přístroje *TESCAN Amber X* (Xe^+) ve společnosti TESCAN. Jako místo extrakce byl vybrán konec objemu použitého pro FIB-SEM tomografii (viz ***Obrázek 3.1.5***, ***Panely A*** a ***B***). Pro minimalizaci možné kontaminace obou lamel atomy Ga i Xe zároveň, byly jednotlivé lamely extrahovány z protějších stran řezu namísto vedle sebe (***Obrázek 3.1.5***, ***Panel C***).

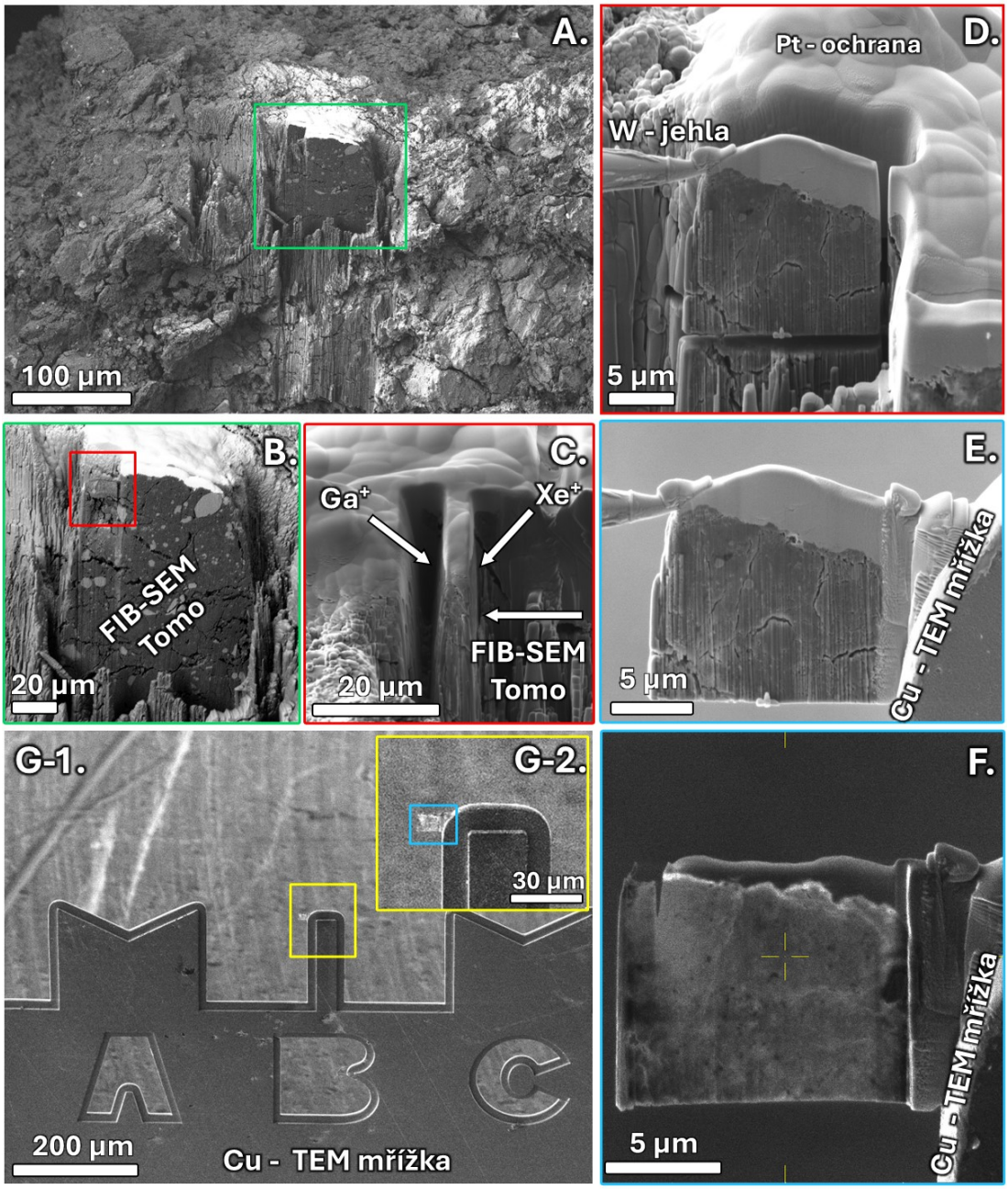
Snímky z procesu přípravy lamely pomocí Ga^+ FIB jsou znázorněny na ***Obrázku 3.1.5***. Nejprve byl iontovým svazkem (Ga^+) připraven výřez o velikosti cca 10×10 μm a tloušťky 2 μm. K té byla poté pomocí zdroje platiny „přitavena“ wolframová jehla mikromanipulátoru. Po připojení jehly byl tento výřez iontovým svazkem odříznuta od zbylého materiálu (***Obrázek 3.1.5***, ***Panel D***) a pomocí posuvného mechanismu mikromanipulátoru přesunuta k měděné TEM mřížce (Omniprobe, Kanada) (***Obrázek 3.1.5***, ***Panel G***). Lamela byla nejprve přitavena k mřížce pomocí platiny a poté byla iontovým svazkem odříznuta od jehly (***Obrázek 3.1.5***, ***Panel E***). Takto připevněná lamela byla poté pomocí malých proudových hodnot (stovky pA) iontového svazku tenčena až tloušťku méně jak 100 nm. V této fázi byl finální SEM snímek lamely pořízen (***Obrázek 3.1.5***, ***Panel F***) s velmi rychlou akvizicí, aby došlo k co nejmenší expozici elektrony, které by mohly, byť za pouze 5 kV, poškodit materiál v takto tenké vrstvě. Mřížka s lamelou ***Obrázek 3.1.5***, ***Panel G***) je následně připravena k analýze STXM-XANES následované (S)TEM-EDS.

Druhá lamela (Xe^+ PFIB) byla připravena téměř totožným způsobem. Proudové hodnoty jednotlivých iontových svazků (Ga^+, Xe^+), které jsou aplikovány během jednotlivých procesů přípravy tenkých sekcí (nanášení platiny, řezání velkých a malých sekcí či finální tenčení) se však mohou lišit. Při přípravě je tedy vždy nutné dbát na doporučení daná výrobcem daného systému. Detailní snímky obou lamel byly pořízeny až (S)TEM snímkování (**Sekce 3.1.7**), které následovalo po STXM-XANES analýze.

FIB-lamely meteoritu Ivuna byly připraveny analogickým způsobem.

3.1.5 Ultramikrotomie

Iontové svazky (Ga^+ a Xe^+) používané při přípravě FIB-lamel by mohly představovat riziko v podobě poškození organické hmoty. Z tohoto důvodu byl připraven kontrolní vzorek tenkého řezu CI materiálu, který nebyl v průběhu své přípravy vystavena iontovým (FIB) ani elektronovým (SEM) svazkům. Vhodnou metodou je poté ultramikrotomie, ve které je daný vzorek řezán na tenké



Obrázek 3.1.5: *Příprava tenké vrstvy (lamely) zrna Radegast pro STXM-XANES a TEM-EDS analýzy. Tato lamela byla připravena pomocí přístroje FIB-SEM TESCAN Lyra používající Ga^+ v iontovém děle.* ***Panely A*** *a* ***B****: BSE snímek oblasti již proběhlé FIB-SEM tomografie a její detail (zelená).* ***Panel C****: SE snímek detailu oblasti extrakce Ga+ lamely (červená) z boku. Lze vidět, že zprava probíhala FIB-SEM tomografie, přičemž ke konci byla odebrána (již provedeno) Xe^+ lamela (TESCAN Amber X). Zleva poté proběhla extrakce Ga^+ lamely.* ***Panel D****: wolframov8 jehla je pomocí platiny „přitavena“ k Pt-čepičce lamely. Ta je následně pomocí FIB plně odříznuta od zbylého materiálu (SE snímek).* ***Panel E****: jehla s lamelou je následně přenesena a přitavena k měděné TEM mřížce (modrá)(SE snímek).* ***Panel F****: takto přitavená lamela je poté pomocí malých proudů a napětí FIB děla tenčena na méně jak 100 nm (SE snímek, velmi krátká akvizice z důvodu minimálního poškození lamely elektrony).* ***Panel G****: SE snímek TEM mřížky s přitavenou lamelou a její detail (žlutá). Vyrytá písmena na mřížce poté slouží k navigaci operátora během TEM. Veškeré snímky byly pořízeny za hodnoty urychlujícího napětí 5 kV.*

plátky pomocí velmi ostrého diamantového nože. Kvůli omezenému množství vzorku Ryugu byl pro kontrolní vzorek vybrán meteorit Ivuna (CI chondrit), který představuje nejvhodnější analog. Vzhledem k značné křehkosti CI materiálu musel být vzorek před mikrotomií „zpevněn“. Zvolený postup přípravy vychází z postupu publikovaného Noguchim a kol. (2020) [293]. Ultramikrotomie byla provedena na pracovišti CEITEC MUNI.

Sub-milimetrové zrno meteoritu Ivuna bylo zanořeno do kapky roztavené síry (99,998%, Sigma Aldrich). Po vychladnutí a ztuhnutí síry byl tento vzorek vloženo do držáku ultramikrotomu Leica UC7 a řezán diamantovým nožem na 110 nm tenké plátky. Ty byly následně vkládány na TEM mřížky potažené vrstvou SiO (Omniprobe, Kanada) – bylo nutné se vyhnout standardním TEM mřížkám s uhlíkovým coatingem. Takto připravený tenký řez (dále jen Ivuna mikrotom) mohla být následně použita pro STXM-XANES analýzu.

3.1.6 STXM-XANES

Scanning Transmission Soft X-Ray Microscopy (STXM) ve spojení s X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) byla provedena na Photon Factory KEK (Beamline BL 19A) v Japonsku. Elementární mapy uhlíku na tenkých sekcích: (a) Radegast Ga^+, (b) Radegast Xe^+, (c) Ivuna_EELS (Xe^+), (d) Ivuna_XANES (Xe^+) a Ivuna_mikrotom, byly vytvořeny pomocí snímků optické hustoty (OD) použitím Lambertova-Beerova zákona při energii 292 eV a odečtením pozadí při 280 eV (K-hrana). Elementární mapy kyslíku a železa byly získány odpovídajícím způsobem při energiích 539–525 eV (K-hrana) a 709–705 (L-hrana). Na základě těchto map (především uhlíku) byly vybrány menší oblasti pro XANES mapy. Byly získány snímky absorpce rentgenového záření při různých energiích od 280–320 eV, s rozlišením 0,1 eV a krokem 3 ms. XANES spektra byla poté extrahována pomocí softwaru AXIS-2000 a následně normalizována pomocí softwaru ATHENA X-Ray329. Pozadí XANES spekter bylo odečteno z pre-edge regionu 280–284 eV a normalizace byla provedena vůči post-edge regionu 315–320 eV.

3.1.7 (S)TEM-EDS-EELS

(Skenovací) Transmisní elektronová mikroskopie ((S)TEM), energiově disperzní analýza (EDS) a spektroskopie elektronových ztrát (EELS) byly v průběhu studia provedeny v několika etapách a na různých pracovištích. Studovanými vzorky byly: (**a**) *Radegast (Ga^+)*, (**b**) *Radegast (Xe^+)*, (**c**) *Ivuna_EELS (Xe^+)*, (**d**) *Ivuna_XANES (Xe^+)*, (**e**) *Ivuna_mikrotom* a (**f**) *Ryugu R1.*

Tenké řezy (**a**), (**b**) a (**e**) byly analyzovány pomocí (S)TEM-EDS na pracovišti CEITEC MUNI. Jako TEM mikroskop byl použit *Thermo Fisher Talos 200C* vybavený Bruker X-flash EDS detektorem. Snímkování bylo prováděno ve STEM módu a pomocí *High-Angle Annular Dark-Field* (HAADF) detektoru.

EDS mapování probíhalo rovněž ve STEM módu. Vysoce rozlišené snímky fylosilikátových vrstev bylo zaznamenány v TEM módu použitím *Bright Feild* (detektoru). Veškeré analýzy byly prováděny za urychlovacího napětí 200 kV.

Tenké řezy (**c**) a (**f**) byly studovány pomocí (S)TEM-EDS-EELS na pracovišti electron Physical Science Imaging Centre (ePSIC, Diamond Light Source,Oxford, UK). Jako TEM mikroskop byl použit *JOEL ARM200CF* vybavený *JOEL Centurio Large Angle* EDS detektorem a *Gatan Quantum Dual EELS* spektrometrem. Snímkování bylo prováděno ve STEM módu a pomocí *High-Angle Annular Dark-Field* (HAADF) detektoru. EDS a EELS mapování probíhaly rovněž ve STEM módu. Veškeré analýzy byly prováděny za urychlovacího napětí 200 kV.

Tenké řezy asteroidu Ryugu použité pro STEM-EELS-EDS analýzu byly v rámci probíhající spolupráce zapůjčeny pracovníky Univerzity v Leicesteru. Veškerá extrakce, vyhodnocení a následná interpretace dat byly však provedeny autorem předkládané disertační práce.

3.2 Simulace impaktního plazmatu

Experimentální simulace impaktního plazmatu je na našem oddělení již řadu let prováděna pomocí malých stolních (*tabletop*) [353], [354] a velkých sálových laserů [23], [24], [151], [152], [360]. V této disertační práci jsou pro přehlednost prezentovány pouze výsledky publikované [353], [354] i dosud nepublikované [330] dosažené v rámci experimentů se stolní Nd:YAG laserem (1064 nm, 6 ns, 450 mJ) ve spojení s aparaturou ELISE (viz ***Obrázek 1.5.2***, ***Panely A***). Autorovy publikace [151], [331], [360] týkající se experimentů s velkým sálovým laserem Asterix IV (viz ***Obrázek 1.5.2***, ***Panel B***) nacházejícím se v laserovém středisku PALS [387] do této disertace zahrnuty nejsou a jejich výsledky jsou představeny pouze okrajově za účelem podpůrné diskuse. Představení laseru PALS a jeho využití pro simulaci impaktního plazmatu je v českém jazyce popsáno v autorově diplomové práci [50].

3.2.1 Multifunkční aparatura ELISE

V rámci experimentů simulujících impaktní plazma pomocí laseru byla sestrojena multifunkční aparatura ELISE (***E**xperimental **L**aboratory **I**mpact **S**imulation for **E**xoplanets*). Tato experimentální aparatura kombinuje uzavřený, izochorický vsádkový reaktor s aktivním mícháním plynné fáze, která je v průběhu experimentu monitorována vysoce rozlišeným FTIR spektrometrem *Bruker IFS 125HR* (Bruker, Německo). Výsledné složení plynné fáze je poté stanoveno procesem bezkalibračního vyhodnocení. 3D model a schematický nákres aparatury jsou uvedeny na ***Obrázku 3.2.1***.

Převážná část aparatury je vyrobena z borosilikátového skla SIMAX a skládá se ze tří hlavních segmentů: (**1**) manipulační část, (**2**) interakční část a (**3**) FTIR

detekce. Manipulační část (**1**) obsahuje vakuové kohouty (J Young®) zajišťující přívod čistých plynů či těkavých látek a napojení na vakuovou pumpu, sérii tlakových měrek pro pokrytí rozsahu 10^{-3}–1300 mbar a magnetický teflonový větrák pro míchání plynného obsahu.

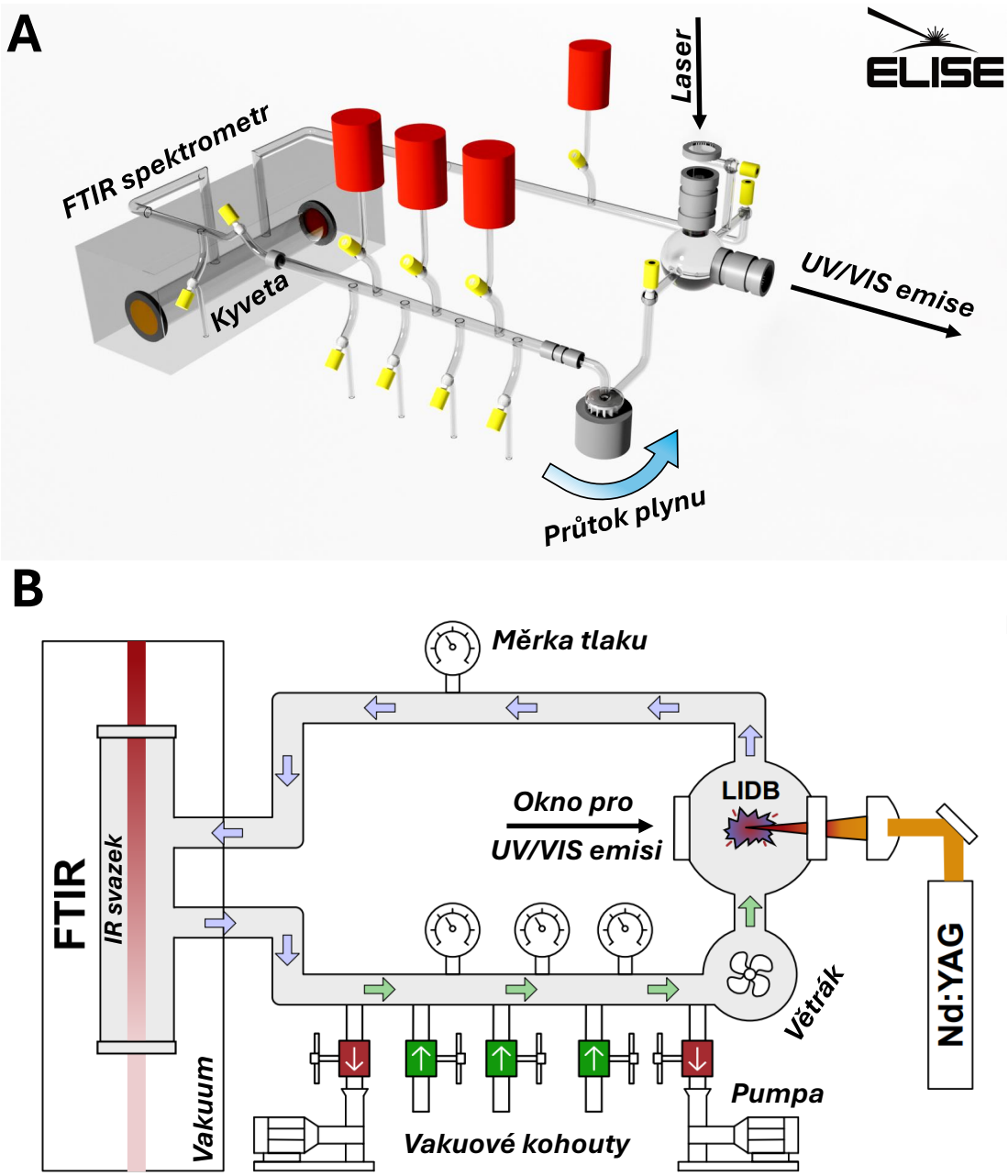
Interakční část aparatury (**2**) je navržena pro víceúčelové použití, kdy je k aparatuře možno připojit řadu různých kyvet/reaktorů navržených pro různé druhy experimentů. V současné době lze na aparatuře provádět experimenty s kyvetou navrženou pro interakci LIDB plazmatu s plynným vzorkem (*atmospheric reprocessing*; ***Obrázek 3.2.2***) a pro ablaci pevných vzorků reprezentujících povrch planety či hmotu impaktoru (***Obrázek 3.2.3***).

Obě kyvety se vyznačují podobnou konstrukcí: 1064nm Nd:YAG laserový puls nejprve prochází čočkou s fokusační vzdáleností 10,0 cm (N-BK7, Edmund Oprics) a následně vstupním oknem kyvety (N-BK7, Edmund Optics).

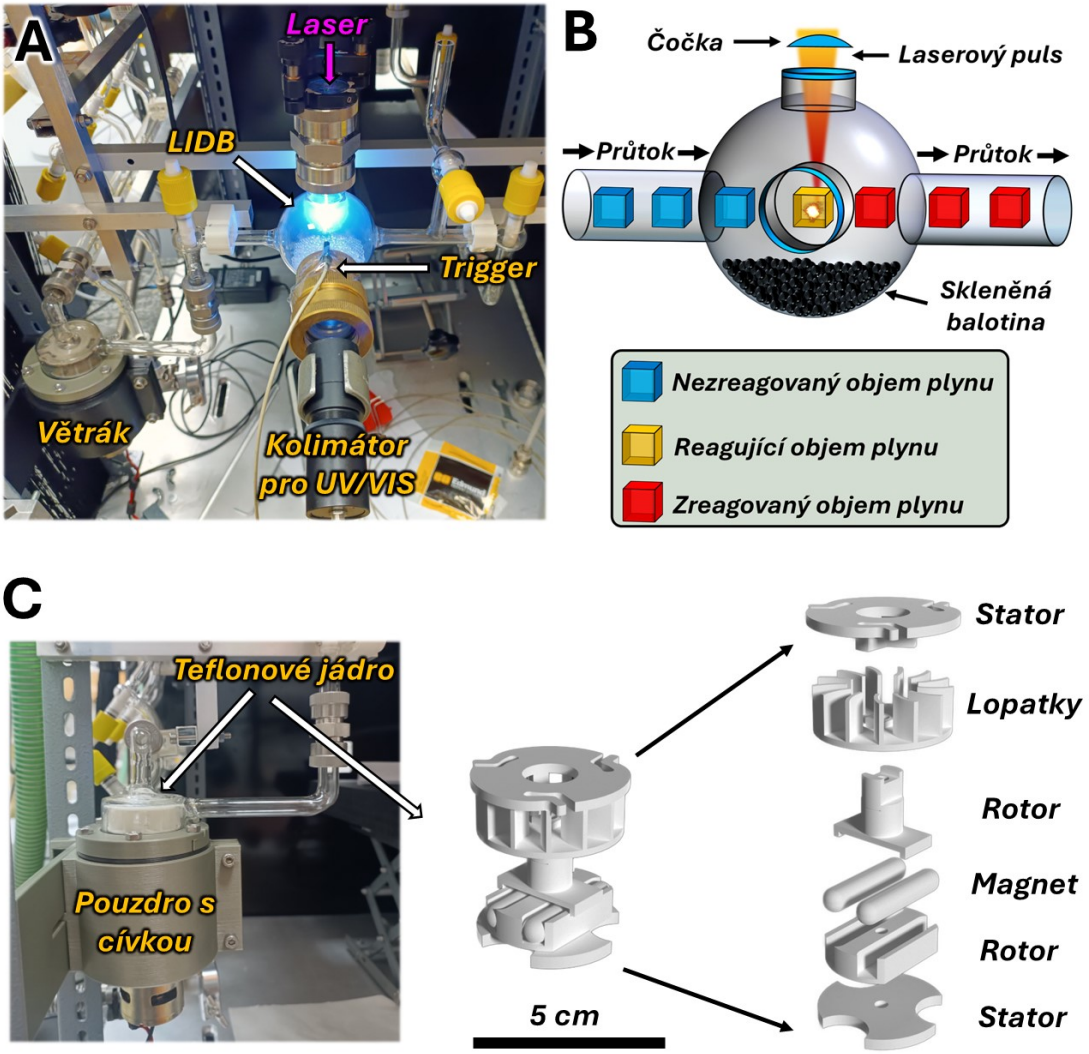
K tvorbě laserového plazmatu dochází buďto v prostoru uprostřed kyvety (plynné vzorky), nebo na povrchu pevného vzorku (ablace). V případě plynných vzorků je dno kyvety pokryto skleněnou balotinou. Ta pohlcuje, případně rozptyluje laserové záření, které může procházet LIDB plazmatem a mohlo by poškodit dno kyvety. V druhém případě je pevný vzorek vnořen do teflonového držáku, který se vzorkem otáčí, aby nedocházelo k ablaci pouze v jednom místě. Mechanismus rotace je obdobný jako v případě větráku. Kolmo ke vstupnímu okénku je upevněno křemenné okno (Edmund Optics) pro případnou UV/VIS emisní spektroskopii plazmatu. Mimo tyto dva typy kyvet je možno k ELISE aparatuře připojit také kyvety pro ablaci kapalných vzorků, UV fotoreaktor či pyrolýzní jednotku.

Část aparatury sloužící pro FTIR detekci (**3**) je tvořena kyvetou s optickou dráhou 30 cm a ZnSe okny (Edmund Optics) transparentní v oblasti 20 000–476 cm^{-1} (0,5–21 μm). Tato kyveta je poté (jako jediná část ELISE aparatury) vnořena ve vakuu vysoce rozlišeného FTIR spektrometru *Bruker 125HR* (Bruker GmbH, Německo). Vložení kyvety do vakua spektrometru je nutné kvůli molekulám CO_2 a H_2O, které se přirozeně vyskytují ve vzduchu. Absorpční signály vlhkého vzduchu by tak mohly zkreslit vyhodnocení těchto dvou molekul v experimentálních směsích.

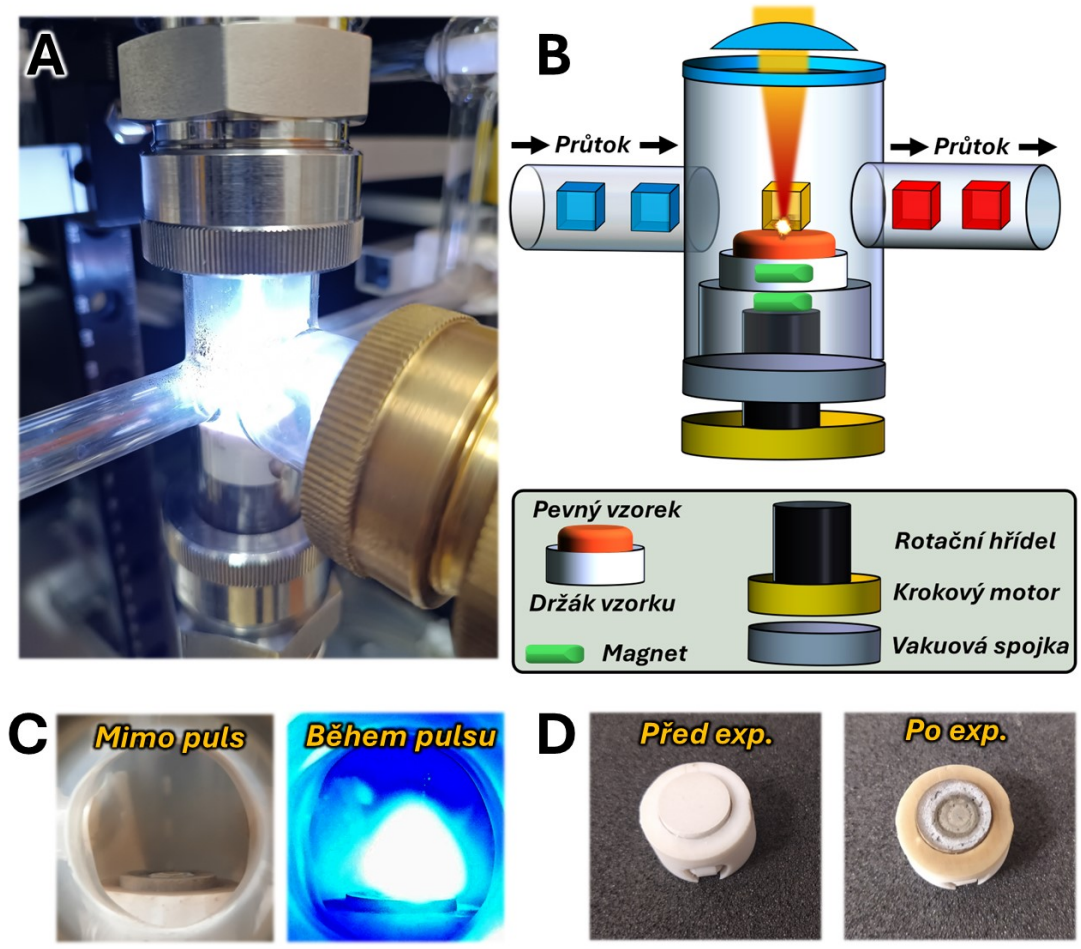
Pro reprezentativní provedení experimentu je nutné zajistit dostatečné míchání plynné fáze. To je zajištěnou vakuově uzavřeným magneticky poháněným větrákem. Jádro větráku (***Obrázek 3.2.2, Panel C***) bylo pro svou chemickou a vakuovou inertnost (interakce s korozivními plyny či uvolňování těkavých složek za nízkých tlaků) navrženo z teflonu. To snižuje možnost kontaminace plynné fáze v průběhu experimentu. Nevýhodou teflonu je poté fakt, že jádro větráku musí být vysoustruženo z teflonového ingotu. V současné době jsou tak testovány jiné materiály (zejména polypropylen), které by byly rovněž chemicky a vakuově inertní, ale zároveň by se daly použít pro 3D tisk. Ten by jednak urychlil výrobu jádra větráku a jednak by poskytoval lepší možnosti jeho designu. Za



Obrázek 3.2.1: *3D model (**Panel A**) a 2D schéma (**Panel B**) aparatury ELISE navržené pro experimentální simulaci laserového plazmatu. Interakční část může obsahovat buď LIDB kyvetu (**Obrázek** 3.2.2), nebo ablační kyvetu (**Obrázek** 3.2.3), navržené pro experimenty s plynnou, respektive pevnou fází. Složení plynné fáze je monitorováno pomocí FTIR spektrometru. Měrná kyveta je jako jediná část ELISE aparatury vedena do vakua spektrometru. Průtok (míchání) plynu je zajištěno vakuově izolovaným magnetickým větrákem. Pro zajištění chemické inertnosti je jádro větráku vysoustruženo z teflonu.*



Obrázek 3.2.2: *Kyveta designovaná pro LIDB experimenty na aparatuře ELISE.* ***Panel A****: Fotografie kyvety během experimentu.* ***Panel B****: Schematické znázornění kyvety.* ***Panel C****: 3D model vakuového magnetický větrák zajišťující průtok plynu v aparatuře.*



Obrázek 3.2.3: *Kyveta designovaná pro ablaci pevných vzorků v aparatuře ELISE. Pevný vzorek je umístěn do rotačního teflonového držáku.* ***Panel A****: Fotografie v průběhu ablačního experimentu.* ***Panel B****: Schematické znázornění kyvety.* ***Panel C****: Fotografie mimo a během ablace.* ***Panel D****: Fotografie tablety obsahující minerální nosič a organickou látku v teflonovém držáku, před a po laserové ablaci.*

účelem minimalizace přítomnosti kovových a elektronických součástek a co nejvíce možného hermetického uzavření byl rotační pohyb jádra větráku navržen skrze princip elektromotoru. Jádrem větráku prochází skleněná osa, která je z obou stran zanořena v důlcích teflonových desek (nízké tření mezi hlavou skleněné osy a teflonem dovoluje rotaci osy). Kolmo na osu větráku jsou upevněny dva magnety (rotor). Celý tento systém je uzavřen ve skleněné kazetě z obou stran připojené ke zbytku aparatury. Kazeta větráku je následně vnořena do magnetické cívky (stator). Vkládáním střídavého proudu je poté zajištěn rotační pohyb větráku uvnitř skleněné kazety.

Složení plynných směsí je poté určováno ze spektrálních dat. Namísto klasického kvalitativního (standardy čistých plynů) a kvantitativního vyhodnocení pomocí analytické kalibrace (metoda kalibrační křivky, standardního přídavku atd.) jsou spektra fitována pomocí parametrů jednotlivých rotačně-vibračních přechodů získaných z databáze HITRAN [388]. Výstupem fitu jsou sloupcové hustoty (molekuly cm^{-2}) fitovaných molekul, ze kterých je, na základě znalosti délky optické dráhy (v našem případě 26,7 cm) a pomocí stavové rovnice ideálního plynu, možné určit parciální tlaky jednotlivých molekul. Samotný proces vyhodnocení je prováděn pomocí programu *spectr* [389], který byl vytvořen dr. Alanem Heayesem. Tento postup není závislý na mezích platnosti Lambertova–Beerova zákona, a je proto použitelný pro mnohem širší rozsah parciálních tlaků než klasické metody vyhodnocení.

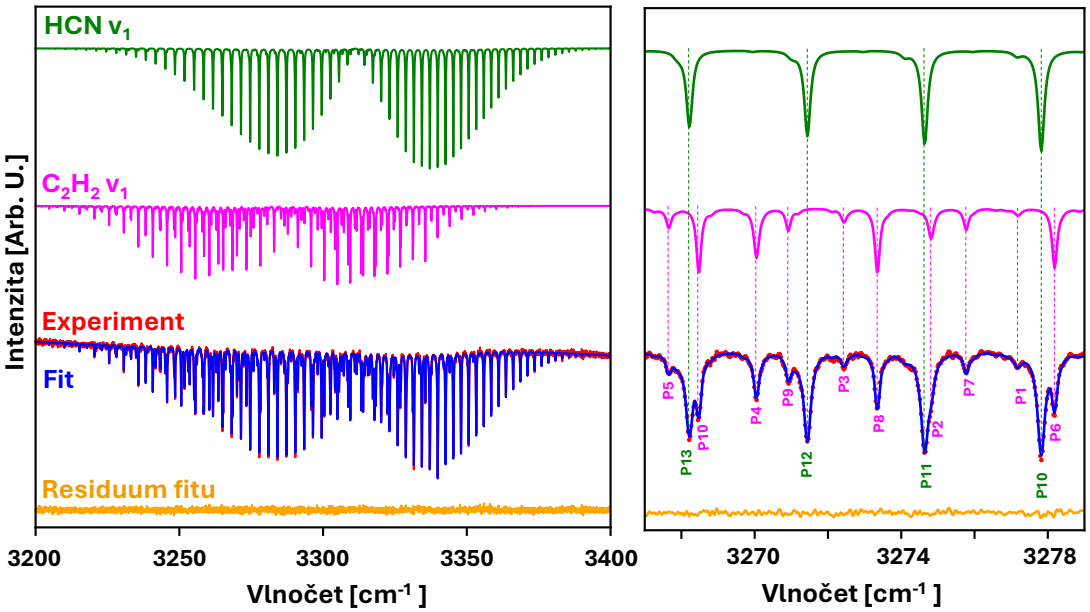
Limitací se pak jeví pouze velmi vysoká množství jednotlivých plynů, která způsobují značnou saturaci signálu, a činí tak vyhodnocení nemožným. Tento problém však souvisí s podstatou samotného spektra a nešel by tak vyřešit ani jinou metodikou. Jedinou možností je pouze změna parametrů akvizice spektra (velikost apertury, *signal gain* atd.), která sníží saturaci signálu. Program rovněž zahrnuje optimalizaci fitu na tlakové a teplotní rozšíření linií a počítá obsah CO_2 a H_2O přítomných ve spektrometru v průběhu měření (na základě znalosti aktuálního tlaku a optické dráhy ve spektrometru).

Z výše uvedeného vyplývá, že aparatura ELISE v kombinaci s bezkalibrační metodou vyhodnocení FTIR spekter plynné fáze představuje rychlou a efektivní metodu pro studium širokého spektra plynných směsí a následnou analýzu dat. Možnost výměny LIDB kyvety (***Obrázek 3.2.2***) za jiné typy interakčních částí aparatury, jako například ablační (***Obrázek 3.2.3***) a pyrolyzační kyvety, UV fotoreaktor nebo výbojové kyvety, umožňují zkoumat odplynění při ablaci pevné fáze (*impact volatile delivery*), studovat pyrolyzační produkty řady prebiotických sloučenin (*organics survival during impact*) či studovat transformace planetárních atmosfér iniciovaných UV fotochemií nebo elektrickými výboji (simulované blesky).

Jednou z nevýhod je, že bezkalibračním vyhodnocením FTIR spekter lze analyzovat pouze ty molekuly, pro než jsou známy parametry rotačně-vibračních přechodů. Tato data jsou pak veřejně dostupná v online databázích, jako jsou

HITRAN [388] a GEISA [390] pro laboratorní teploty a například ExoMol pro vysoké teploty. Počet molekul, pro které jsou data dostupná, je však omezený; v databázi HITRAN jsou nyní například dostupná data pro 55 molekul, a to převážně dvou-, tří- a čtyřatomových. Dále jsou k dispozici hodnoty absorpčních průřezů větších molekul (např. benzen), které lze rovněž použít pro bezkalibrační vyhodnocení, ačkoli parametry jednotlivých přechodů by byly lepší. Lze však předpokládat, že postupem času se bude počet molekul v těchto databázích rozšiřovat.

Další nevýhodou je, že pomocí absorpční FTIR spektroskopie nelze detekovat homonukleární diatomické molekuly (například H_2, N_2, O_2) nebo vzácné plyny, a tak je naše metoda vůči bilanci těchto sloučenin slepá. Tato skutečnost však vyplývá ze samotné podstaty infračervené spektroskopie a jejích výběrových pravidel. Jako možná řešení se do budoucna jeví zabudování selektivních detektorů plynů (elektrochemické, polovodičové atd.) do okruhu aparatury ELISE nebo její spojení GC–MS či Ramanovou spektroskopií.



Obrázek 3.2.4: *Bezkalibrační vyhodnocení FTIR spekter plynné fáze. Vlevo je zobrazena oblast výskytu absorpčních pásů HCN ν_1 a C_2H_2 ν_1, vpravo je jeho detail. Červenou barvou je znázorněno experimentální spektrum. Modrou barvou je znázorněn fit získaný pomocí programu spectr [389]. Fit nejdříve identifikuje jednotlivé linie pomocí implementované knihovny a následně provede optimalizaci pomocí parametrů jednotlivých linií a teploty a tlaku v aparatuře. Zeleně, respektive růžově, jsou vykreslena syntetická spektra HCN ν_1 a C_2H_2 ν_1 vytvořená pomocí programu spectr. Z rozdílu experimentálního spektra a vytvořeného fitu lze získat residuum fitu (oranžová). Jeho podoba nese informaci o případných absorpčních pásech, které nebyly nafitovány (např. přechody, které se doposud nevyskytují v databázích). V našem případě je vidět, že žádný jiný přechod mimo HCN ν_1 a C_2H_2 ν_1 se v experimentálním spektru nenachází.*

3.2.2 Simulace impaktního plazmatu v modelových atmosférách

Aparatura ELISE ve spojení s kyvetou navrženou pro LIDB experimenty (viz ***Obrázek 3.2.2***) byla použita pro experimenty simulující důsledky impaktního plazmatu na modelové atmosféry. Před začátkem každého experimentu byla aparatura vyčerpána na hodnotu dynamického tlaku 0,03 Torr. Za těchto podmínek bylo změřeno FTIR spektrum pozadí. Poté byla aparatura napuštěna požadovanou směsí plynů nebo těkavých sloučenin (složení jednotlivých směsí je uvedeno u každého experimentu v **Sekci 4.2**). Následně byla směs pomocí vakuového větráku intenzivně míchána po dobu ∼5 minut. Během míchání byla směs monitorována sérií FTIR spekter s rychlou akvizicí (1 sken; 1 spektrum za ∼10 s). Pokud se po 5 minutách monitorování snímaná spektra vzájemně nelišila, byla směs považována za dostatečně promíchanou a míchání bylo zpomaleno na průtok ∼3 ml min^{-1}. Následně bylo změřeno spektrum „nenastřílené“ (iniciační) směsi.

Impaktní plazma bylo v modelové atmosféře simulováno pomocí LIDB (laserová jiskra). LIDB bylo vytvořeno fokusací Nd:YAG (1064 nm, 6 ns, 10 Hz) pulsního laseru do plynné směsi v interakční kyvetě. Naprostá většina experimentů byla prováděna při plné energii laseru 450 mJ, avšak v některých experimentech byly použity i nižší energie v rozmezí 45–450 mJ. Ozařování směsi laserovými pulsy bylo vždy prováděno v kontrolovaných časových intervalech (hodnoty použitých intervalů jsou uvedeny v prezentaci jednotlivých experimentů v ***Sekci 4.2***), přičemž průtok plynu v aparatuře po dobu ozařování činil ∼3 ml min^{-1}. Po ukončení ozařovacího intervalu byl laser vypnut a směs byla intenzivně míchána po dobu 2 minut. Následně byl průtok opět snížen na ∼3 ml min^{-1} a bylo změřeno FTIR spektrum. Tento postup byl opakován při každém ozařovacím intervalu.

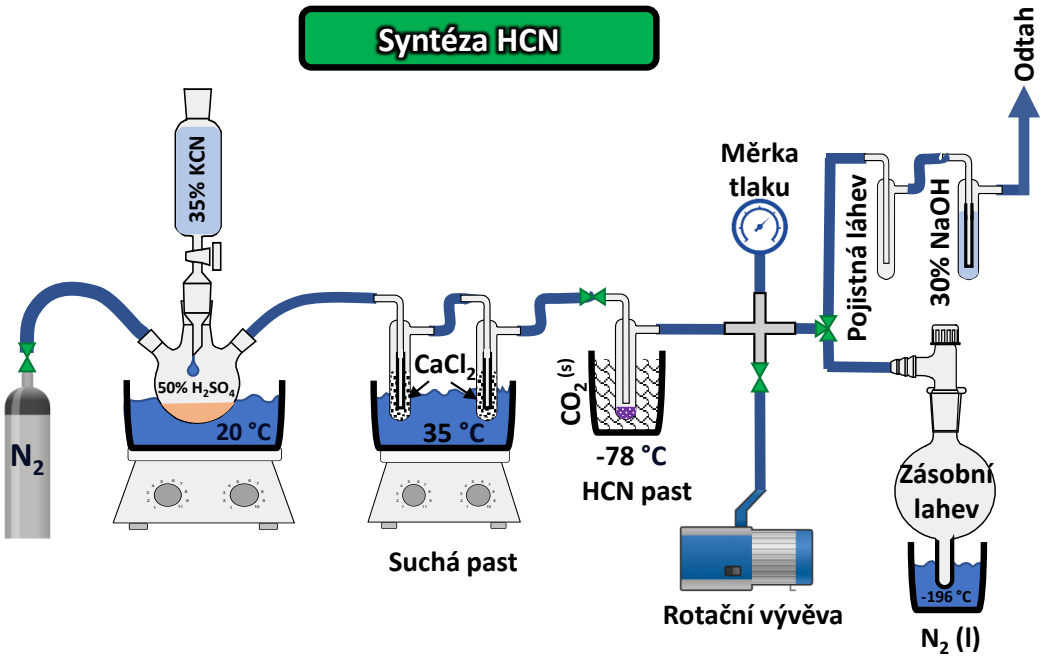
Vysoce rozlišená FTIR spektra byla měřena pomocí spektrometru *Bruker 125HR IFS* (Bruker GmbH, Německo). Spektra byla zaznamenána pomocí kapalným dusíkem chlazeného MCT (Mercury–Cadmium–Telluride) detektoru v rozsahu 4800–1000 cm^{-1} a s rozlišením 0,1 cm^{-1}. Každé spektrum bylo průměrem 25 skenů. FTIR spektra byla analyzována bezkalibrační metodou vyhodnocení pomocí programu spectr [389].

3.2.3 Laboratorní syntéza HCN

V rámci experimentů zaměřených na studium rozkladu kyanovodíku účinkem impaktního plazmatu v modelových atmosférách (**Sekce 4.2.1**) byl použit HCN syntetizovaný v naší laboratoři. Tyto experimenty vyžadují HCN vyšší čistoty s co nejmenší kontaminací H_2O a CO_2, které by znehodnocovaly zejména experimenty s minimálním obsahem přítomné vodní páry či jakékoli kyslík nesoucí sloučeniny. Příprava HCN bez využití vodných roztoků se pro nás ale ukázala

jako nemožná, jelikož prostým kapáním koncentrované H_2SO_4 na pevný KCN (NaCN) byly v plynné směsi vedle HCN pozorovány rovněž CO a SO_2, jakožto produkty částečné oxidace kyanidu koncentrovanou H_2SO_4.

Pro naše účely byl vyvinut šetrnější postup syntézy schematicky znázorněný na ***Obrázku 3.2.5***.



Obrázek 3.2.5: *Schematické znázornění aparatury použité pro syntézu HCN.*

Námi navržený postup zahrnuje řízený rozklad 35% roztoku KCN (NaCN) 50% roztokem H_2SO_4 za stálého promývání plynným N_2, záchyt nechtěné vodní páry pomocí $CaCl_2$ a zachycení kyanovodíku v lázni chlazené suchým ledem (HCN past). Takto vymražený HCN je poté předestilován do zásobní baňky a následně připraven k použití. Čistota je kontrolována pomocí FTIR, které odhalí i velmi malý výskyt nejpravděpodobnějších nečistot H_2O a CO_2. Případná „kontaminace“ N_2 není pomocí FTIR zjistitelná, nicméně parciální tlak HCN je určen pomocí bezkalibrační analýzy a dusík je v experimentech používán jako nosný plyn. Navážka KCN a objem H_2SO_4 je určen dle velikosti zásobní baňky a požadovaného maximálního tlaku. V našem případě byl za maximální tlak zvoleno 500 Torr (∼0,66 atm).

Nejprve byla trojhrdlá baňka s 50% roztokem H_2SO_4 (w/w) a magnetickým míchadlem vložena do olejové lázně předem vytemperované na 20 °C. Do přikapávačky byl připraven 35% roztok KCN (>96 %; Sigma Aldrich). Předem vyžíhaný $CaCl_2$ byl vložen do dvou bublaček ponořených v lázni temperované na 35 °C (zamezení kondenzace HCN). Na konec aparatury byly umístěny dvě pojistné láhve s 2M roztokem NaOH neutralizujícím případný HCN nezachycený v HCN pasti. Vzduch v aparatuře byl vyfoukán proudem dusíku (99,96 obj.%; Messer Technogass). Následně byla vymrazovačka sloužící ke kondenzaci kyano-

vodíku (HCN past) vložena do suchého ledu. Průtok dusíku byl zpomalen.

Za stálého míchání byl do roztoku H_2SO_4 (rychlostí přibližně 1 kapka za 8 sekund) přikapáván roztok KCN. Tuto rychlost je nutno dodržovat z hlediska dosažení nejvyššího výtěžku reakce. Protože jde o exotermickou reakci, začala by se reakční směs příliš rychlým přikapáváním zahřívat a vznikající HCN by ihned začal polymerizovat za tvorby žlutého roztoku až hnědé sraženiny.

Po spotřebování veškerého roztoku KCN byla trojhrdlá baňka zahřáta na 70–80 °C za účelem vypaření HCN rozpuštěného v reakční směsi (cca 2 minuty). Následně byla trojhrdlá baňka vyjmuta z lázně, průtok dusíku byl zastaven a centrální část aparatury byla uzavřena a zčerpána. Po vyčerpání byla pumpa uzavřena a zčerpaná zásobní baňka byla otevřena do centrální části aparatury. Z HCN pasti byl vyňat suchý led, aby se vymražený HCN mohl začít vypařovat. Vymražovací „prst“ zásobní baňky byl ponořen do kapalného dusíku, čímž bylo podpořeno zachycení veškerého HCN v zásobní baňce. Ta byla následně uzavřena, centrální část aparatury zčerpána a následně napuštěna vzduchem.

Z bezpečnostních důvodů je před odchodem z pracoviště vždy nutné jak trojhrdlou baňku s reakční směsí, tak promývačky s $CaCl_2$ zalít roztokem chlornanu sodného (SAVO), aby došlo ke zneutralizování zbytkového HCN či kyanidů.

3.2.4 Ostatní použité plyny

V rámci experimentů týkající se simulace impaktního plazmatu pomocí LIDB v modelových planetárních atmosférách (**Sekce 4.2**) byly použity následující plyny a těkavé látky: N_2 (99,9999; Linde Gas), CH_4 (99,9995 %;Linde Gas), CO (99,97;Linde Gas), CO_2 (99,999 %;Linde Gas), NH_3 (99,98 %; Messer Technogass), H_2 (99,9999 %; Messer Technogass), D_2 (99,1 %; Linde Gas), benzen (p.a.; Sigma-Aldrich) a destilovaná voda.

3.2.5 Ablační experimenty a rozklad organické hmoty

Pro screeningové studium rozkladu organické hmoty přenesené dopadajícím tělesem vlivem impaktního plazmatu bylo použito experimentální uspořádání aparatury ELISE ve spojení s kyvetou navrženou pro ablaci pevných vzorků (viz ***Obrázek 3.2.3***). Modelové organické sloučeniny (viz níže) byly ve zvoleném poměru (viz ***Tabulka 4.2.6***) smíšeny s modelovou minerální matricí ve formě fylosilikátu montmorillonitu (K 10, prášek; Sigma-Aldrich) nebo komplexnější směsi minerálů v simulant marťanského regolitu pod označení MMS2 (The Martian Garden) [391], [392].

Jako modelové organické sloučeniny byly zvoleny: naftalen (p.a.; Sigma-Aldrich), fenantren (p.a.; Sigma-Aldrich), antracen (p.a.; Sigma-Aldrich), adenin (p.a.; Sigma-Aldrich), thymin (p.a.; Sigma-Aldrich), glycin (p.a.; Sigma-Aldrich), $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, (≥99,5 %; Sigma-Aldrich), $K_3[Fe(CN)_6]$, (99,98 %; Sigma-Aldrich) a $CaCO_3$ (≥99,0 %; Sigma-Aldrich).

Směs organické látky a minerální matrice byla pečlivě promíšena v achátové misce, vložena do lisovací matrice a pomocí laboratorního lisu slisována do tablety pod tlakem 50 kN po dobu 2 minut.

Vytvořená tableta byla vložena do držáku ablační kyvety, která byla následně připojena k aparatuře ELISE. Aparatura byla vyčerpána a podle druhu experimentu (viz ***Tabulka 4.2.6***) byl tlak ponechán na hodnotách v řádu $\sim 10^{-2}$ Torr, nebo byla aparatura napuštěna $\sim$1 bar **N2**.

Laserový svazek byl fokusován na povrch tablety. Ablace pevného materiálu probíhala za stejných podmínek jako LIDB experimenty uvedené v předchozí podsekci (1064 nm, 10 Hz, 450 mJ, 6ns délka pulsu). Za účelem reprezentativní ablace materiálu byla tableta v průběhu ozařování otáčena pomocí magnetického krokového motorku spojeného s držákem tablety (***Obrázek 3.2.3***, ***Panel B***).

Vznikající plynné produkty byly monitorovány pomocí FTIR stejným způsobem, jako je uvedeno v předchozí podsekci. Přeměna pevného materiálu a vznikající pevní organická fáze v této práci nebyly zkoumány.

3.3 Termolýza formamidu

Formamid je velmi známou molekulou v oblasti prebiotické chemie. V naší předchozí studii [26] jsme prokázali možnost prebiotické syntézy nukleových bází, aminokyseliny glycinu a močoviny z formamidu vystavenému tepelným účinkům v přítomnosti jílových minerálů. V této práci budou prezentovány výsledky navazující studie [27], která se zaměřuje na zkoumání reakčních meziproduktů v termochemii formamidu a na poskytnutí komplexního pohledu na prebiotickou chemii formamidu v souvislosti s impakty

3.3.1 Detekce meziproduktů formamidové termochemie

Termolýza byla provedena s čistým formamidem a s formamidem v přítomnosti jílových minerálů: montmorillonit (H-jíl, CAS 1318-93-0, K10 powder, Sigma Aldrich), sodný montmorillonit (Na-jíl, Kumine Industries, Japonsko), železitý smektit (Fe-jíl, Repository of the Clay Mineral Society, USA). SEM snímky, EDS prvková analýza a XRD charakterizace použitých jílů je uvedena v příloze prezentované publikace [27]. Charakterizace těchto jílů je rovněž přítomna v autorově diplomové práci [50]. Pro každý experiment bylo do skleněné kyvety vloženo $\sim$0,1 g jílu a následně přidáno 2,0 ml formamidu (>99,0 %, Sigma Aldrich). Kyveta byla uzavřena vakuovým kohoutem a tlak v ní byl snížen na $\sim$0,1 Torr. Následně byla kyveta naplněna $\sim$500 Torr N_2. Takto připravené vzorky byly zahřívány odporovým drátem Kanthal na teplotu 160 °C po dobu 60 minut.

Po termolýze byla plynná fáze převedena do evakuované (1x10-2) multireflexní kyvety (optická dráha $\sim$12 m) propojené s vysoce rozlišeným FTIR spektrometrem *Bruker IFS 125HR*. Po ustanovení rovnováhy mezi multireflexní celou

a reakční kyvetou byl tlak v systému snížen na ∼0,5 Torr. Absorpční FTIR spektra plynné fáze byla měřena 4800-680 cm^{-1} s rozlišením 0,02 cm^{-1} a akvizicí 300 skenů pro každý spektrum (vzorek). Jako dělič svazku byl použit KBr a detektor LN-MCT (Hg–Cd–Te). Kvantově-chemické výpočty týkajících se nekovalentního dimeru formamidu byly zcela provedeny spoluautory publikace [27].

4. Výsledky a diskuze

4.1 *In situ* studium organického materiálu v meziplanetární hmotě

Prebiotická interakce mezi organickým a anorganickým materiálem na raných terestrických planetách mohla, přinejmenším v případě Země, vyústit ve vznik života. V důsledku neustálých geologických procesů však byly jakékoli pozůstatky této prebiotické evoluce ze zemského povrchu nenávratně ztraceny. Komety [393], asteroidy [88], objekty Kuiperova pásu [394], ledové měsíce [79], [395], [396] či povrch Marsu [6], [7], [397] nám přesto i dnes mohou poskytnout přímý vhled do „zakonzervované“ podoby tehdejších fyzikálně-chemických procesů. Zvláště cenné jsou v tomto případě komety a uhlíkaté asteroidy – pozůstatky formování planet – jejichž primitivní materiál zůstal v průběhu posledních ∼4,5 miliard let téměř nepozměněn [2]. Navíc, impakty primitivních asteroidů a komet mohly být významným zdrojem organického materiálu a vody na površích raných terestrických planet [17], [21], [398]. Laboratorní studium těchto materiálů nám tak může určit povahu organické hmoty, která kdysi byla na rané planety přinášena dopadajícími tělesy.

Organická hmota v planetárních materiálech je tradičně dělena do dvou hlavních skupin: rozpustné (SOM) a nerozpustné organické hmoty (IOM) (viz **Sekce 1.4**). Dekády tradičního studia vedly k řadě poznatků o povaze IOM i SOM v rámci těles různých petrologických typů. Zatímco SOM zahrnuje širokou škálu „malých“ molekul (alifatické a aromatické uhlovodíky, aminokyseliny, nukleové báze atd.), IOM je komplexní makromolekulární povahy vzdáleně připomínající pozemský kerogen. Nicméně, klasické analytické studium „na mokré cestě“ zahrnuje dezintegraci a rozpuštění původního vzorku. Při takovémto postupu pak dochází ke ztrátě veškerých informací o prostorovém rozložení a kontaktu organického materiálu s okolními minerály.

In situ studium planetárních materiálů zahrnuje použití řady mikroskopických technik, které se snaží zkoumat vzorky v jejich co možná „nejpřirozenějším“ stavu (viz **Sekce 1.4.2**). Současný směr vývoje těchto technik se ubírá k neustálému zvyšování rozlišovací schopnosti morfologické, chemické, mineralogické a izotopové analýzy, stejně tak jako lepšímu porozumění 3D kontextu přítomných materiálů v objemu vzorku.

Z hlediska obsahu organického materiálu a vody jsou nejvýznamnější CI chondrity, chemicky nejprimitivnější materiál doposud nalezený ve Sluneční soustavě, mezi které patří například známé meteority Ivuna a Orgueil (viz **Sekce 1.3.2**). Tato skutečnost činí z CI chondritů jednu z nejvíce laboratorně prostudovaných skupin mimozemského materiálu, a to i přesto, že jsou v porovnání s celkovým počtem všech doposud nalezených meteoritů velmi vzácné . Za mateřské tělesa CI

chondritů jsou považovány uhlíkaté asteroidy typu C [90], [203], které jsou naopak nejzastoupenější skupinou asteroidů ve Sluneční soustavě. Jedním z možných vysvětlení tohoto rozporu je nízká pravděpodobnost přežití velmi křehkého CI materiálu během vysokorychlostního průletu atmosférou (viz **Sekce 1.3.2**).

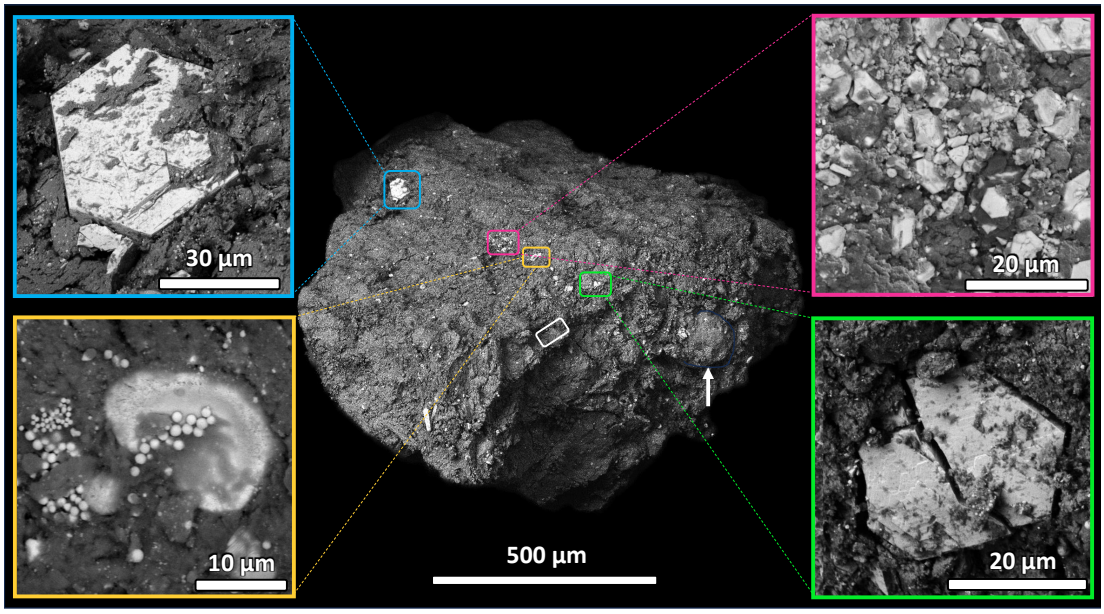
Až donedávna byly hlavním zdrojem primitivních planetárních materiálů meteority nalezené na zemském povrchu, případně meziplanetární prachové částice (IDP) odebrané při stratosférických letech [399]. Nicméně, působením šokového nárůstu teploty a tlaku v průběhu pádu a vystavení již dopadlého meteoritu oxidačním účinkům pozemské troposféry může vést k nechtěným změnám původního složení materiálu. Řešením jsou tzv. *sample return mise*, jejichž účelem je odebrání vzorku přímo z mateřského tělesa v kosmu a jeho hermetické dopravení zpět na Zemi. Zde může být takto získaný materiál podroben nejmodernějším (mikro)analytickým technikám, a to s maximálním jistotou „čerstvosti“ vzorku.

V současnosti se na Zemi nachází ∼5 g vzorku asteroidu 162173 Ryugu získaného sondou *Hayabusa-2* (JAXA, 2020) a ∼120 g vzorku asteroidu 101955 Bennu získaného sondou *OSIRIS-REx* (NASA, 2023). V obou případech bylo potvrzeno, že tyto materiály svým složením nejvíce podobají CI chondritům a oba asteroidy tak vykazují významný obsah chemicky vázané vody a organického materiálu. Vzhledem k „čerstvosti“ těchto vzorků a dostupnosti nejmodernějších (mikro)analytických technik má lidstvo k dispozici ∼125 g CI materiálu připraveného pro doposud „nejčistší“ (*the most pristine*) vhled do záznamu vývoje rané Sluneční soustavy, jaký kdy bylo možné provést.

V následující části budou představeny výsledky *in situ* studia organické hmoty ve vzorku asteroidu Ryugu a meteoritu Ivuna (CI). **Sekce 4.1.1** se zaměřuje na studium zrna *A0083* (Radegast) z asteroidu Ryugu, které bylo zapůjčeno České republice agenturou JAXA. Prezentovány jsou výsledky FIB-SEM tomografie, která vedla k vytvoření prvního 3D modelu organické částice v planetárních materiálech. Povaha přítomné organické hmoty byla analyzována pomocí STXM-XANES, přičemž vysoce rozlišené snímky organické částice a okolních minerálů byly získány pomocí TEM-EDS. Následující **Sekce 4.1.2** se věnuje srovnávací studii organické hmoty v meteoritu Ivuna (CI) a vzorku Ryugu s využitím TEM-EELS a STXM-XANES. Cílem tohoto studia bylo zhodnotit, zda může být tradiční STXM-XANES analýza organické hmoty v uhlíkatých chondritech, která vyžaduje použití synchrotronového záření, plně nahrazena časově i finančně dostupnější technikou TEM-EELS.

4.1.1 Studium vzorku asteroidu 162173 Ryugu

Sonda *Hayabusa-2* úspěšně odebrala (2019) a dopravila zpátky na Zemi (2020) ∼5 g vzorků asteroidu 162173 Ryugu (Ryugu). Tento asteroid je klasifikován jako typ C (C-type asteroids), za který jsou obecně považována malá primitivní tělesa Sluneční soustavy bohatá na přítomnost vody a organické hmoty [8]. Takovéto *sample return* vzorky nejsou, na rozdíl od klasických meteoritů, jakkoli pozměněny průletem zemskou atmosférou či působením pozemského zvětrávání. Dostupnost takovéhoto materiálu pro výzkumné účely pomocí nejmodernějších vědeckých technik tak může poskytnout cenná vodítka k odkrytí historie Sluneční soustavy a prebiotické evoluce základních stavebních kamenů života.



Obrázek 4.1.1: *Snímek zpětně odražených elektronů (BSE) zrna A0083 (Radegast). Prostřední snímek představuje celé zrno Radegast. Postranní snímky poté zobrazují detail vybraných minerálních fází na povrchu zrna: modrá a zelená zobrazují Fe-sulfidy (pravděpodobně hexagonální pyrrhotit). Oranžová zobrazuje Fe-oxidy (framboidy magnetitu) a v růžové oblasti lze nalézt směs Fe-sulfidů a Fe-oxidů. V oblasti bílého rámečku byla provedena FIB-SEM tomografie. Bílá šipka ukazuje na cca 150 µm velkou nodulu (z angl. Nodule; hlíza) vyčnívající ze strany zrna. Všechny snímky byly pořízeny za urychlovacího napětí 5 kV v módu BSE. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*

Radegast (*grain A0083*) je zrno o rozměrech cca 1,3 × 1,7 mm. Pochází z materiálu odebraného sondou *Hayabusa-2* při prvním procesu vzorkování asteroidu Ryugu (*TAG site 1*) a následně uloženém v komoře sondy označené jako *Chamber 2*. Po otevření kapsle se vzorky bylo v *Chamber 2* nalezeno přibližně 2,4 g odebraného materiálu [8]. Jednotlivá zrna a zbytkový „prášek“ byly rozděleny a individuálně katalogizovány. Zrno pod označením *A0083* bylo v říjnu 2022 zapůjčeno pro výzkumné účely do České republiky. Zde dostalo název Radegast.

Radegast byl připraven a analyzován nestandardním postupem minimalizujícím mechanické poškození a výraznější ztrátu materiálu v průběhu

prováděných analýz (viz **Sekce 3.1.3**). Při prvotním snímkování skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) bylo zjištěno, že Radegast vykazuje velmi podobnou mineralogii jako ostatní (doposud analyzovaná) zrna [254], [400], [401] z odběrových sekcí *Chamber A* a *Chamber C*. V zrně Radegast lze tak nalézt hexagonální Fe-sulfidy (pyrrhotit, pentlandit), všudypřítomné Fe-oxidy (framboidy magnetitu), uhličitany a fosforečnany, a to vše rozeseté ve fylosilikátové matrici. Na ***Obrázku 4.1.1*** lze vidět snímek zpětně odražených elektronů (BSE) celého zrna Radegast s detaily vybraných míst. Množství zpětně odražených elektronů je funkcí protonového čísla, a tak BSE snímky nesou rovněž informaci o kontrastu prvkového složení. Světlejší oblasti jsou tvořeny těžšími prvky, zatímco tmavší prvky lehčími. Z tohoto důvodu se Fe-sulfidy a Fe-oxidy jeví jako světlá zrna obklopená tmavší silikátovou matricí.

Po prvotním snímkování byla provedena FIB-SEM tomografie. Jejím cílem bylo získat 3D informaci o rozložení organické hmoty a okolních minerálů ve vzorku Radegast. Pro tento účel byla vybrána oblast na kraji zrna (***Obrázek 4.1.1***, bílý rámeček) o přibližné velikosti 60 × 65 × 20 μm. Tento objem byl postupně „odřezáván“ iontovým svazkem (Xe^+) o tloušťce řezu 25 nm. Každý řez byl zachycen snímkem zpětně odražených elektronů (BSE) při použití urychlovacího napětí 5 kV. Kombinace BSE snímků a nízkého urychlovacího napětí je poté použita pro 3D rekonstrukci studovaného objemu; BSE snímky jsou citlivé na prvkové složení objektu a nízké urychlovací napětí proniká méně do hloubky, což je vhodné pro tenké řezy. Pro jednoznačné určení přítomnosti daných prvků byl pro každý čtvrtý řez zaznamenán EDS snímek (více informací v **Sekci 3.1.4**.) Tomografie studovaného objemu je poté prezentována formou videosouborů přiložených k autorské publikaci [33]. V následujícím textu jsou poté uvedeny a diskutovány pouze snímky vybraných řezů.

Po ukončení FIB-SEM tomografie byly na konci studovaného objemu (***Obrázek 3.1.3***, ***Panely A***, ***B*** a ***C***) extrahovány dva tenké řezy (lamely) o rozměrech ∼10 × 10 μm a tloušťce <100 nm. Rozložení uhlíku a určení funkčních skupin organické hmoty v těchto lamelách byly získány pomocí STXM-XANES. Následné TEM snímkování a EDS analýza sloužily k detailnější identifikaci jak morfologie organické hmoty, tak morfologie a prvkového složení přítomných minerálů. Vzhledem k možným nežádoucím účinkům TEM elektronů (200 kV) na složení organické hmoty, byla nejprve provedena STXM-XANES analýza a až poté TEM-EDS. Pro určení případných rozdílů mezi použitími metodami, byla jedna lamela připravena pomocí Xe^+ (Radegast (Xe^+)) a druhá pomocí Ga^+ (Radegast (Ga^+)) fokusovaného iontového svazku (FIB). Dále byla pomocí ultramikrotomie připraven tenký řez meteoritu Ivuna (CI). Tento vzorek poté představoval CI materiál (velmi podobný Ryugu) bez jakéhokoli předchozího vystavení SEM elektronům a FIB iontům.

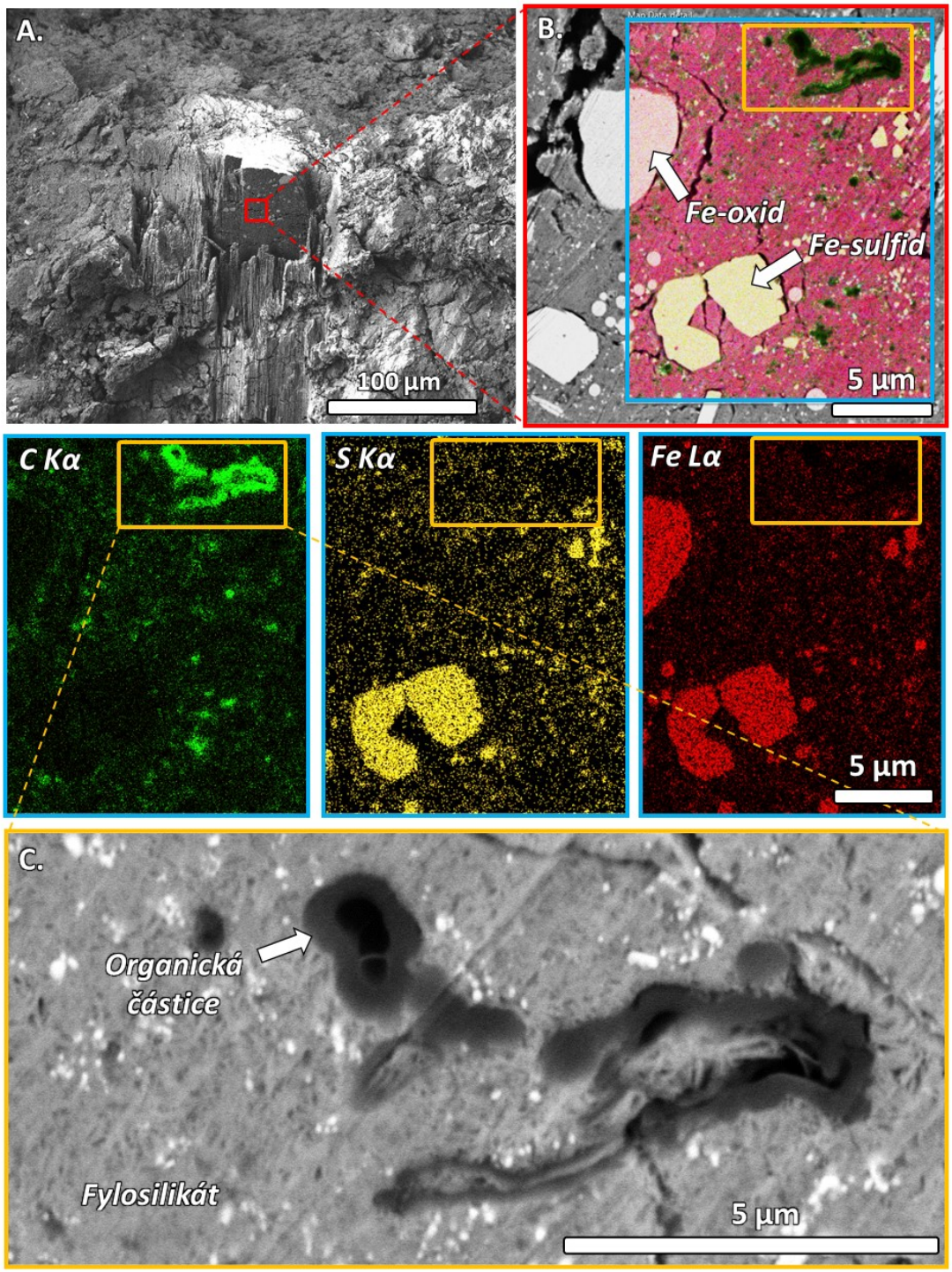
FIB-SEM tomografie

Pomocí FIB-SEM tomografie bylo zjištěno, že celý námi zkoumaný objem vzorku Radegast obsahuje všudypřítomné sub-mikronové až mikronové organické částice s morfologií připomínající v IOM uhlíkatých chondritech [284], [285]. Na ***Obrázku 4.1.2*** je zobrazen detail vybraného řezu (BSE snímek). Díky citlivosti BSE snímků na protonové číslo přítomných prvků lze jednoznačně rozlišit světlá zrna tvořená především Fe-sulfidy a Fe-oxidy od šedé fylosilikátové matrice, která je složena převážně z křemíku, kyslíku a doprovodných kationtů (hlavně Mg a Fe), a také od tmavé hmoty bohaté na „lehký“ uhlík. Železo je sice obsaženo také ve fylosilikátové matrici, jeho koncentrace (hustota zastoupení) zde však není tak významná jako v případě oxidů a sulfidů, a tak se fylosilikát jeví tmavěji. Pro jednoznačnou identifikaci přítomných prvků je však nutné použít EDS spektrum nebo mapování. V ***Panelu B Obrázku 4.1.2*** jsou na odpovídající BSE snímek naneseny EDS mapy C Kα, s Kα a Fe Lα. Přechod Lα byl pro železo zvolen, protože základní přechod Fe Kα (6,39 kV) nelze při použití urychlovacího napětí 5 kV měřit. Ze shody či rozdílu mezi mapami s a Fe lze určit, zda jednotlivá zrna představují Fe-sulfid nebo Fe-oxid. Z prostorového rozložení uhlíku je pak možné identifikovat přítomnost organických částic, které se v mapě C Kα jeví jako viditelné „*hot-spoty*“.

Je důležité zmínit, že EDS analýza obecně poskytuje spíše kvalitativní informace o přítomných prvcích a jejich vzájemných poměrech, přičemž tyto poměry nemusí být vždy zcela přesné, zejména v případě kyslíku. Pro spolehlivou identifikaci konkrétních minerálů je často nezbytná také empirická zkušenost, tedy předpoklad, že víme, jaké minerály se v daném materiálu pravděpodobně vyskytují. Pokud je potřeba určit přesné chemické složení minerálu, je nutné provést analýzu elektronovou mikrosondou, která kombinuje EDS a WDS analýzu a využívá mineralogické standardy. WDS analýza však vyžaduje výrazně delší čas, což není při FIB-SEM tomografii prakticky proveditelné. EDS analýza nicméně představuje relativně rychlý a účinný způsob, jak určit přítomné prvky a druhy minerálů.

Například určení, zda je přítomný hot-spot uhlíku organickou částicí nebo zrnem uhličitanu, lze provést na základě současné přítomnosti nebo nepřítomnosti hot-spotu uhlíku, kyslíku a doprovodných kationtů (Mg, Ca nebo Fe). Přítomnost doprovodných kationtů v uhličitanech rovněž zvyšuje výtěžek BSE elektronů, což způsobuje, že se zrna uhličitanů v BSE režimu jeví světlejší ve srovnání s organickými částicemi (viz ***Obrázek 4.1.4***, ***Panely A*** a ***B*** a ***Obrázku 2*** v příloze autorovy publikace [33]).

Panel C Obrázku 4.1.2 poté ukazuje detailní BSE snímek řezu hrubé (nepravidelně členité) organické částice o velikosti cca 5 μm a tvaru kombinujícím tubulární a červovitou (*vermicular*) strukturu zakončenou dutou kompaktní nanoglobulí (bílá šipka). Tato částice je ale spíše nadprůměrné velikosti. Většina



Obrázek 4.1.2: *Detail vybraného řezu z FIB-SEM tomografie zrna Radegast (bílý rámeček v Obrázku A1)* ***Panel A****: BSE snímek regionu vybraného s vybraným FIB-řezem.* ***Panel B****: BSE snímek detailu vybraného FIB řezu s překryvem elementárních map C Kα, s Kα a Fe Lα. Níže jsou poté jednotlivé mapy uvedeny samostatně. Vzhledem k použitému urychlujícímu napětí 5 kV nemohl být v případě železa vybrán základní přechod Kα (6,39 kV). Ze shody/rozdílu signálu v uvedených mapách s a Fe lze určit, zda jsou jednotlivé minerály ze skupiny Fe-sulfidů nebo Fe-oxidů. Poměrně veliký hot-spot v pravé horní části mapy uhlíku poté souvisí s poměrně velkou organickou částicí.* ***Panel C****: detailní BSE snímek příslušné organické částice. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*

organických částic v řezu (***Panel B***) je poté menší velikosti (500 nm a méně) a jemnějšího tvaru mající kulovitou nanoglobulární morfologii.

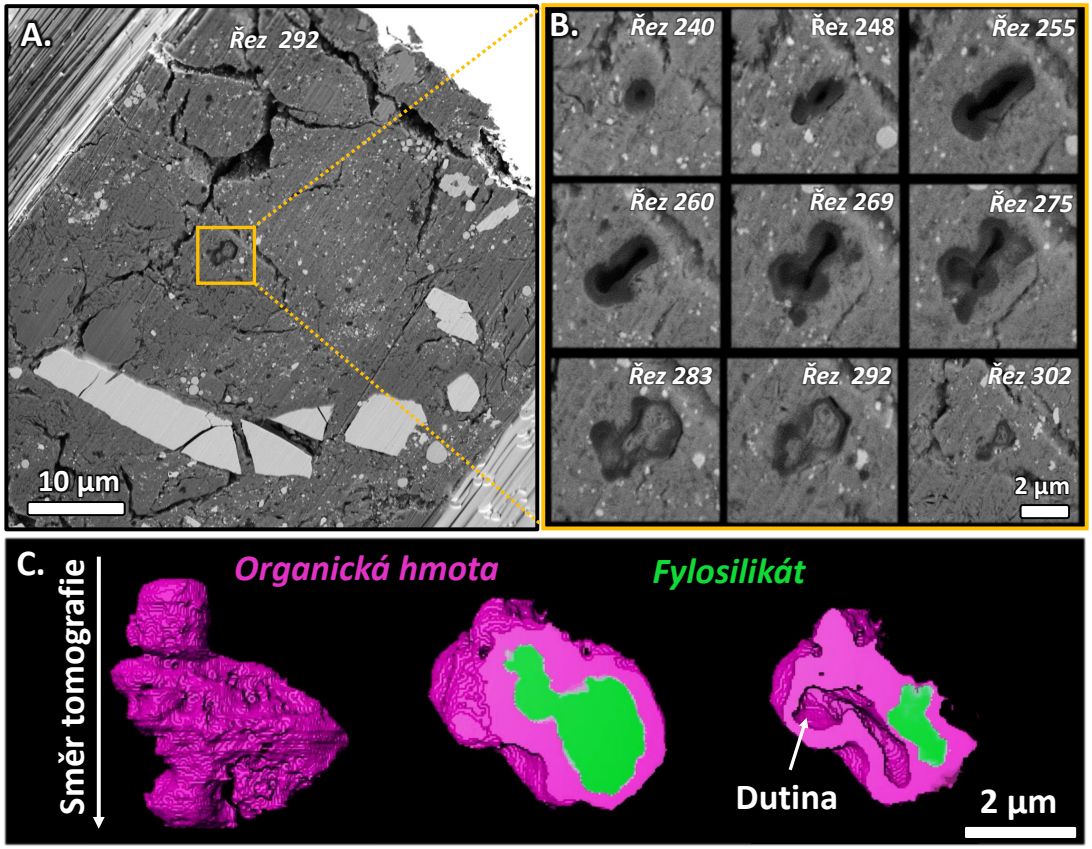
Morfologie IOM v matricích uhlíkatých chondritů byla již předmětem řady studií. Určení tvaru jednotlivých částic bylo provedeno buďto na základě TEM snímkování tenkých sekcí (lamel) připravených pomocí FIB [33], [284] nebo TEM [278], [280] či dokonce SEM [279] snímkováním IOM separátů. TEM a SEM snímkování IOM separátů sice poskytovalo informaci o 3D morfologii organických částic, avšak bez jakékoli spojitosti s původní minerální matricí. Naopak TEM snímkování FIB-lamel dovolovalo studium organických částic ve spojitosti s okolními minerály, nicméně, jakákoli informace o jejich morfologii vycházela z přibližně 100 nm tenké vrstvy. Výsledkem tak byly 2D informace o rozložení a tvaru organické hmoty.

Problémem FIB-lamel je též jejich poměrně omezená velikost, která činní v průměru plochu o rozměrech 10 × 10 μm. Naopak jejich výhodou je značné rozlišení, kterého TEM oproti SEM dosahuje (v případě vysoce rozlišeného TEM lze vidět i jednotlivé vrstvy atomů v krystalových mřížkách) či možnost studia přítomných funkčních skupin pomocí STXM-XANES či (S)TEM EELS.

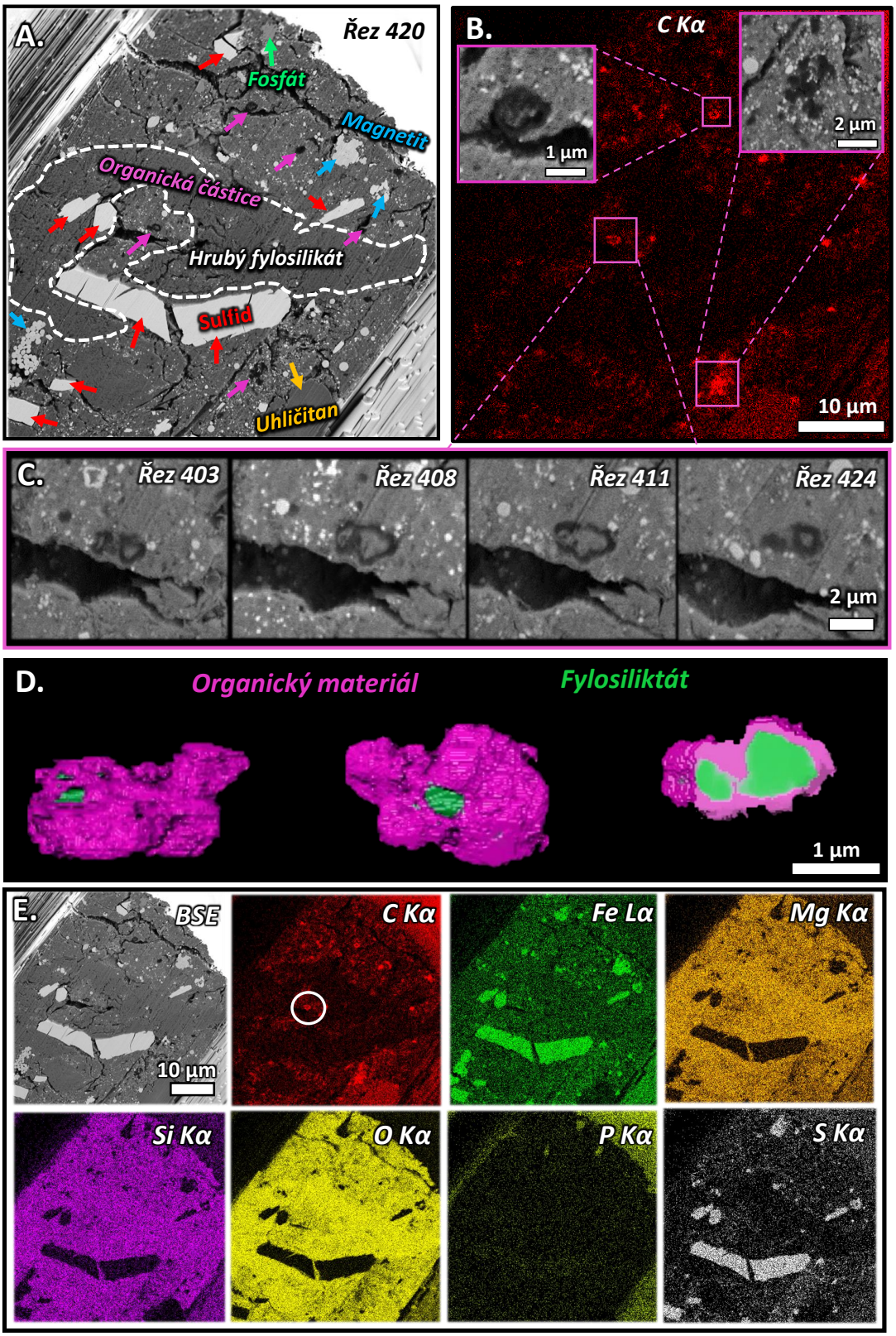
Příprava velkých FIB-řezů spojená s SEM o dostatečném rozlišení může poskytnout větší přehled o rozložení IOM ve 2D nežli TEM snímkování FIB-lamel. Pokud je navíc provedena FIB SEM tomografie takovéhoto regionu, lze získat rovněž 3D informaci o morfologii společně s kontextem okolních minerálů. Na ***Obrázku 4.1.3*** je zobrazen 3D model vybrané organické částice č. 1. ***Panel A*** zobrazuje vybraný řez (č. 292) celého tomografického regionu. Uprostřed toho řezu je poté jasně zřetelná organická částice o velikosti několika mikrometrů (oranžový rámeček). V ***Panelu B*** je následně ukázán detail částice v devíti vybraných řezech. Je patrné, že úvaha o celkové morfologii částice pouze z 2D snímku může být mylná. Řez č. 240 naznačuje poměrně malou, kulatou (globulární) částici, zatímco mezi řezy č. 255-269 lze uvažovat už o něco větší, méně pravidelné duté částici. Od řezu č. 275 se začíná objevovat též fylosilikátová výplň, která opět mění morfologickou podstatu dané částice.

Z uvedených snímků je tedy zřejmé, že v závislosti na intervalu jednotlivých řezů by se morfologie dané částice dala klasifikovat alespoň do třech odlišných kategorií, ačkoli ve skutečnosti jde pouze o jednu částici. V ***Panelu C*** je uveden 3D model této částice sestavený na základě filtrování signálů ze sekvence tomografických snímků (viz **Sekce 3.1.4**). Vlevo je uveden 3D model celé částice č. 1 ve směru kolmém na BSE snímky. Uprostřed a vpravo jsou poté pohledy shora na řez modelem. Elementární EDS mapy zobrazené na ***Obrázku 1*** v příloze autorovy publikace [33] ukazují, že kvalitativní prvkové složení fylosilikátu uvnitř organické částice se nijak neodlišuje od složení okolní fylosilikátové matrice.

O něco hlouběji v tomografickém objemu (snímky 395-430), v blízkosti částice č.1, byla identifikována a vykreslena do 3D modelu další organická částice (č.2) (***Obrázek 4.1.4***, ***panel D***). Ta je rovněž nepravidelného tvaru a z větší části



Obrázek 4.1.3: *3D model organické částice (č. 1) plně uzavírající (zapouzdřující) fylosilikátovou matrici.* ***Panel A****: BSE snímek celého regionu řezu č. 292 s vyznačenou oblastí velké organické částice (oranžová).* ***Panel B****: vybrané detailní BSE snímky organické částice.* ***Panel C****: 3D model organické částice získaný ze sekvence jednotlivých snímků. Zleva je vidět celá částice (pohled z boku vůči směru tomografie). Uprostřed je pohled na řez částicí shora (odpovídá řezu 292). Zde je zcela viditelné, že organický materiál plně obklopuje fylosilikátovou matrici. Vpravo je poté řez vrchní částí, kde je rovněž viditelná i prázdná dutina. Veškeré BSE snímky byly pořízeny za urychlovacího napětí 5 kV. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*



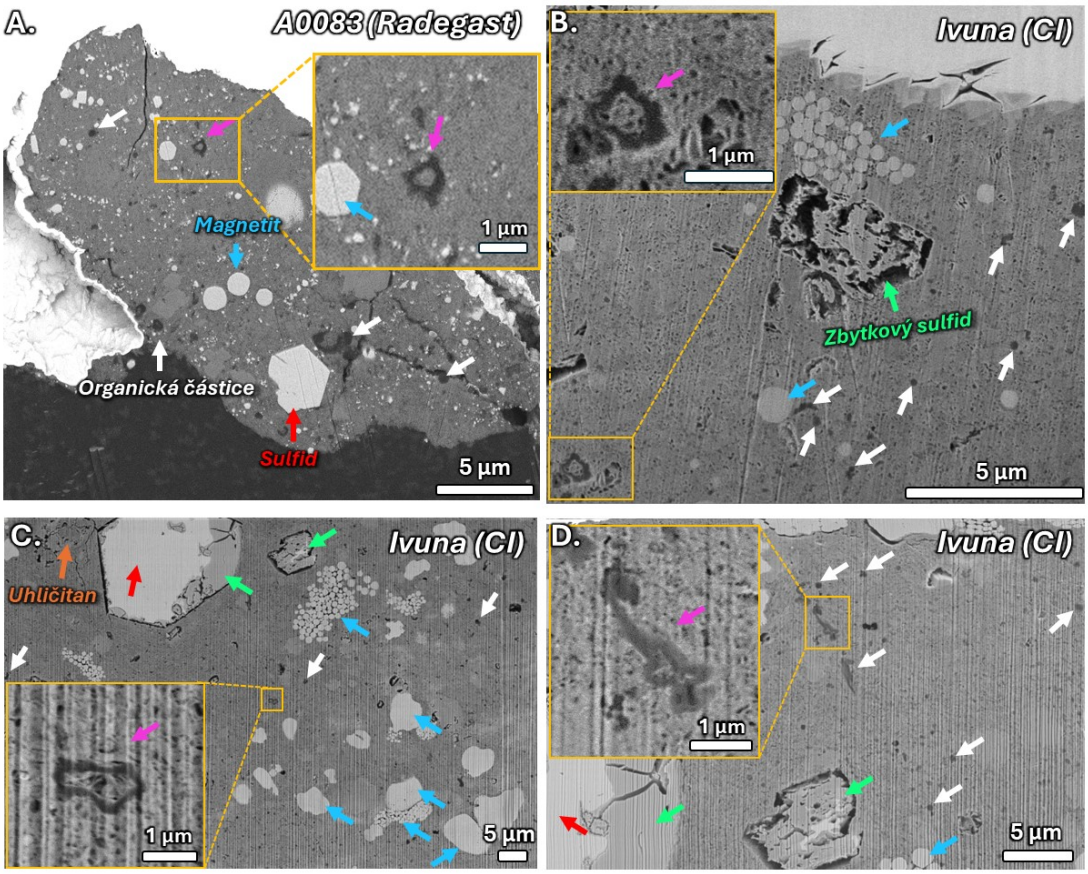
Obrázek 4.1.4: *3D model další organické částice (č. 2).* ***Panel A****: BSE snímek celého řezu č. 420. Barevné šipky ukazují na vybrané organické částice a jednotlivé minerály: sulfidy, magnetit, uhličitany a fosfáty. Přerušovanou bílou čárou je vyznačena oblast hrubého fylosilikátu.* ***Panel B****: C Kα mapa řezu č. 420. Viditelné hot-spoty představují organické částice.* ***Panelu C****: sekvence 4 snímků z tomografie organická částice č.2.* ***Panel D****: 3D model organické částice č.2 plně obklopující fylosilikátovou matrici. Panel E: EDS mapy dalších významných prvků v řezu č. 420. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*

vyplněna fylosilikátovou matricí, avšak její uzavření – na rozdíl od částice č.1 (***Obrázek 4.1.3***, ***Panel C***) – není úplné. V ***Panelu a Obrázku 4.1.4*** je zobrazen řez č. 420 celého tomografického regionu. Na základě EDS map uvedených v ***Panelu E*** a v příloze autorovy publikace [33] (***Figure 2***) byly identifikovány minerály jako Fe-sulfidy, Fe oxidy, uhličitany a fosforečnany. Dále lze v BSE snímku odlišit region tzv. hrubého (*coarser-grained*) fylosilikátu, tedy regionu tvořeného především doménami fylosilikátových minerálů. Ze současného pohledu na C Kα mapu (***Panel B***) a BSE snímek lze usoudit, že nejsilnější hot-spoty uhlíku v EDS mapě korespondují s tmavými skvrnami na BSE snímku (organické částice). Naopak zrna uhličitanů jeví slabší signál uhlíku a světlejší zbarvení v BSE snímku, což lze vysvětlit přítomností těžších doprovodných kationtů (Ca, Mg či Fe) zvyšující množství zpětně odražených elektronů dopadlých na detektor. Rovněž si lze všimnout snížené intenzity signálu uhlíku v oblasti hrubého fylosilikátu. Nižší koncentrace organické hmoty v takovýchto oblastech byla pozorována již v práci Changely a kol. (2018) [285]. V ***Panelu C*** jsou zobrazeny čtyři vybrané řezy částicí č. 2 s jasně viditelným zapouzdřením fylosilikátové matrice a v ***Panelu D*** je poté výsledný 3D model částice č. 2.

Na ***Obrázku 4.1.5*** jsou zobrazeny další příklady organických částic s fylosilikátovou výplní (růžové šipky) ve vzorku Radegast (***Panel A***) a CI chondritu Ivuna (***Panely B, C*** a ***D***). Bílými šipkami jsou poté označeny další (menší) přítomné organické částice. Vzhledem k přehlednosti obrázku byly vybrány pouze ty největší, přičemž jejich skutečný počet je daleko větší a odráží tak všudypřítomnost organického uhlíku v matricích CI materiálů. Barevnými šipkami jsou označeny přítomné minerály.

Za zmínku pak stojí koexistence Fe-sulfidu (červená) a tzv. zbytkového sulfidu (zelená, pravděpodobně síran), který je přítomen ve vzorcích meteoritu Ivuna, ale nikoli v Radegastu. Sulfátové minerály (např. sádrovec, epsomit) nebyly, pomocí nedestruktivních mikroskopických technik, ve vzorcích asteroidy Ryugu identifikovány [222], [245], ačkoli jsou běžnou součástí CI chondritů [163], [223] (Ivuna a zejména pak Orgueil). Nejpravděpodobnějším vysvětlením této rozdílnosti mezi Ryugu a CI chondrity je pozemský původ těchto sulfátových minerálů. Ty mohou vznikat oxidací sulfidových minerálů v pozemském prostředí. Poměrně široká škála oxidovanějších forem síry (síranové a thiosíranové anionty, polythionanové kyseliny, alkylsulfonáty atd.) však byla identifikována v kapalných extraktech vzorků Ryugu [402]. Přítomnost těchto sloučenin pak dávají autoři studie do kontextu s organickou hmotou a poukazují tak na stále rostoucí důležitost uvažovat vzájemnou koevoluci [403], [404] organického a anorganické materiálu.

Tomografie celého studovaného objemu je prezentována ve formě videosouborů uvedených v příloze autorovy publikace [33].



Obrázek 4.1.5: *Další příklady organických částic zapouzdřujících fylosilikátovou matrici (růžová) ve FIB-řezech vzorku Radegast a Ivuna.* ***Panel A****: BSE snímek (TESCAN Amber X) FIB-řezu malé části zrna Radegast, která se během transportu oddělila od hlavního zrna v FFCT kontejneru. V oranžovém rámečku je detail organické částice obklopující anorganický materiál. Barevnými šipkami jsou pak znázorněny zapouzdřující částice (růžová) a skupiny přítomných minerálů: Fe-sulfidy, magnetit a uhličitan.* ***Panel B****: BSE snímek (TESCAN Amber X) řezu meteoritem Ivuna připraveného stejným způsobem, jako zrno Radegast. Zde se nově objevuje zbytkový sulfid (pravděpodobně síran) vznikající v důsledku oxidace sulfidů v pozemském prostředí (viz další podsekce).* ***Panely C*** *a* ***D****: BSE snímky FIB řezů meteoritu Ivuna (FEI Quanta 3D) připravené na Universitě v Leicesteru (viz další podsekce). V detailu* ***Panelu C*** *je poté opět viditelná částice zapouzdřující fylosilikát. Rovněž lze pozorovat nežádoucí curtaining efekt. V detailu Panelu D je naopak zobrazena organická částice vermikulární struktury rovněž zapoudřující fylosilikát. Bílé šipky poté ukazují na ostatní dobře viditelné organické částice. Skutečný počet těchto menších částic je však daleko větší. Veškeré snímky byly pořízeny za urychlovacího napětí 5 kV. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*

STXM-XANES a STEM-EDS

Podrobnější charakterizace organické hmoty a okolních minerálů ve vzorku Radegast byla provedena pomocí mikroanalytických technik STXM-XANES a TEM-EDS na velmi tenkých řezech (lamelách). K tomuto studiu byly technikou FIB-SEM připraveny dvě lamely, označené jako *Radegast (Ga^+)* a *Radegast (Xe^+)* (***Obrázek 4.1.6***). Každá z těchto lamel byla připravena pomocí různých instrumentů za použití odlišných iontových svazků (Ga^+) a Xe^+), viz **Sekce 3.1.4**) s cílem zjistit případné rozdíly v přípravě různými svazky. Jako referenční standard byla pomocí ultramikrotomie (viz **Sekce 3.1.5**) připravena tenká vrstva meteoritu Ivuna (CI) (viz ***Obrázek 4.1.10***) představující vzorek co nejvíce podobný Ryugu (CI materiál), jenž nebyl předem vystaven účinkům ani iontového ani elektronového svazku.

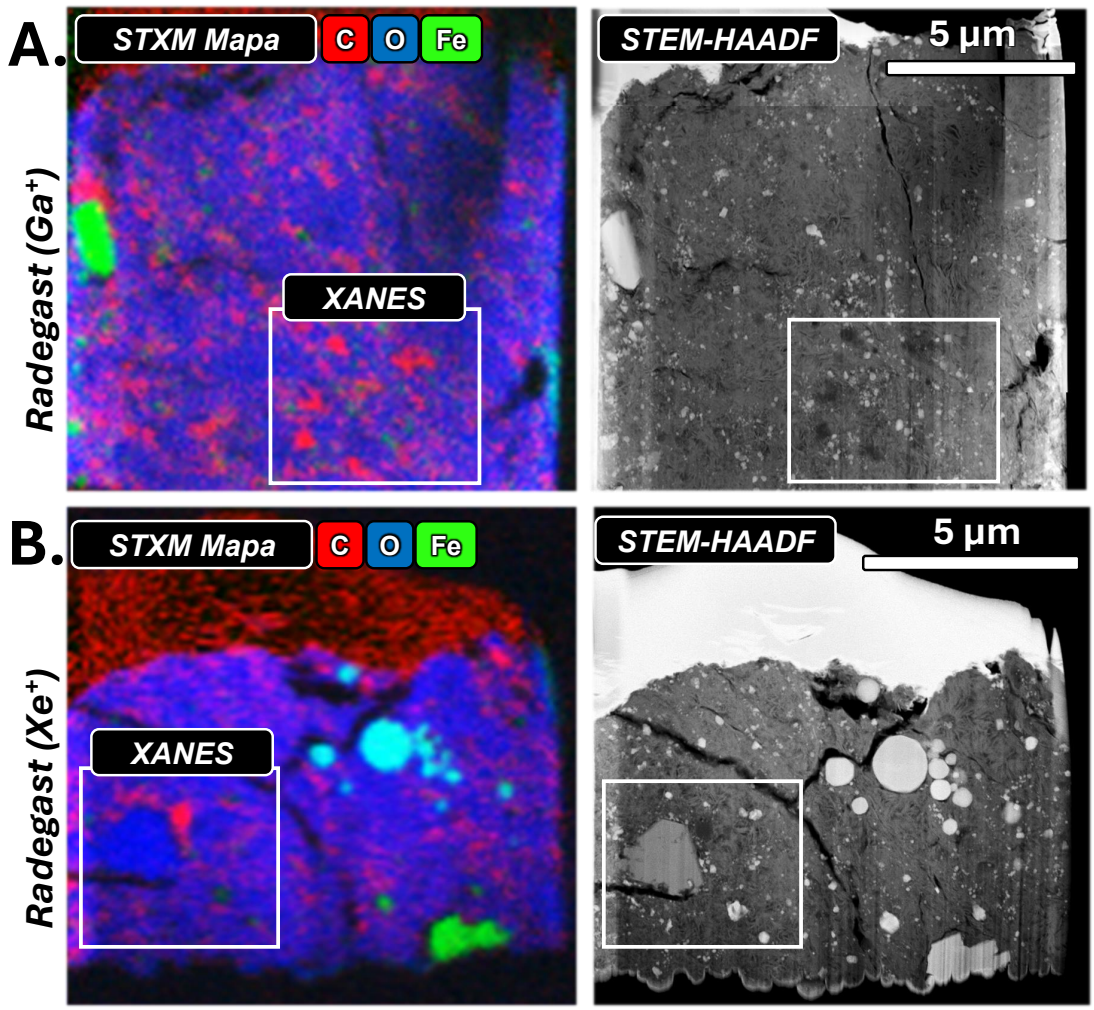
Distribuce organické hmoty a identifikace přítomných funkčních skupin byly stanoveny pomocí skenovací transmisní rentgenové mikroskopie (STXM) ve spojení s rentgenovou absorpční spektroskopií v blízkosti absorpční hrany (XANES). Detailnější snímkování organických částic a minerálů, včetně jejich identifikace byly následně provedeny pomocí (skenovací) transmisní elektronové mikroskopie ((S)TEM) ve spojení s energiově disperzní spektroskopií (EDS).

Obě lamely byly nejprve skenovány pomocí STXM v oblastech rentgenové absorpce uhlíku (K-hrana), kyslíku (K-hrana) a železa (L-hrana) za účelem získání map těchto prvků (viz ***Obrázek 4.1.6***, vlevo). Z těchto map byly poté vybrány specifické oblasti (bílé rámečky) obsahující potenciální organické částice (červené hot-spoty) a difúzní OM. Za účelem získání XANES spekter uhlíku (C-XANES) byly tyto oblasti následně skenovány v oblasti absorpce jeho K-hrany (280–320 eV).

Jednotlivá extrahovaná C-XANES spektra jsou uvedena na ***Obrázcích***: ***4.1.7***, ***Panel D***; ***4.1.8***, ***Panel B***; ***4.1.10***, ***Panel E*** a ***4.1.11***, ***Panely A*** a ***B***. Identifikované C-XANES charakteristiky organické hmoty v Radegastu i meteoritu Ivuna jsou ve shodě s literaturou [254], [255], [284], [285] a byly přiřazeny následujícím strukturám: aromatické/olefinické (285,2 eV), karbonylové/ketonové (286,6 eV), alifatické (287,8 eV), karboxylové (288,8 eV) a karbonátové (290,4 eV). Navíc, C-XANES spektra difúzní OM v mikrotomovém vzorku nebyla nikdy dříve publikována.

Z porovnání příslušných spekter je patrné, že organické částice i difúzní organická hmota jsou konzistentní jak mezi oběma lamelami Radegasta, tak i mikrotomovou sekcí meteoritu Ivuna. Tato vzájemná shoda naznačuje, že příprava FIB-lamel pomocí iontových svazků Ga^+ a Xe^+ neovlivňuje funkční skupiny organické hmoty. Rovněž nebyl zaznamenán žádný negativní vliv elektronů z SEM (lamely vs mikrotom), i když expozice SEM elektronům byla ve finálních fázích přípravy lamel minimalizována.

C-XANES spektra organických částic v obou lamelách vykazují charakteris-



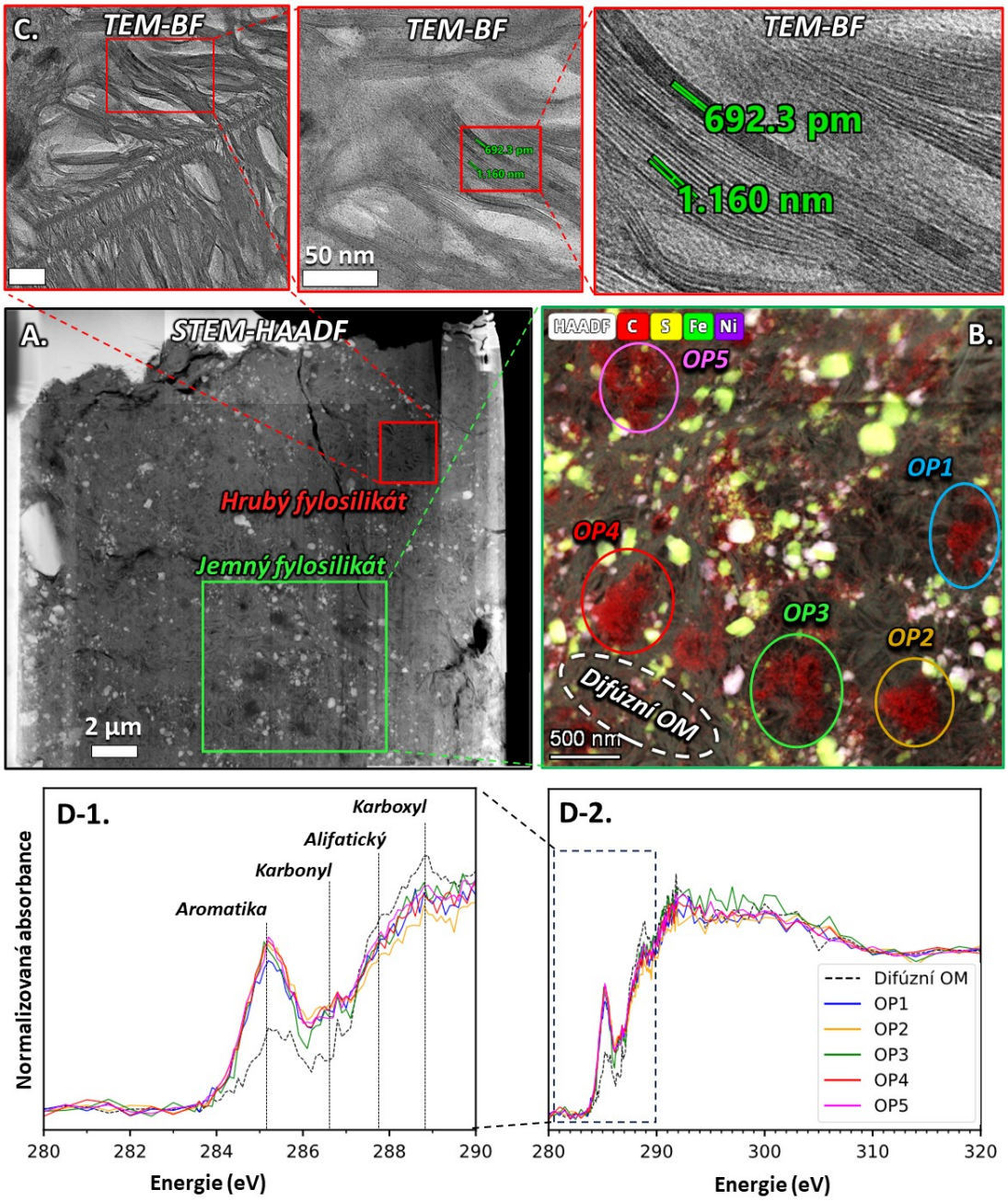
Obrázek 4.1.6: *STXM mapy C (K hrana), o (K hrana), Fe (L hrana) a STEM-HAADF snímky celých připravených FIB-lamel Radegast (Ga^+) (**Panel A**) a Radegast (Xe^+) (**Panel B**). Organické částice odpovídají „hot-spotům“ v mapách uhlíku. Difúzní OM se poté vyskytuje v oblastech bohatých na fylosilikát (tmavě modrá). Světle modré kulovité objekty odpovídají framboidům magnetitu (signály železa + kyslíku). Zelená zrna odpovídají Fe-sulfidu (pouze signál železa). Bílý rámeček s nadpisem XANES ohraničuje oblasti, pro které byla změřena detailní C-XANES charakteristika (280-320 eV) a ze které byla následně extrahována jednotlivá C-XANES spektra.*

tiku tzv. *aromatic rich 3-peak* částic (aromaticko-karbonyl-karboxylový charakter), která se podobá zejména „*aromatic*“ částicím identifikovaných Yabutou a kolektivem (2023) [254] ve vzorcích z Ryugu. Difúzní organická hmota poté vykazuje menší obsah aromatických látek a naopak vyšší podíl alifatických a karboxylových skupin ve srovnání s organickými částicemi. Tato rozdílnost může souviset s povahou těchto dvou základních typů organické hmoty – zatímco aromaticky bohaté organické částice budou mít spíše hydrofobní charakter a v raném vývoji mateřského tělesa tak mohly „precipitovat“ z vodou bohatého fluidního prostředí, hydrofilnější difúzní organická hmota by měla mít lepší kontakt s vodou a vyskytovat se proto spíše v rozptýlené formě.

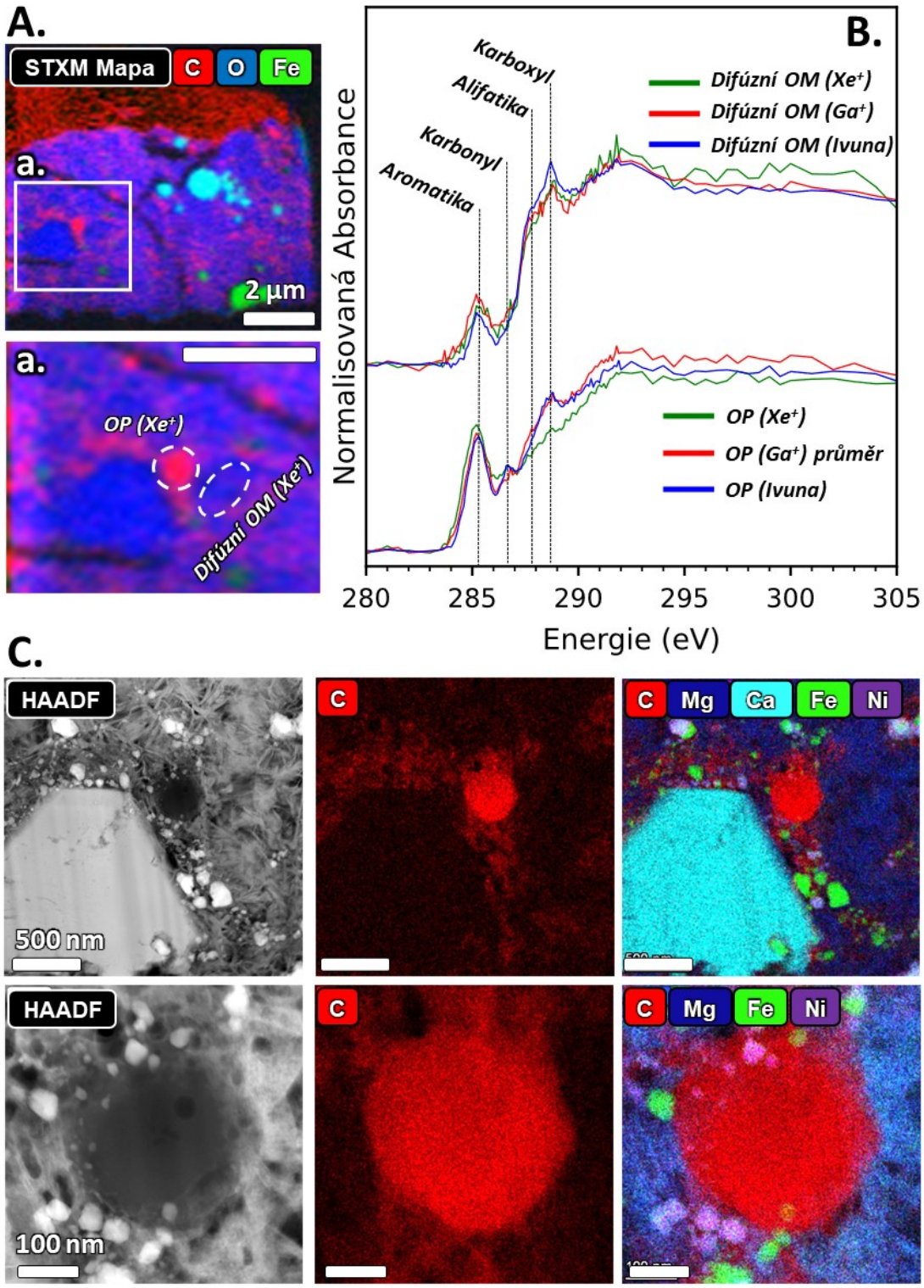
(S)TEM-EDS analýza potvrdila v obou lamelách přítomnost submikronových organických částic (***Obrázek 4.1.7***, ***Panely A*** a ***B***; ***Obrázek 4.1.8***, ***Panel C***), které jsou obklopeny okolním fylosilikátovou matricí a případně sulfidy železa (pyrhotit $Fe_{1-x}S$ a pentlandit $(Fe, Ni)_9S_8$). Přítomnost difúzní OM je poté spjata s fylosilikátovou matricí, v jejíž objemu je distribuována. Detailní snímky této matrice jsou uvedeny na ***Obrázku 4.1.7***, ***Panel C***. Vysoce rozlišené TEM snímky v režimu bright-field (BF) ukazují přítomnost 1:1 a 2:1 vrstevnatých silikátů, jejichž mřížkové rozestupy (lattice spacing) jsou ve shodě s minerály serpentinem a saponitem, které byly již dříve identifikovány ve vzorcích Ryugu [401].

Naše pozorování neodhalila žádnou významnou souvislost mezi výskytem organických částic a okolní mineralogií, což implikuje současně obecný názor [3], že vznik organických částic není ovlivněn katalytickými vlastnostmi okolních minerálů. Tuto hypotézu bude ale možné potvrdit až statistickým pozorováním velkého souboru pozorování. Za zmínku však stojí „veliké“ zrno minerálu v blízkosti organické částice v lamele Radegast (Xe^+) (***Obrázek 4.1.8***, ***Panel C***). Společně s jednotlivých EDS prvkovými mapami na Obrázku A9 je zřejmé, že přítomné zrno je převážně fosforečnan vápenatý (nejpravděpodobněji apatit). Nicméně, extrahované C XANES spektrum (***Figure 3*** v příloze autorovy publikace [33]) ukazuje přítomnost karbonátového signálu (290,4 eV). Koincidence těchto dvou signálů by mohla naznačovat, že se jedná o tzv. karbonátapatit, minerál typický pro živé organismy [405], avšak dosud nepozorovaný v planetárních materiálech. Další studium tohoto minerálu by mohlo přinést nové poznatky o alteračních procesech a možným vztahem chemie uhlíku a okolních minerálů v průběhu raného vývoje mateřského tělesa Ryugu.

Porovnání C-XANES spekter organických částic mezi Radegastem a různými uhlíkatými chondrity je uvedeno na Obrázku A11. Toto porovnání ukazuje na největší podobnost organických částic vzorku Radegast s meteority Ivuna (CI) a GRO 95577 (CR1), tedy s nejvíce vodou alterovaným CI materiálem a jen o něco méně alterovaným petrologickým typem 1. Naopak v případě daleko méně alterovaného QUE 91177 (CR2/3) lze pozorovat o cca 50 % větší absorpci karbonylového (286,6 eV) a současně nižší absorpci karboxylového píku (288,8 eV) v porovnání s Radegastem, CI a CR1. Poměr karbonylového/karboxylového signálu



Obrázek 4.1.7: *FIB-lamela Radegast (Ga^+).* ***Panel A****: STEM-HAADF snímek lamely Radegast (Ga^+).* ***Panel B****: Detailní STEM-HAADF snímek překrytý STEM-EDS mapami C Kα (červená), s Kα (žlutá), Fe Kα (zelená) a Ni Kα (fialová). V oblastech označených OP1 – OP5 a Difúzní OM byla extrahována XANES spektra. V případě OP1 – OP5 lze vidět zvýšenou koncentraci C Kα odpovídající organickým částicím. Difúzní OM byla extrahována z fylosilikátového regionu. Žlutozelené krystaly (Fe Kα + s Kα) odpovídají Fe-sulfidu (pyrhotit). Nafialovělé krystaly (Fe Kα + Fe Kα + s Kα) odpovídají (Fe, Ni) sulfidu (pentlandit).* ***Panel D****: vysoce rozlišný TEM-BF snímek oblasti hrubého fylosilikátu. V posledním snímku zprava lze vidět jednotlivé fylosilikátové vrstvy odpovídající 1:1 serpentinu (0,692 nm) a 2:1 saponitu (1,160 nm).* ***Panel D****: extrahovaná XANES spektra organických částic (OP1 - OP5) a Difúzní OM. Zřetelně lze vidět rozdíl mezi aromaticky bohatšími OP a aromaticky chudší a karboxylově bohatší Difúzní OM. Vzhledem k pravděpodobnému poškození organické hmoty TEM elektrony (200 kV) byly veškeré TEM snímkování a EDS analýzy prováděny až po STXM-XANES. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*



Obrázek 4.1.8: *FIB-lamela Radegast (Xe^+). **Panel A**: STXM mapa C, O a Fe s vyznačenými místy extrakce C-XANES spekter organické částice (OP Xe^+) a Difúzní OM (Xe^+). **Panel B**: porovnání C XANES spekter organických částic obou lamel (Xe^+ a Ga^+) a Ivuna mikrotom (**Obr. 4.1.10, Panel E**). **Panel C**: Vlevo: STEM-HAADF snímky lamely Radegast (Xe^+) v oblasti extrahovaných C-XANES spekter (nahoře) a detail organické částice (dole). Uprostřed: STEM-EDS mapa C Kα. Vpravo: STEM-EDS mapy C Kα, Mg Kα, Ca Kα, Fe Kα a Ni Kα. Červená globule představuje organickou částici, zelená zrna jsou Fe-sulfid (pyrhotit), růžová (Fe, Ni)-sulfid (pentlandit) a modrá fylosilikát u nějž bylo extrahováno C-XANES spektrum Difúzní OM. Velké světle modré zrno představuje Ca-fosfát (viz. **Obr. 4.1.9**). Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*

může souviste s různými stupni zrání a alterace (oxidace) organické hmoty během raného vývoje mateřských těles. Aromatický pík (285,2 eV) může někdy dost intenzivní na to, aby kompletně překryl sousední karbonylový pík (286,6 eV), tak jako je tomu například v některých spektrech organických částic meteoritu Orgueil (CI) [284] a Ryugu [254] u jiných autorů. Vysoký obsah aromatických sloučenin pak vykazuje podobnost s přezrálým kerogenem z pozemských břidlic [406].

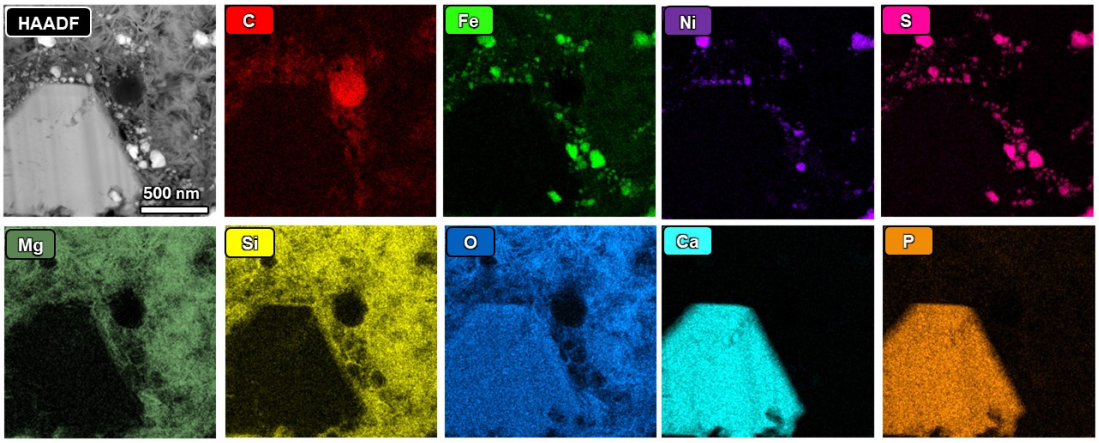
C-XANES spektra difúzní organické hmoty (OM) v Radegastu (Obrázek A11, Panel B) jsou také velmi podobná meteoritům Ivuna (CI) a GRO 95577 (CR1). Jejich typickým znakem je významnější obsah alifatických a karboxylových sloučeniny a nižší obsah aromatických sloučenin v porovnání s organickými částicemi. Zároveň je poměr karboxyl/aromatika v případě vysoce alterovaných materiálů vyšší než v případě méně alterovaného QUE 91177 (CR2/3). Tento jev je opět v souladu s pozorovanou korelací míry oxidace organické hmoty a míry alterace primárního materiálu mateřského tělesa [285].

Difúzní OM může být produktem oxidativního štěpení komplexní IOM (včetně organických částic), což je v souladu s pozorovaným poklesem intenzity aromatického signálu ve více alterovaných materiálech a naopak. Alternativně by difúzní organická hmota (OM) mohla být SOM, která byla zachována uvnitř hydratovaných silikátů (fylosilikáty) po své polymerizaci, avšak nevedla ke vzniku organických částic [407]. Kromě toho by část difúzní OM mohla být rovněž tvořena jednoduššími molekulami SOM sorbovanými na površích fylosilikátů [284]. Povaha difúzní OM může být rovněž ovlivněna pozemskou oxidací. Difúzní OM v meteoritech Ivuna (CI) i Orgueil (CI) totiž vykazují o něco silnější absorpci karboxylového píku než Radegast, což může být způsobeno pozemským zvětrávání těchto meteoritů [91].

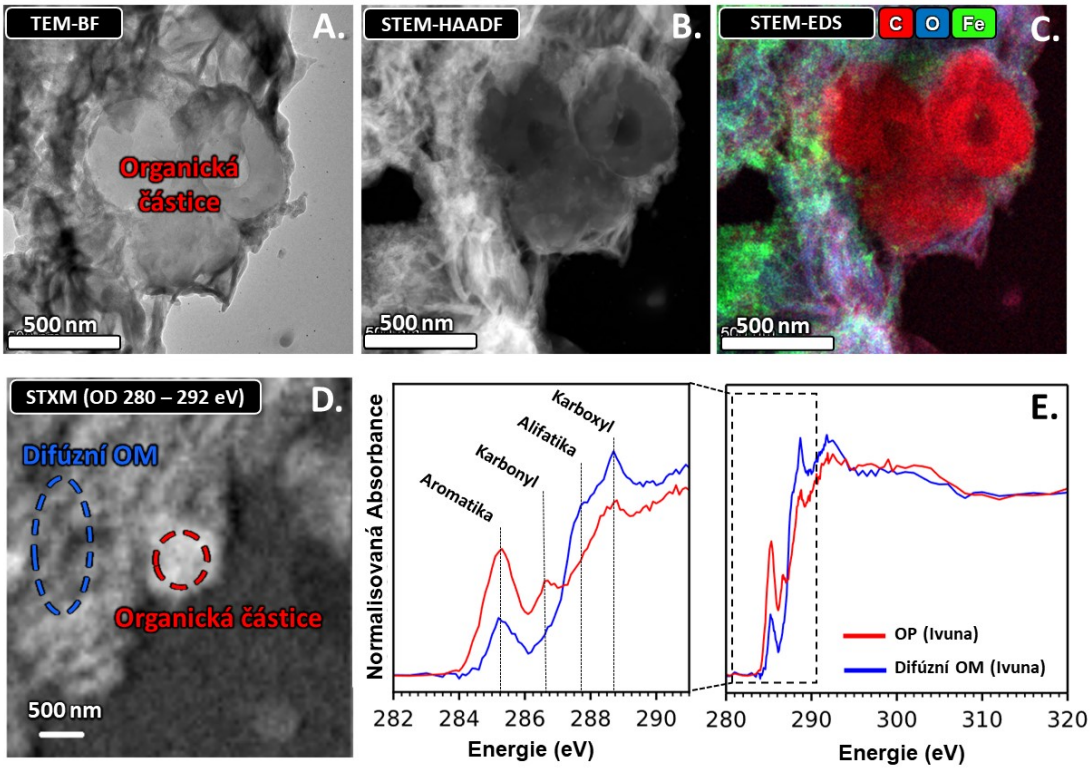
Za zmínku stojí také nedávná publikace Ita a kolektivu (2022)[401], kteří ve vzorcích Ryugu objevili nový typ difúzní OM dominantní na alifatický signál. Takovýto typ organické hmoty nebyl doposud pozorován v Ryugu ani v žádných jiných vzorcích meteoritů. Jimi studovaný vzorek pocházel z *Chamber C*, tedy materiálu odebraného z vyhloubeného kráteru. Možným vysvětlením tak může být unikátní forma alifaticky bohaté organické hmoty, která vzniká ve vyšších hloubkách asteroidů. Jejich C-XANES spektra jsou v souladu s uhlovodíky, které se tvoří za redukovanějších podmínek než nejčastěji se vyskytující difúzní OM chudá na aromatické látky a bohatá na karboxylové skupiny.

Zvláštním případem je karbonátový pík na 290,4 eV, jehož přítomnost byla pozorována již v několika C-XANES spektrech organických částic a především pak difúzní OM [255], [284], [285]. Nekonzistence v detekci tohoto signálu je předmětem diskuze posledních let, přičemž jedním z možných vysvětlení je, že původ tohoto signálu není přirozený, ale je výsledkem poškození původní organické hmoty iontovými a/nebo elektronovými svazky v průběhu FIB-SEM přípravy tenkých sekcí. Z těchto důvodů byla námi provedená příprava lamel prováděna za podmínek co nejvíce omezujících případné poškození vzorku [408].

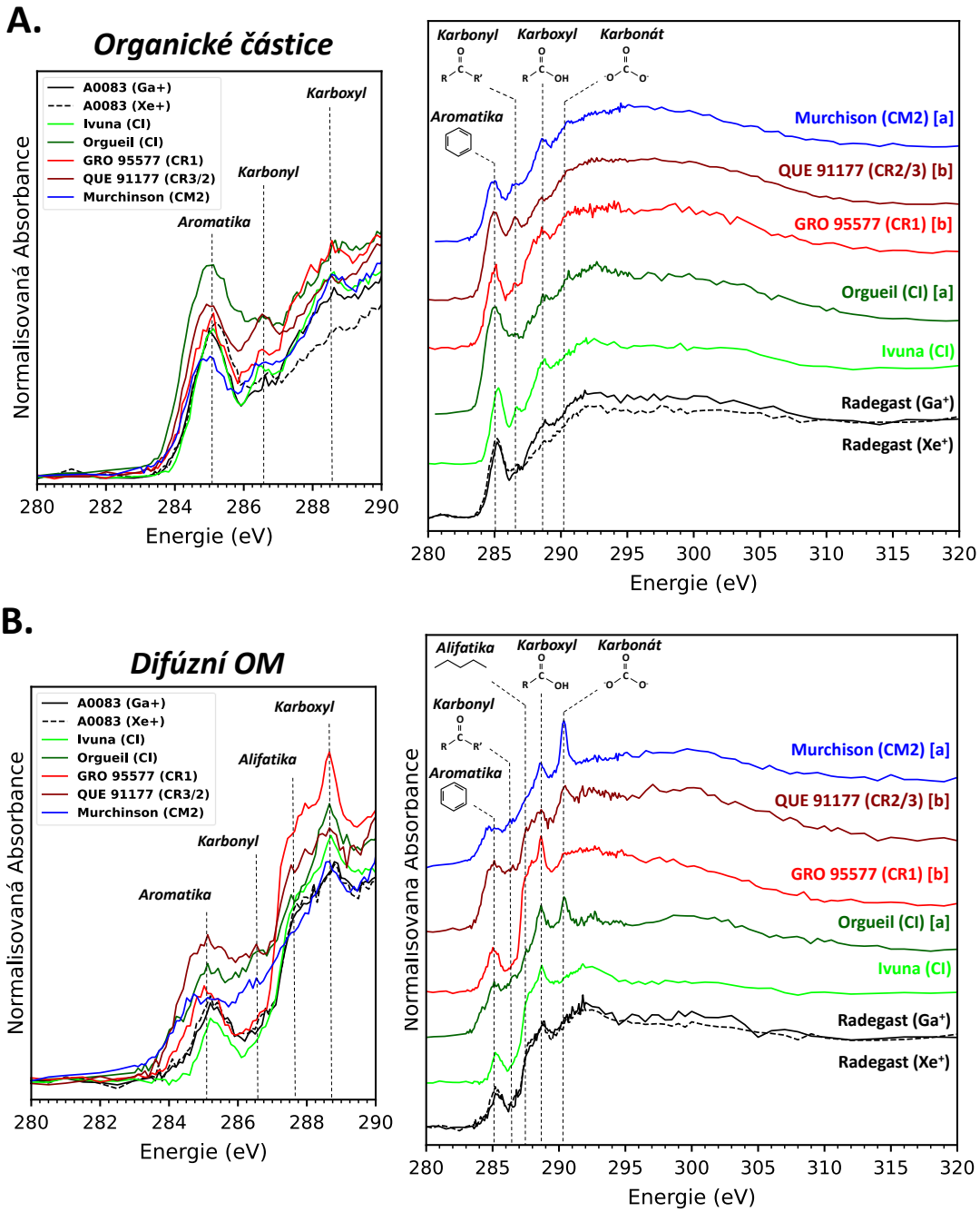
V našem případě tento karbonátový signál skutečně pozorován nebyl, a to ani ve spektrech organických částic a difúzní OM v Radegastu ani v meteoritu Ivuna. Spojitost výskytu tohoto karbonátového signálu s možným poškozením v průběhu FIB-SEM přípravy lamel je studována a diskutován v následující **Sekci 4.1.2**.



Obrázek 4.1.9: *Samostatné STEM-EDS mapy vybraných prvků v regionu zobrazené již v* ***Panelu C Obrázku 4.1.8****. Koincidencí fosforu, vápníku a kyslíku lze kvalitativně identifikovat dané zrno jako Ca-fosfát. Koincidencí železa, niklu a síry lze identifikovat (Fe, Ni)-Sulfid (pentlandit), zatímco překryv pouze železa a síry souvisí s Fe-Sulfidem (pyrhotit). Mimo intenzivních host-spotů souvisejících se sulfidy je viditelný též slabší signál železa koincidující s hořčíkem, křemíkem a částí kyslíku. Tento materiál poté představuje železo-hořečnaté fylosilikáty.*



Obrázek 4.1.10: *STXM-XANES a TEM-EDS (200 kV) tenké vrsty Ivuna mikrotom.* ***Panel A****: TEM-BF snímek organické částice a sousedícího fylosilikátu.* ***Panel B****: STEM-HAADF snímek.* ***Panel C****: STEM-EDS mapy C Kα, o Kα a Fe Kα.* ***Panel D****: STXM mapa C (K-hrana, 292-280 eV). Červeně je znázorněna oblast extrakce C-XANES spektra organické částice, modře Difúzní OM.* ***Panel E****: C-XANES spektra organické částice a Difúzní OM. Jasně lze pozorovat, že organická částice je bohatší na aromatický a karbonylový signál, zatímco Difúzní OM je chudší na aromatický signál a bohatší na alifatický a karboxylový signál. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*



Obrázek 4.1.11: *Porovnání C-XANES spekter organických částic (**Panel A**) a difúzní OM (**Panel B**) ve FIB lamelách Radegast (A0083) a Ivuna microtom (CI) – získaných v rámci této práce – a uhlíkatých chondritech různých petrologických typů: Orgueil (CI) [284], Murchinson (CM2) [284], QUE 9177 (CR3/2) [285] a GRO 95577 (CR1)citeChangela2018. **Panel A**: Organické částice v Radegastu vykazují „3-peak“ charakteristiku nejblíže podobnou GRO 95577. Jejich aromaticko/karbonalový poměr vyšší než v případě QUE 91177 a Murchinson. **Panel B**: Difúzní OM Radegastu se celkovým tvarem nejvíce podobá Ivuna mikrotomu a GRO95577. Poměr karboxylových/aromatických peaků je vyšší u CC typu 1 a Radegasta než u CC typu. Převzato a upraveno z autorovy publikace [33].*

Souhrn

In situ studium vzorku Ryugu s označením grain A0083 (Radegast) potvrdilo, že tento materiál je velmi podobný vysoce vodou alterovanému materiálu CI chondritů. Vzorek je dominantně tvořen silikátovou matricí, která se skládá převážně z fylosilikátových minerálů typu 1:1 (serpentin) a 2:1 (saponit). V této matrici jsou rovnoměrně rozložena zrna Fe-sulfidů, Fe-oxidů, uhličitanů a fosforečnanů. Významnou složkou materiálu je také organická hmota, která se vyskytuje ve formě jasně ohraničených organických částic s pravidelnými až nepravidelnými tvary, stejně jako ve formě difúzní organické hmoty, která je rozptýlena ve fylosilikátové matrici.

Provedená FIB-SEM tomografie vzorku poskytla vhled do 3D struktury CI materiálu včetně mapování výskytu organické hmoty. Poprvé byla zachycena 3D struktura organické částice, která dokonale zapouzdřuje fylosilikátovou matrici. Původ tohoto jevu pak může mít různá vysvětlení: organická hmota (a) polymerizovala kolem původní mineralogie, která se následně transformovala na fylosilikát; nebo (b) nejdříve alterací primárních minerálů vznikl fylosilikát, kolem kterého následně precipitovala hydrofobní organická hmota a částečně jej uzavřela. SEM-EDS anlýza ukazuje, že fylosilikát uvnitř a vně organických částic má stejné složení.

Mikroanalytické studium pomocí C-XANES potvrdilo, že organické částice vykazují aromaticko-karbonyl-karboxylový charakter. Difúzní OM je naopak chudší na výskyt aromatických a bohatší na výskyt alifatických a karboxylových skupin v porovnání s organickými částicemi. Tato povaha může souviset s prostorovým chování těchto dvou druhů organické hmoty. Organické částice bohaté na výskyt aromatických sloučenin budou vykazovat spíše hydrofobní charakter, díky čemuž mohly vzniknout precipitací z okolního na vodu bohatého fluidního prostředí. Naopak významný obsah karboxylových skupin v difúzní OM může určovat spíše její hydrofilní charakter a vysvětlit tak její všudy přítomnost v objemu vzorku. Zároveň je ukázáno, že stupeň oxidace organického materiálu koreluje se stupněm alterace primární mineralogie tělesa. Mírné rozdíly v absorpci karboxylového signálu v difúzní OM Radegastu a CI chondritů Ivuna a Orgueil mohou poukazovat na možná zkreslení studia CI chondritů způsobené pozemským zvětráváním.

Výsledky této studie ukazují na výhody in situ tomografického studia planetárních materiálů. Námi získaný 3D kontext společně s budoucími tomografickými studiemi může poskytnou hlubší vhled do vzniku a evoluce organického materiálu, který mohl být v raných fázích vývoje Sluneční soustavy transportován na povrch terestrických planet.

4.1.2 Srovnávací studium organické hmoty pomocí C-EELS a C-XANES

In situ studium organické hmoty v primitivních planetárních materiálech bylo v průběhu posledních dvou dekád tradičně prováděn (např. [284], [285]) kombinací STXM-XANES a (S)TEM-EDS. Tento postup obecně zahrnoval: (**a**) přípravu tenkých sekcí pomocí FIB-SEM nebo ultramikrotomie, (**b**) základní zobrazování pomocí STXM a identifikaci funkčních skupin organické hmoty pomocí C-XANES, a na konec (**c**) určení morfologie organických částic a okolních minerálů pomocí (S)TEM, včetně prvkové analýzy EDS.

Jak bylo zmíněno v **Podsekci 1.4.2**–*Synchrotron-based STXM-XANES a (S)TEM-EDS*, technika STXM-XANES vyžaduje použití synchrotronního RTG záření. Jednou z mála nevýhod této techniky je časová a finanční náročnost experimentů prováděných na synchrotronech. Experimentální kampaně na synchrotronech vyžadují pečlivou přípravu zajišťující co nejvyšší efektivitu měření s minimálním prostorem pro improvizaci. Vzhledem k těmto omezením vyvstává otázka, zda existuje dostupnější metoda pro in situ studium planetárních materiálů?

Možnou alternativou k STXM-XANES se jeví technika (S)TEM-EELS [409]–[411]. Moderní transmisní elektronové mikroskopy s korekcí sférické aberace dnes dosahují až atomárního rozlišení [290], [291], což představuje výrazné zlepšení oproti soft STXM, které využívá měkké rentgenové záření (do cca 2,4 keV) a dosahuje rozlišení v rozmezí 10-30 nm, výjimečně i pod 10 nm [289]. Této skutečnosti se v podstatě využívá při již zmíněném (viz první odstavec) tradičním in situ studiu, kdy se (S)TEM používá k vysoce rozlišenému snímkování organických částic předem identifikovaných STXM-XANES.

XANES i EELS jsou techniky spektroskopie vnitřních elektronů (*core-electron spectroscopy*) schopné poskytnout informace o chemickém (koordinačním) okolí či oxidačním stavu studovaného prvku. Principy získání a vzhled XANES a EELS spekter jsou odlišné: zatímco XANES měří absorpci rentgenového záření při energii, která se skenuje v okolí absorpční hrany přechodu příslušného vnitřního elektronu, EELS zaznamenává energetické ztráty primárních TEM elektronů, které neelasticky procházejí skrz vzorek. Zatímco XANES tak představuje „klasické“ absorpční spektrum RTG záření, v EELS spektrech lze pozorovat rovněž tzv. *zero-lost peak* (energie elasticky prošlých elektronů) a oblast energetické ztráty odpovídající excitaci plazmonu (∼2–50 eV). Nicméně, jemná struktura v okolí absorpční hrany přechodu vnitřních elektronů (většinou K- a L-hrany) daného prvku by měla v obou případech nést totožné informace.

V rámci studia planetárních materiálů se aplikovatelnost techniky EELS potvrdila například při určení oxidačních stavů 3d přechodných kovů (např. [246], [412], [413]). V těchto případech je přínos TEM EELS nesporný, jelikož tyto materiály jsou vůči TEM elektronům „odolné“, a zároveň tato technika posky-

tuje řádově lepší rozlišení a příznivější dostupnost, než STXM-XANES prováděné na sychrotronu. Nevýhodou je však například požadavek na sílu lamely, kdy pro TEM-EELS je obecně požadovaná tloušťka <100 nm (ideální je ∼80 nm), zatímco STXM XANES může pracovat i s lamelami o tloušťce 100-150 nm. To může být problém například při přípravě *soft* fylosilikátových vzorků, jako jsou například CI materiály, kdy při jejich přípravě může ve finální fázi tenčení lamely docházet k jejímu „ohybu“ (*bending*) až prasknutí. V těchto případech může být rozdíl mezi tloušťkou <100 nm a >100 nm znatelný.

Další nevýhodou je skutečnost, že EELS ještě není v současné době citlivé na detekci elektronových ztrát ve výších oblastech. Z těchto důvodů je většina těžších prvků při EELS detekovatelná pouze ve formě přechodů L-hran, které se, v případě daného prvku, zákonitě vyskytují na nižších energiích než příslušné K-hrany. Příklad lze uvést v naší současně paralelně probíhající studii zaměřené na povahu síry distribuované ve fylosilikátové matrici meteoritu Winchcombe (CM2) [414]. TEM-EDS analýza prokázala ve fylosilikátové matrici výskyt síry v řádu jednotek procent, zatímco výsledky z TEM-EELS byly vůči vyskytující se síře „slepé“. Důvodem je pravděpodobně kombinace nízké koncentrace síry ve vzorku a skutečnosti, že EELS bylo měřeno v oblasti L-hrany síry (175 eV), která je slabší než příslušná K-hrana (2400 eV), jež však pomocí EELS být měřena nemůže. V tomto případě bylo nutné provést měření pomocí XANES, které je schopnou pracovat i s K-hranou síry. Navíc, mimo již zmíněné STXM-XANES pracující v transmisním módu, může být využit i mód fluorescenční [287] XANES, který dokáže pracovat s *bulk* vzorky a nevyžaduje tak náročnou a mnohdy zdlouhavou přípravu tenkých lamel.

Zaměříme-li se na identifikaci uhlíku a funkčních skupin v organické hmotě, energie K hrany uhlíku (284 eV) identifikována jak pomocí XANES, tak pomocí EELS. Zatímco C XANES se získávají ([33], [284], [285]) skenováním vzorku RTG svazkem s energií v oblasti K-hrany uhlíku (sken typicky v rozmezí 280-320 eV) tak C-EELS se získává (např. [254], [255], [415]) skenováním vzorku svazkem TEM elektronů o energii 60 až 200 kV a následnou detekcí jejich energetické ztráty v oblasti K-hrany uhlíku. C-EELS tak například nalezlo uplatnění ve vysoce rozlišené charakterizaci „stabilnějších“ uhlíkatých materiálů, jako jsou například grafit [416], uhlíkaté nanotrubky a nanovlákna [417], karbidy [418] či struktury podobné diamantu [419]. Již na první pohled je ale zřejmé, že elektrony používané v TEM EELS mají větší potenciál k poškození „citlivějšího“ organického materiálu než měkké rentgenové fotony používané v XANES. Rightor a kolektiv (1996) [292] ukázali, že radiační poškození způsobené elektrony při TEM EELS je obvykle 100 až 1000krát větší než u XANES. Následné studie se zaměřily na srovnávací výzkum charakterizace organických materiálů pomocí XANES a TEM-EELS a dospěly rovněž k závěru [420]–[422], že XANES způsobuje výrazně menší poškození materiálu ve srovnání s TEM-EELS.

Několik studií již využilo TEM-EELS k charakterizaci organické hmoty

v různých vzorcích meteoritů [254], [255], [415]. Aby se minimalizovalo případné poškození organické hmoty TEM elektrony, bylo autory používáno jak nižší urychlující napětí primárních elektronů, tak chlazení vzorku v průběhu měření na teplotu kapalného dusíku (cryo-TEM). Přestože autoři v těchto studiích identifikovali (většinou slabé) náznaky signálů běžně detekovaných technikou XANES, podoba EELS spekter zůstává značně odlišná od odpovídajících XANES spekter, a to navzdory výše uvedeným opatřením. Navíc, v případě organické hmoty, bylo TEM-EELS vždy používáno jako doplněk k STXM-XANES, jehož výsledky poskytovaly hlavní informace o charakteristice organické hmoty a nikdy tak nestálo jako samostatný nástroj charakterizace.

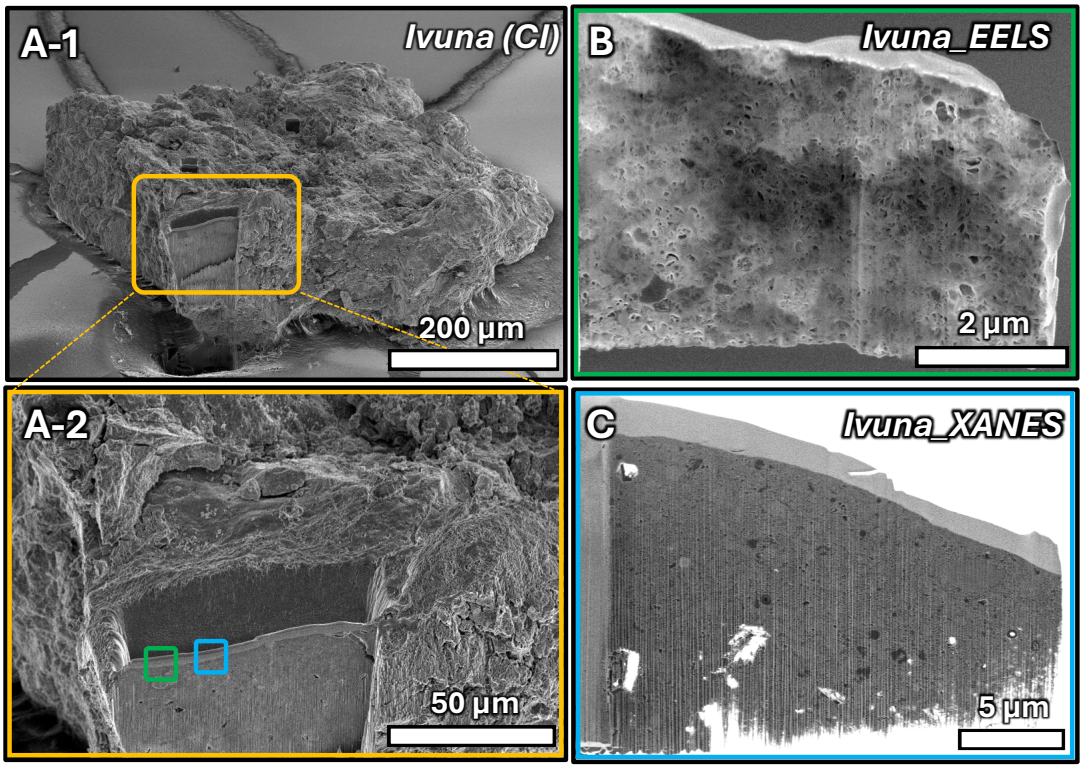
V návaznosti na studium organické hmoty ve vzorku Ryugu (**Sekce 4.1.1**) bylo provedeno komparativní studium organické hmoty ve vzorcích Ryugu a meteoritu Ivuna (CI) pomocí technik C-XANES a C-EELS.

V této kapitole budou uvedeny výsledky probíhající studie [379]–[381] zaměřené na srovnávací *in situ* studium organické hmoty ve vzorcích asteroidu Ryugu a meteoritu Ivuna (CI) provedených pomocí STXM-XANES a STEM-EELS v oblasti K-hrany uhlíku. Výsledky ukazují, že jak organické částice, tak difúzní organická hmota jsou po vystavení TEM elektronům nenávratně poškozeny. Zároveň je zmíněn i možný negativní efekt nízkoenergetických 2kV elektronů (kterým je vzorek vystaven v průběhu FIB-SEM přípravy lamel) na difúzní organickou hmotu. Tyto výsledky mohou rovněž přispět k objasnění doposud diskutovaného původu uhličitanového signálu vyskytujícího se v oblasti (290,4 – 290,7 eV).

Použité vzorky

V rámci této studie bylo provedeno TEM-EELS a STXM-XANES studium organické hmoty na lamelách meteoritu Ivuna (CI) a asteroidu Ryugu. Na ***Obrázku 4.1.12*** jsou uvedeny snímky lamel meteoritu Ivuna připravených pomocí techniky FIB-SEM a určených pro TEM-EELS analýzu (***Panel B***, připraveno pracovníky CEITEC MUNI) a pro STXM-XANES analýzu (***Panel C***, připraveno pracovníky TESCAN). Výsledky STXM-XANES analýzy Ryugu jsou převzaty z přechozí studie [33] (**Sekce 4.1.1**), stejně tak jako STXM-XANES tenké vrstvy meteoritu Ivuna připravené ultramikrotomií. Pro TEM-EELS analýzu Ryugu byla, v rámci probíhající spolupráce, poskytnuta lamela již dříve připravená výzkumníky z Univerzity v Leicesteru. Veškerá extrakce a procesování dat však bylo provedeno autorem předkládané disertační práce.

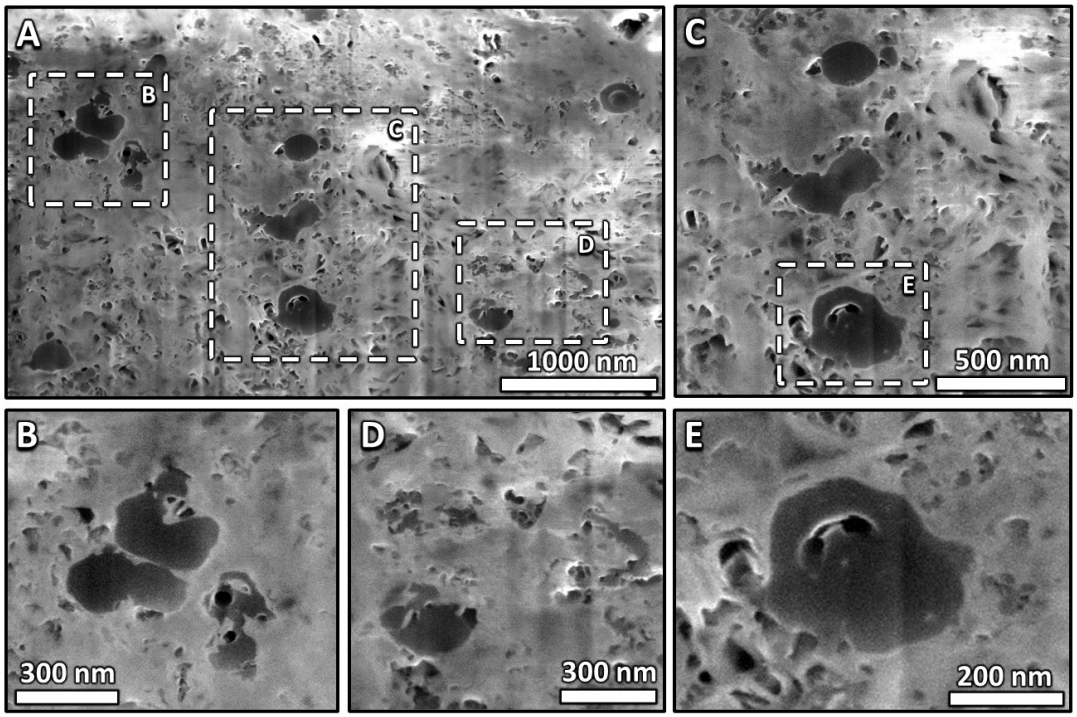
Vzhledem k již zmíněné omezené dostupnosti experimentálního času na synchrotronu nebylo možné podrobit jednu a téže lamelu sekvenci měření: (a) STXM-XANES → (b) TEM-EELS → (c) STXM-XANES. Tedy postupu zahrnujícím (a) STXM-XANES studium elektrony netknutého vzorku, (b) TEM-EDS-EELS charakterizace stejného místa, následované (c) STXM-XANES studiem opět stejného místa, ale po vystavení TEM elektrony.



Obrázek 4.1.12: *Lamely meteoritu Ivuna (CI) připravené technikou FIB-SEM.* ***Panel A****: Zrno Ivuna (CI) vybrané pro extrakci lamel.* ***Panel B****: Lamela zamýšlená pro (S)TEM-EELS.* ***Panel*** *C: Lamela zamýšlená pro STXM-XANES. Všechny snímky byly pořízeny v modu sekundárních elektronů a urychlujícího napětí 5 kV (****Panel A****) a 2 kV (****Panel B*** *a* ***C****).*

Z organizačních důvodů tak byly připraveny dvě lamely extrahované v těsné blízkosti v původním zrnu (***Obrázek 4.1.12***, ***Panel A***). Specifikace jednotlivých lamel poté určovala jejich zacházení. Lamela určená pro prvotní STXM-XANES studium (***Panel C***, dále jen *Ivuna_XANES*) byla po své přípravě vystavena pouze 2kV SEM snímku s rychlou akvizicí, což minimalizovalo expozici tohoto vzorku elektronům. Naopak druhá lamela (***Panel B***, dále jen *Ivuna_EELS*) byla v prvotní fázi určena pro TEM-EDS-EELS studium a teprve následně pro STXM-XANES studiu. Z těchto důvodů mohla být *Ivuna_EELS* lamela již v průběhu finální fáze tenčení (FIB-SEM) podrobena vysoce rozlišenému SEM snímkování (***Obrázek 4.1.13***).

Při zmíněném snímkovacím procesu bylo využito kombinace nízkého urychlujícího napětí (2 kV) a použití TLD (*Through-the-Lense Detector*) detektoru. Výhoda detekce sekundárních elektronů (SE) pomocí TLD (umístěném uvnitř objektivu) oproti klasickému ETD (*Everhart-Thornley Detecor*) spočívá v menší pracovní vzdálenosti (*working distance*) a vyššímu rozlišení za použití nižších urychlujících napětí [423], [424]. Takovéto snímky pak zachycují povrchový detail materiálu ve vysokém rozlišení.



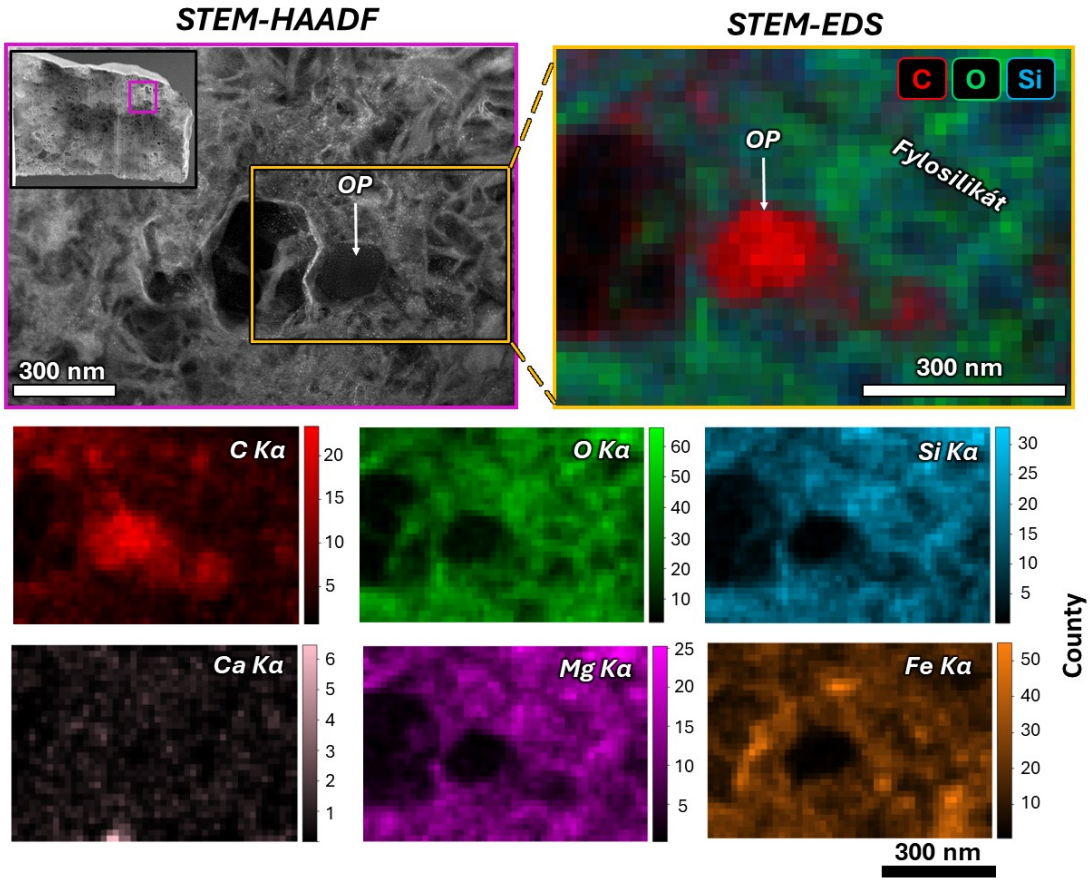
Obrázek 4.1.13: *Organické částice pozorované v průběhu finálního tenčení EELS lamely.* ***Panel A****: Vybraná oblast lamely.* ***Panely B****,* ***C****,* ***D*** *a* ***E*** *zobrazují detaily přítomných částic. Snímky byly pořízeny za urychlujícího napětí 2 kV v modu sekundárních elektronů (SE) pomocí detektoru TLD. Takováto zvětšení jsou srovnatelná se základním TEM snímkováním.*

Vysoce rozlišené snímky organických částic získané SEM jsou uvedeny na ***Obrázku 4.1.13***. Uvedené snímky ukazují výskyt sub-mikronových částic rozmanitých tvarů. Snímkování organických částic o takovémto zvětšení je srovna-

telné s jejich základním snímkování pomocí TEM. Pro porovnání viz ***Obrázky 4.1.14***, ***4.1.15*** a ***4.1.16*** nebo publikace jiných autorů [33], [255], [284], [285]. Vysoká topografická citlivost elektronů o nízkém napětí sice přispívá ke snížení detailu okolních minerálů, stejně tak jako SE nedokážou rozlišit minerály o rozdílném prvkovém složení (v porovnání s SEM-BSE a TEM-HAADF citlivými na protonové číslo prvku), nicméně, pro monitorování výskytu a tvaru organických částic se toto zobrazení dostatečné. Tohoto poznatku lze v budoucnosti využít například při detailním snímkování organických částic ve velkých FIB-sekcích či přímo ve FIB SEM tomografii.

STEM-EDS-EELS

Lamely *Ivuna_EELS* a *Ryugu_EELS* byly podrobeny STEM-EDS-EELS studiu na pracovišti ePSIC (*electron Physical Science Imaging Centre*, Spojené Království). Kombinace HAADF snímkování s prvkovými EDS mapami ukázaly přítomnost několik sub-mikronových uhlíkatých částic obklopených okolním, většinou fylosilikátovým, materiálem (viz viz ***Obrázky 4.1.14***, ***4.1.15*** a ***4.1.16***).



Obrázek 4.1.14: *Identifikace organické částice v lamele Ivuna EELS. Snížený signál kyslíku, hořčíku, vápníku a železa v oblasti hot-spotu uhlíku vylučuje přítomnost uhličitanu. Jednotlivé prvkové mapy jsou pro lepší prezentaci upraveny gaussovským filtrem.*

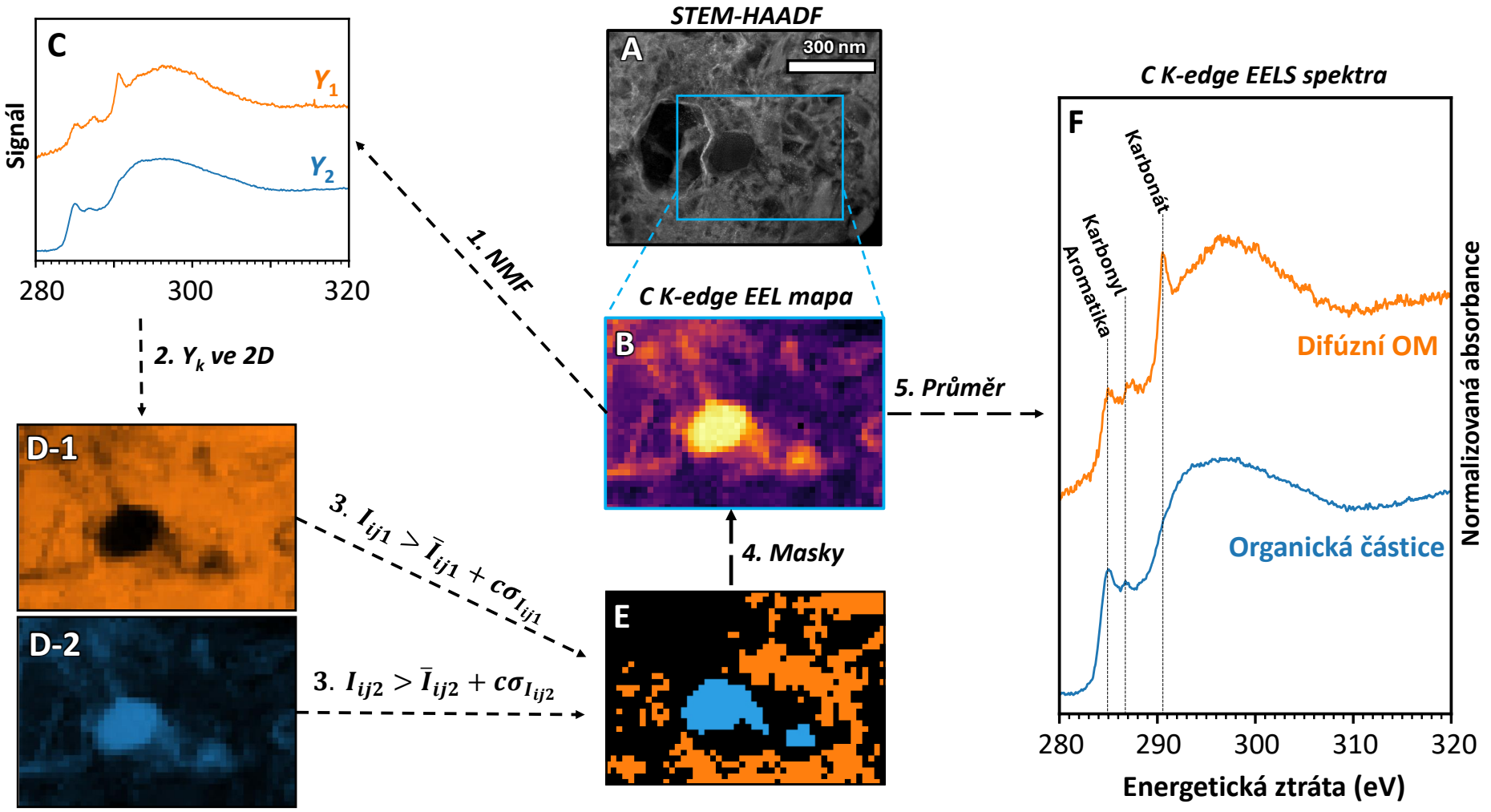
Na **Obrázku 4.1.14** je zobrazena vybraná organická částice identifikovaná v lamele *Ivuna_EELS*. Z jednotlivých prvkových EDS map lze vidět, že hot-spot přítomný v mapě uhlíku (červená) není v signifikantním překryvu s kyslíkem, hořčíkem, vápníkem ani železem. Tato skutečnost vylučuje, že by daná částice byla uhličitan. Naopak lze vidět, že distribuce hořčíku, železa a kyslíku je ve shodě s křemíkem – okolní fylosilikát. Depletice křemíku v oblasti hot-spotu uhlíku rovněž vylučuje přítomnost SiC. Přítomnost vápníku je v tomto případě na hraně detekovatelnosti.

Přítomnost uhlíku lze rovněž mapovat pomocí prostorového rozložení ztráty energie primárního svazku elektronů v oblasti K-hrany uhlíku (C-EELS). Vybrané EELS mapy K-hrany uhlíku jsou pro ilustraci uvedeny na ***Obrázcích 4.1.15*** a ***4.1.5***. Jemná struktura daného EELS spektra poté, analogicky ke XANES, odráží povahu přítomného uhlíkatého materiálu. Reprezentativní EELS spektra jednotlivých prostorových struktur (částice a její okolí) lze standardně získat zprůměrováním manuálně zvolených pixelů (každému pixelu odpovídá EELS spektrum). Jiným způsobem je využití algoritmů sestavených pro multidimenzionální zpracování signálu, jako jsou například PCA (*Principal Component Analysis*) nebo NMF (*Non-negative matrix Factorization*). Oba zmíněné algoritmy jsou součástí knihovny *Hyperspy* [425], [426] programovacího jazyka *Python*.

Schematické znázornění zpracování EELS signálu je znázorněno na ***Obrázku 4.1.15***. Získané mikroskopické snímky jsou zobrazením prostorově rozlišených EELS spekter (***Panel B***), tedy datovým polem typu $[\vec{E};\vec{I};\vec{r}]$, kde E je osa ztráty energie (eV), I osa intenzity signálu (Arb. U.) a r prostorová souřadnice. Pro další zpracování a klasifikaci je vybráno k spekter, která tvoří statisticky významnou součást celé datové sady. Tento výběr je realizován pomocí algoritmu NMF (**1**), který celé pole $[\vec{E};\vec{I};\vec{r}]$ rozloží do několika význačných „směrů“, tedy polí typu $Y_k = [\vec{E}_{ik};\vec{I}_{ik}]$ (***Panel C***) (je důležité poznamenat, že ačkoli tyto objekty vypadají jako reálná spektra, tak ve skutečnosti nemají žádný fyzikální význam a nesmí tak být stejným způsobem interpretována). V ideálním případě je pak reálné spektrum v každém bodě $\vec{r}_j$ lineární kombinací získaných význačných „směrů“ Y_k. Prostorové rozlišení Y_k ukazuje ***Panel D***.

Tato rozdělení nakonec slouží k získání masky (***Panel E***) obsahující pixely, které budou společně aplikovány při průměrování reálných dat (***Panel B***). Pro získání masky je do zobrazení Y_k zařazena logická funkce (**3**). Pokud $I_{ijk} > \bar{I}_{ijk} + c\sigma(I_{ijk})$, bude EELS spektrum v daném bodě $\vec{r}_j$ průměrováno, v opačném případě ne. Průměr $\bar{x} \cdot y$ respektive výběrová směrodatná odchylka σ jsou stanoveny přes celý prostor pixelů a koeficient c je optimalizován pro každý vzorek zvlášť (vyžaduje lidský faktor).

Nanesením takto získaných masek (**4**) na reálná data (***Panel B***) jsou určeny pixely, které budou společně průměrovány (**5**). Výsledkem jsou poté reálná EELS spektra (***Panel F***).



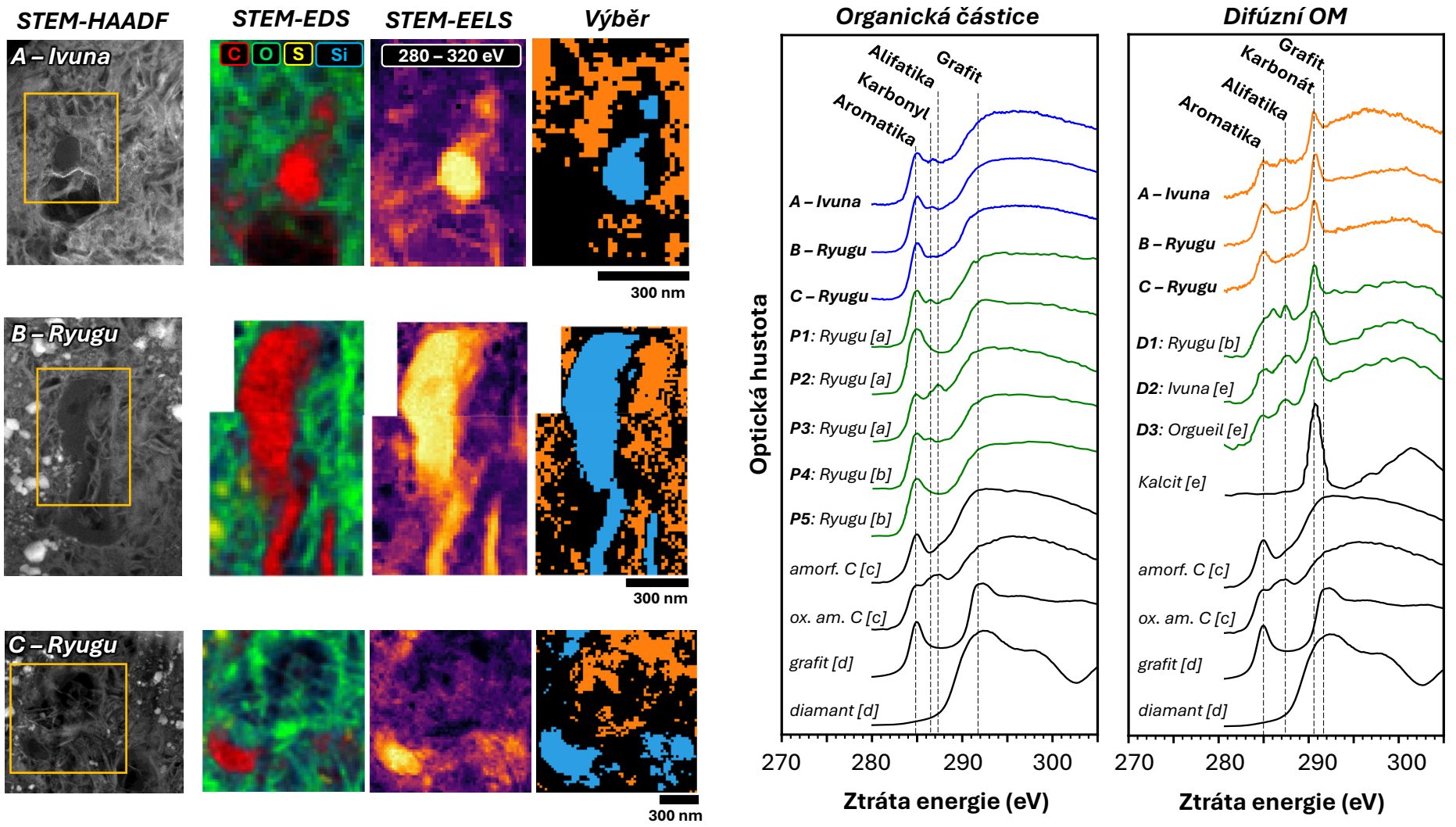
Obrázek 4.1.15: *Identifikace organické částice v lamele Ivuna EELS. Snížený signál kyslíku, hořčíku, vápníku a železa v oblasti hot-spotu uhlíku vylučuje přítomnost uhličitanu. Jednotlivé prvkové mapy jsou pro lepší prezentaci upraveny gaussovským filtrem.*

V námi prezentovaném případě byl primární EELS signál (***Panel B***) rozložen do dvou význačných směrů Y_1 a Y_2 (***Panel C***), přičemž tyto směry v celém 2D poli odpovídaly struktuře organické částice (***Panel D-2***) a okolního fylosilikátu (***Panel D-1***). Z určených masek (***Panel E***) aplikovaných na původní signál (***Panel B***) byla průměrována dvě reálná EELS spektra (***Panel F***), jejichž tvar odpovídá organické částici a difúzní OM (viz **Podsekce 4.1.2**–*STEM-EELS organických částic a difúzní OM*). Skutečnost, že získané masky nezahrnovaly oblast v levém horním rohu 2D signálu je dána zdejším významnějším překryvem Y_1 a Y_2 komponentů. Reálná spektra průměrovaná v této oblasti by tak zákonitě byla lineární kombinací obou již získaných spekter (***Panel F***). Jinými slovy, v levém horním rohu se zřejmě vyskytuje směs materiál organické částice a materiál difúzní OM. Nižší rozlišení TEM-EELS analýzy či případná extrakce daleko méně rozlišených STXM-XANES by tyto malé prostorové charakteristiky neodhalila a mohla by tak vést k chybné interpretaci přítomného materiálu.

Stejným způsob zpracování signálu je možné aplikovat rovněž na 2D pole EDS spekter. V tomto případě by rozklad jednotlivých EDS spekter vedl k snadnější identifikaci přítomných minerálů heterogenně distribuovaných ve studovaném snímku. Vzhledem k rozsahu práce a jejímu zaměření na organickou hmotu není zpracování EDS spekter v disertaci zahrnuto.

STEM-EELS organických částic a difúzní OM

Postup vyhodnocení STEM-EELS signálu, popsaný v předchozí **Podsekci 4.1.2**–*STEM-EDS-EELS*, byl aplikován i na další EELS data získaná z lamel *Ivuna_EELS* a *Ryugu_EELS*. Výsledná extrahovaná spektra pro tři vybrané snímky jsou uvedena na Obrázku 4.1.16. HAADF a EDS snímky ukazují přítomnost organických částic (červená) obklopené silikátovou matricí (modrozelená) a případně zrny sulfidů. Detailní rozložení uhlíkatého materiálu je patrné z map ztráty energie primárních elektronů v oblasti K hrany uhlíku (280–320 eV). Poslední mapy (výběr) určují masky použité pro průměrování vybraných pixelů. Výsledná EEL spektra organických částic (modrá) a difúzní organické hmoty (oranžová) jsou uvedena samostatně. Ke každému spektru jsou navíc přiřazena digitalizovaná spektra organických částic a difúzní organické hmoty, získaná jinými výzkumníky (zelená), a také spektra uhlíkatých sloučenin (amorfní uhlík, grafit, diamant a kalcit), jejichž EELS spektra jsou organické hmotě podobná.

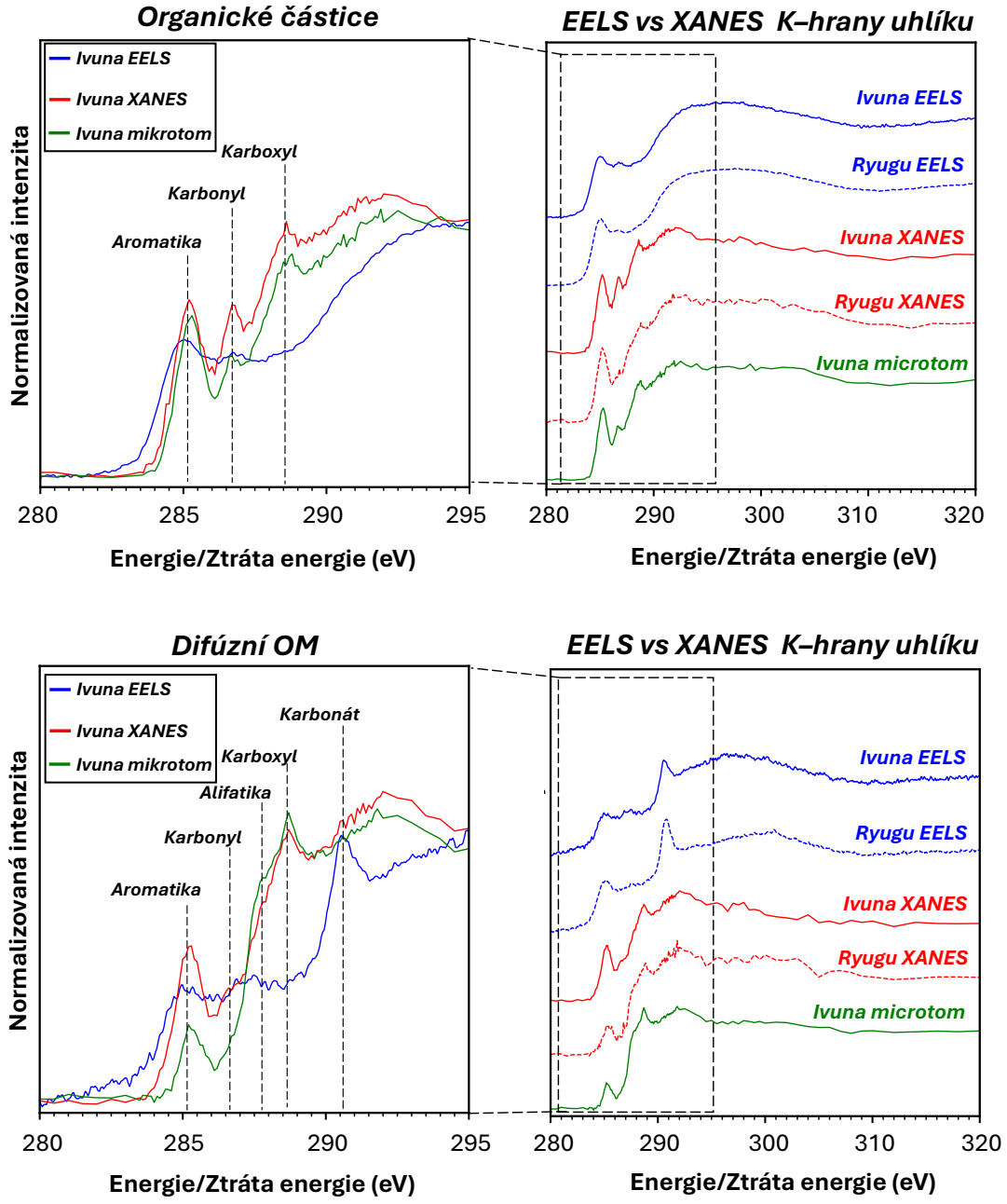


Obrázek 4.1.16: *C-EELS spektra organických částic a difúzní OM.* ***Vlevo*** *jsou postupně uvedeny HAADF snímky, EDS mapy a C K-edge EEL mapy třech vybraných regionů organickými částicemi a okolním fylosilikátovou matricí. Jako poslední jsou zobrazeny masky získané výše zmíněným postupem, které slouží pro výběr společně průměrovaných pixelů.* ***Vpravo*** *jsou extrahované C-EELS spektra organických částic (modrá) a difúzní OM (oranžová) a jejich porovnání s C-EELS spektry analogických materiálů získaných jinými výzkumníky (zelená) a C-EELS spektry vybraných uhlíkatých standardů (černá). Příslušní reference jsou následující: [a] je [255], [b] je [254], [c] je [423], [d] je [427] a [e] je [428].*

Porovnání C-EELS a C-XANES spekter organických částic respektive difúzní OM v meteoritu Ivuna a vzorku Ryugu je uvedeno na ***Obrázku 4.1.17***. Je zřejmé, že v obou případech se C-EELS spektra od C-XANES spekter značně odlišují. Zatímco C-XANES vykazují absorpční signály shodné s literaturou [254], [284], [285]: aromatické/olefinické (285,2 eV), karbonylové/ketonové (286,6 eV), alifatické (287,8 eV), karboxylové (288,8 eV) a karbonátové (290,4 eV), tak C EEL spektra vypadají jinak. V případě organických částic pozorujeme tvar C-EELS spektra podobná amorfnímu uhlíku (Obrázek 4.1.16) se slabým výskytem či úplnou absencí karbonylové absorpce. Naopak difúzní OM, pro jejíž C-XANES je typický výskyt alifatické a karboxylové absorpce, vykazuje v C-EEL dominantní absorpci karbonátu (290,4 eV) a pozůstatky aromatické a alifatické absorpce. Tato skutečnost naznačuje, že obě formy organické hmoty musí být významně alterovány svazkem TEM elektronů.

Lamela *Ivuna_EELS* (již exponovaná TEM elektronům) byla rovněž podrobena STXM-XANES analýze. Výsledná spektra a jejich porovnání se spektry z lamely *Ivuna_XANES* (exponované pouze 2kV SEM elektronům) jsou uvedena na ***Obrázku B7***. Z obrázku vyplývá, že C-XANES spektra organické částice i difúzní OM ve vzorku dříve exponovaném TEM elektrony vykazují podobné charakteristiky jako příslušné C-EELS spektra na ***Obrázcích 4.1.16*** a ***4.1.17***. Z toho plyne, že podoba C-EELS spekter je skutečně odrazem aktuální charakteristiky studovaného materiálu a není tak způsobena pouze rozdílem procesů, jakými jsou EELS a XANES spektra získávány (viz úvod **Sekce 4.1.2**). K alteraci organického materiálu tak musí docházet v průběhu TEM procesu.

Například Stroud a kol. (2023) [255] při TEM-EELS analýze několika vzorků Ryugu identifikovali za napětí 200 kV a kryogenní teploty tři různé druhy C-EELS spekter organických částic (***Obrázek 4.1.16***, spektra ***P1-P3*** Ryugu). Spektrum ***P1*** je odpovídá „amorfnímu uhlíku“ se slabou karbonylovou vibrací, zatímco ***P2*** odpovídá totožnému tvaru bohatšímu na aromatický signál s absencí karbonylu a v obou případech tak připomínají naše spektra. Stejně tak je tomu v případě spekter organických částic ***P4*** a ***P5*** identifikovaných Yabutou a kolektivem (2023) [254] za napětí 60 kV a normální teploty. Stroud a kolektiv (2024) [255] rovněž identifikovali částice podobající se C-EELS spektru oxidovaného amorfního uhlíku, které námi ani Yabutou a kol. (2023) [254] nalezeny nebyly. Zda jde v tomto případě o alteraci specifického druhu původní organické částice či alteraci totožných částic, avšak vystavených delší či kratší expozici TEM elektronům v průběhu aktu měření se v současnosti říci nedá. Každopádně jak naše C-EELS spektra organických částic, tak spektra Stroud a kolektivu (2024) [255] a Yabuty a kolektivu (2023) [254] vykazují velmi podobné charakteristiky, naprosto odlišné od klasických C-XANES spekter, nehledě na použité urychlující napětí a teplotu měření. Podobné charakteristiky pak vykazují i C-EELS spektra organických částic změřená Volmerem a kol. (2024) [177] v meteoritu Winchcombe (CM2; 60 kV, kryo teplota) a Renazzo [429] (CR2; 60 kV, normální teplota).



Obrázek 4.1.17: *Porovnání C-XANES a C-EEL spekter organické hmoty a difúzní OM ve vzorcích meteoritu Ivuna (CI) a asteroidu Ryugu. V levých částech je uveden detail překryvu C-EELS a C-XANES spekter meteoritu Ivuna s jednoznačným rozdílem v jejich podobě. Zároveň je zobrazeno C-XANES spektrum mikrotomového řezu meteoritu Ivuna, která reprezentuje materiál prostý jakéhokoli vystavení iontovým a elektronovým svazkům před STXM-XANES analýzou. Vpravo jsou uvedena stejná spektra společně se spektra Ryugu. Lze vidět shodu jak původního materiálu v C-XANES, tak v případě alterovaných vzorků při C-EELS. Tato podoba značí, že alterace ve vzorcích Ivuna a Ryugu probíhají stejně.*

V případě difúzní OM porovnáváme naše C-EELS spektra se spektry získanými Yabutou a kol. (2023) [254] v Ryugu (spektrum ***D1***) a Garvie a Busseckem (2007) [428] v CI chondritech Ivuna (*D2*) a Orgueil (*D3*). Ve všech případech vykazují naše i spektra ostatních dominantní karbonátovou absorpci na 290,4 eV. V případě spektra ***D1*** jde o doposud neidentifikovaný tvar vykazující charakteristickou absorpci aromatického signálu a uchovávající karbonylovou a alifatickou absorpci. Není však jisté, zda jde o alteraci doposud unikátní difúzní OM, nebo zda se proces alterace difúzní OM u Yabuty a kol. (2023) [254] řídí jiným mechanismem. V případě ***D2*** a ***D3*** již pozorujeme větší shodu s našimi spektry, avšak pík odpovídající spojené alifatické a karboxylové absorpci je v případě ***D2*** a ***D3*** významný, zatímco v našem případě je tento signál pozorovatelný pouze na hranici šumu. Autoři v tomto případě použili a urychlující napětí 100 kV a kryogenní teplotu. Zde lze diskutovat o možném pozitivním efektu použitého nižšího napětí a kryogenních podmínek na zachování charakteristik difúzní OM. Na druhou stranu, podoba spekter ***D2*** a ***D3*** je stále velmi vzdálená od klasických C-XANES spekter, ačkoli karbonátový pík je v C-XANES difúzní OM také často pozorován viz ***Obrázek 4.1.11***, ***Panel B*** či publikace jiných autorů [255], [284].

Alterace organické hmoty v průběhu STEM-EELS

Námi prezentované výsledky ukazují, že C-EELS spektra organických částic i difúzní OM se od klasických C-XANES spekter odlišují. K tomuto odlišení pak dochází i v případě dalších studií [177], [254], [255], [429], kde autoři používají nižší urychlující napětí TEM elektronů a/nebo kryogenní teploty, aby snížili pravděpodobnost poškození organického materiálu. Autoři sice použitím těchto experimentálních podmínek dochází k identifikaci karbonylových, karboxylových či alifatických signálů typických pro C-XANES, ale tyto signály jsou nalezeny vždy na hranici šumu. Mimo to, jejich C-EELS spektra jsou stále typově podobná těm naši, což naznačuje, že k alteraci organického materiálu dochází v průběhu TEM za jakýchkoli podmínek. Přesný mechanismus alterace organických částic i difúzní OM svazkem TEM elektronů není znám a ze současných dat jej nelze jednoznačně určit.

Z pozorování však lze vyvodit, že organické částice podléhají nevratné alteraci z původně *3-peak* aromaticko-karbonyl-karboxylového charakteru na spektra připomínající amorfní uhlík s pozůstatkem či úplnou absencí karbonylové absorpce, případně spektra podobná oxidovanému amorfnímu uhlíku (***Obrázek B5***). K podobným závěrů dospěli také Braun a kolektiv (2009) [430], kteří provedli srovnávací studii C-XANES a C EELS spekter uhlíkatých sazí (*carbon soot*). Zatímco jejich C-XANES spektra vykazovala (společně s aromatickým signálem) přítomnost karbonylových a karboxylových skupin, C-EELS spektra byla signálů těchto skupin prostá. Možné interpretace autorů zahrnovaly (**a**) alteraci původní organické hmoty vysokoenergetickým svazek TEM elektronů, (**b**)

nižší rozlišení EELS (∼1 eV) v porovnání s XANES (∼0,1 eV) či (**c**) případnou možnost desorpce volatilních sloučenin v důsledku vysokého vakua v TEM mikroskopu.

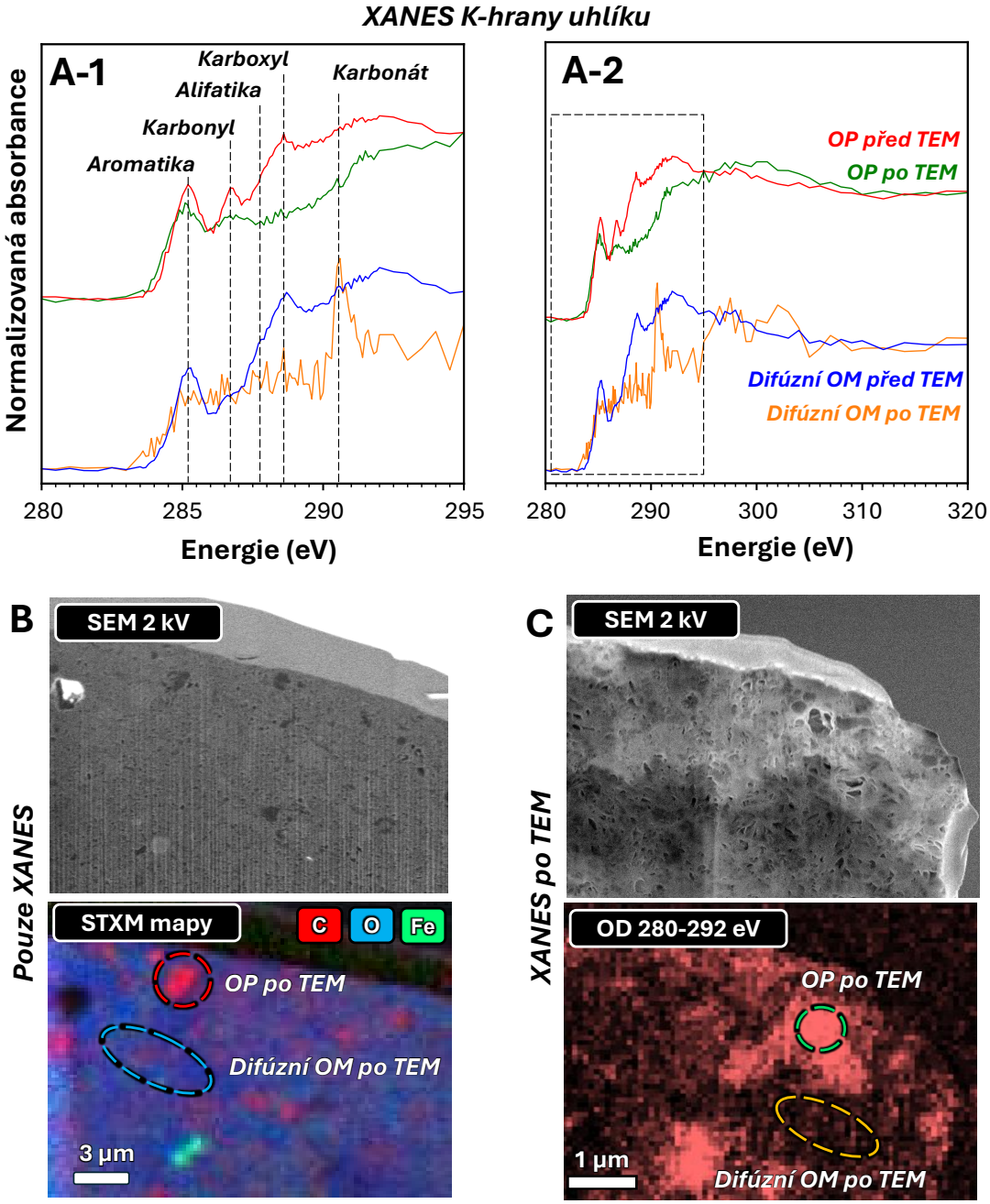
Možnost selektivní desorpce (**c**) ve vakuu však vzápětí vyvrátili skutečností, že jejich XANES spektra byla měřena za ještě vyššího vakua, než je běžně v TEM mikroskopu a tudíž by absenci karbonylu a karboxylu museli pozorovat rovněž při XANES. Stejnou skutečnost potvrzují i naše měření. Navíc, naše C-XANES provedené na lamele vystavené TEM-EELS (***Obrázek 4.1.18***, ***panel A***) ukazují shodu s C-EELS spektry (Obrázek 4.1.16). To naznačuje, že XANES je schopna tyto rozdíly zachytit a k alteraci musí zákonitě docházet v průběhu TEM. V případě nižšího rozlišení (**b**) jejich EELS (∼1 eV) lze pak poukázat na spektra Stroud a kolektivu (2023) [255] (***Obrázek 4.1.16***) měřená s rozlišením EELS ∼0,5-0,8 eV či studii Vollmera a kolektivu (2014) [415] pracující dokonce s rozlišením ∼0,3 eV (0,1 eV v XANES pro porovnání). Ve všech jejich spektrech lze sice pozorovat zmiňované signály, ale ty jsou identifikovány na hranici šumu a k cílenému zlepšení detekce tak nedochází. Navíc, tvar jejich C-EELS spekter je podobný našim spektrům, což svědčí o tom, že k alteraci organických částic a ztrátě především karboxylového signálu dochází za každých doposud provedených experimentálních podmínek.

Při expozici organických *3-peak* částic tak musí docházet k amorfizaci uhlíkatého materiálu doprovázeného ztrátou karbonylových a karboxylových skupin. Ze spekter lze zároveň vyvodit absenci ostré spektrální charakteristiky $1s-\sigma^*$ excitonu na 291,7 eV, čímž je vyloučena přítomnost grafitu [431]. Pro grafitizaci organické hmoty je typická zvýšená teplota v řádu stovek stupňů Celsia [431], [432]. Nepřítomnost grafitu tak vylučuje možnost, že by při interakci TEM svazku se vzorkem docházelo k významným termálním jevům.

C-EELS spektra na ***Obrázku 4.1.16*** ukazují, že v některých případech je však přítomen slabý karbonylový pík. Případná „dekarbonylace“ příslušných organických částic tak nemusí být vždy stoprocentní. To samé lze diskutovat i v případě ztráty karboxylu. Široký tvar $1s-\sigma^*$ excitonu (∼290–310 eV), typický pro amorfní uhlík, může případný slabý karboxylový signál překrývat, a nelze tak s jistotou tvrdit, že „dekarboxylace“ materiálu je stoprocentní. Jednoznačné určení osudu karboxylových skupin je tímto jevem komplikováno.

Pro alteraci difúzní OM je typická dominantní přítomnost karbonátové absorpce (290,4 eV) a výrazných pokles alifatického a karboxylového signálu. Důkazem, že k této alteraci dochází v průběhu TEM analýzy je opět ***Obrázek 4.1.18***. Z porovnání C-XANES spekter difúzní OM neexponované (modrá) respektive exponované (oranžová) TEM elektronům lze pozorovat jednoznačný přechod od aromaticko-alifaticko-karboxylové charakteristiky difúzní OM k charakteristice dominující karbonátovým signálem.

Možný vysvětlením této alterace může být dekarboxylace difúzní OM spojená s následným vznikem uhličitanů. V tomto případě by se však jednalo o oxidaci



Obrázek 4.1.18: *Porovnání C-XANES spekter organické částice (OP) a difúzní OM před (**Panel B**) a po **Panel C** vystavení lamely TEM elektronům. Z charakteristiky C-XANES spekter lamely vystavené TEM-EELS je patrná shoda se spektry C-EELS (**Obrázek 4.1.16** a **4.1.16**). Tato skutečnost značí, že k alteraci organických částic i difúzní OM dochází v průběhu TEM analýzy a že XANES jsou tyto změny schopny zachytit.*

organického materiálu, zatímco elektronový TEM svazku by se měly chovat jako redukční činidlo. Nicméně, všudypřítomné fylosilikátové minerály jsou bohaté na výskyt OH- skupin, které mohou probíhající procesy ovlivnit.

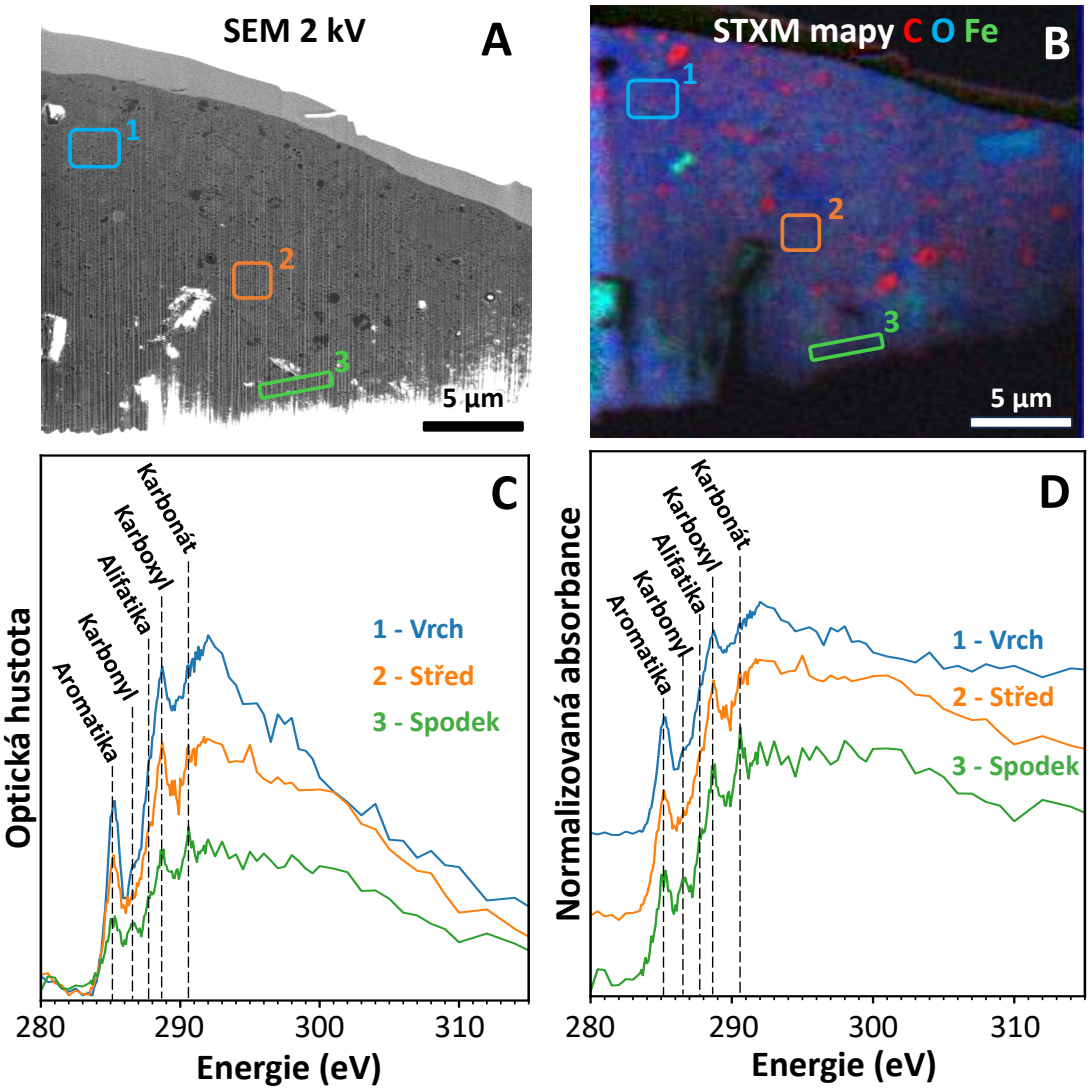
Alterace difúzní OM v průběhu FIB-SEM přípravy tenkých sekcí

Přítomnost karbonátového signálu (290,4-290,7 eV) pak není spjata pouze s C-EEL spektry alterované difúzní OM, ale v řadě případů také s C XANES spektry původní, TEM elektrony netknuté difúzní OM. Příkladem mohou být C XANES spektra difúzní OM v meteoritech Orgueil (CI), Murchison (CM2) a QUE 91177 (CR2/3) uvedená v ***Panelu B, Obrázku 4.1.11*** nebo u vzorků Ryugu prezentovaných v publikacích Yabuty a kol. (2023) [254] a Stroud a kol. (2023) [255]. Na základě přítomnosti/nepřítomnosti nanočástic uhličitanových minerálů bývá původ tohoto signálu tradičně spojován s přítomností [255], [284] buď anorganických uhličitanů nebo organických uhličitanů (esterů kyseliny uhličité).

Nicméně, identifikace karbonátového píku v C-XANES spektrech difúzní OM není vždy konzistentní. Příkladem pak mohou námi získaná spektra z obou lamel Ryugu (***Obrázek 4.1.11***, ***Panel B*** a ***Obrázek 4.1.17***) a z mikrotomového řezu meteoritu Ivuna (CI) (viz ***Obrázky 4.1.10***, ***Panel E***; ***4.1.11***), ***Panel B*** a ***Obrázek 4.1.17***, v nichž přítomnost tohoto karbonátového signálu potvrzena nebyla. Navíc, Bassim a kol. (2011) [408] objevil přítomnost karbonátového signálu v C-XANES spektrech tenkého řezu vzorku uhlí (připravené pomocí FIB-SEM), která byla po své přípravě vyfocena 5kV SEM snímkem. Vyvstává tak otázka, zda samotná příprava tenkých lamel pomocí FIB-SEM nemůže stát za alterací difúzní OM projevující se přítomností karbonátového píku v C-XANES spektrech difúzní OM.

Na ***Obrázku 4.1.19*** je uvedena FIB-lamela s označením *Ivuna_XANES*, která byla po své přípravě vyfocena SEM snímkem o energii urychlujícího napětí 2 kV (***Panel A***) a bez jakéhokoli dalšího vystavení technikám elektronové mikroskopie odeslána na STXM-XANES analýzu (***Panel B***). Již při pohledu na BSE snímek (***Panel A***) lze pozorovat, že lamela vykazuje známky klínového (*wedge*) tvaru, kdy se vršek lamely jeví silnější než její spodek. Tento jev souvisí s FIB-SEM přípravou, kde je iontový svazek při finálním tenčení lamely fokusován na Pt-čepičku pod různými úhly. Výsledný tvar pak může připomínat zmíněný klín.

Z této lamely byla extrahována tři C-XANES spektra v oblasti fylisilikátové matrice (difúzní OM). Jak z uvedených spekter optické hustoty (**Panelu C**), tak ze spekter normalizované absorbance (**Panel D**) lze pozorovat přítomnost karbonátového píku ve spodní části lamely (zelená). Spektra odpovídající vyšším oblastem daný signál neobsahují. Tuto skutečnost je možné vysvětlit buď (**a**) zvýšenou citlivostí tenčích částí lamely na alteraci difúzní OM, nebo (**b**) alterace difúzní OM probíhá po celé lamele stejně, avšak ve vrchní části lamely je vznikajících karbonátový pík ztracen v šumu.



Obrázek 4.1.19: *Lamela Ivuna XANES.* ***Panel A****: SEM (BSE) snímek lamely krátce po její přípravě. Panel B: STXM mapa uhlíku (K-hrana), kyslíku (K-hrana) a železa (L-hrana).* ***Panel C****: Spektra optické hustoty extrahovaná z různých částí lamely.* ***Panel D****: normalizovaná absorbance extrahovaných spekter. V zeleném spektru (3-spodek) extrahovaném z nejužší části lamely je viditelní přítomnost karbonátového píku na 290,4 eV.*

Vezmeme-li v úvahu, že fylosilikátová matrice má uniformí složení, tak neexistuje důvod rozdílného poškození materálu v závislosti na tloušťce (a) vzorku. Předpokládáme tak, že míra poškození a vznik karbonátu je konstantní po celé přivrácené straně lamely a přítomnost/absence karbonátového píku je poté závislá na délce optické dráhy (tloušťce lamely). Možné vysvětlení je následovné:

Optickou hustotu OD pro absorpci rentgenového záření lze vyjádřit podle vztahu:

$$\mathrm{OD} = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \mu x \tag{4.1.1}$$

kde I_0 je intenzita záření zdroje, I je intenzita záření prošlého vzorkem, μ je extinkční koeficient materiálu a x je délka optické dráhy. Vezmeme-li v úvahu, že materiál je v oblasti extrahovaných spekter homogenní, pak extinkční koeficient je konstantou a velikost optické hustoty OD je přímo úměrná délce optické dráhy x (tloušťce vzorku).

Tento předpoklad je v souladu s pozorovaným poklesem optické hustoty (***Obrázek 4.1.19***, ***Panel C***) od vrchní (nejsilnější) po spodní (nejtenčí) část lamely. Schematicky je tento jev zobrazen v ***Panelu a Obrázku 4.1.20***. Pokud je lamela vystavena proudu SEM elektronů, začne docházet k celoplošné alteraci povrchu původního materiálu a vzniku odpovídajících karbonátových sloučenin (***Obrázek 4.1.20***, ***Panel B***), ***Panel B***). V případě, že bude mít lamela klínový tvar, bude vrstva vzniklého karbonátu vůči její tloušťce významnější v nejtenčí spodní části ((***Obrázek 4.1.20***, ***Panel C***).

Při průchodu záření vzorkem rozdílné tloušťky je celková optickou dráha x(A) respektive x(B) dána součtem optických drah nepozměněného materiálu $x(A)'$ respektive $x(B)'$ a optické dráhy materiálu obsahující vzniklý karbonát $x(C)$. Nepozměněnému materiálu odpovídá extinkční koeficient $\mu(bulk)$ a materiálu se vzniklým karbonátem koeficient $\mu(C)$. Optické hustoty jednotlivých průchodů poté odpovídají:

$$\mathrm{OD}(A) = -\ln\left(\frac{I(A)}{I_0}\right) = \mu(C)x(C) + \mu_{\mathrm{bulk}}x(A)' \tag{4.1.2}$$

$$\mathrm{OD}(B) = -\ln\left(\frac{I(A)}{I_0}\right) = \mu(C)x(C) + \mu_{\mathrm{bulk}}x(B)' \tag{4.1.3}$$

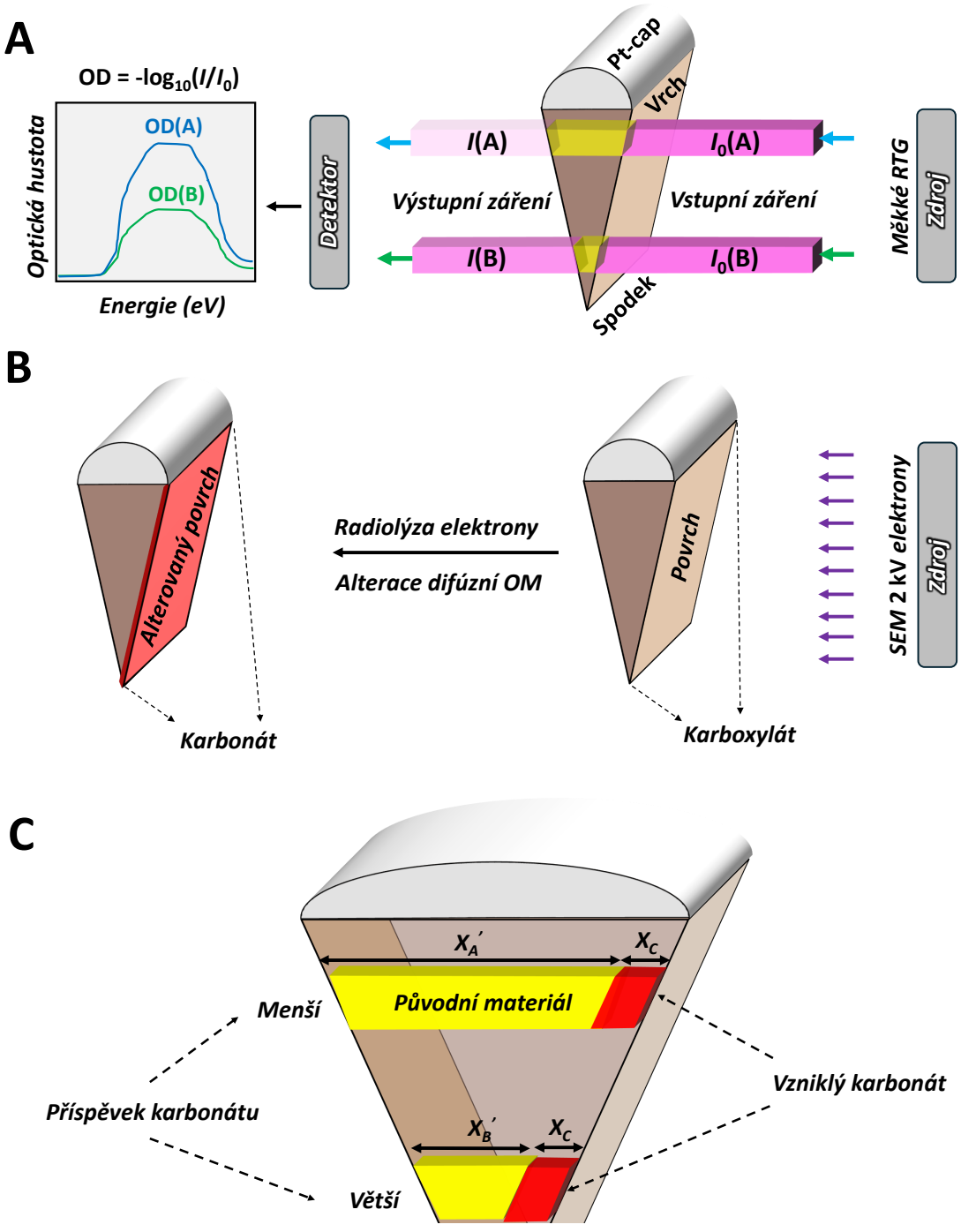
Uvážíme-li, že množství vznikajícího karbonátového materiálu je v obou případech stejné, pak bude i jeho příspěvek $\mu(C)x(C)$ k optickým hustotám $OD(A)$ i $OD(B)$ v obou případech stejný (***Obrázek 4.1.20***, ***Panel C***). Velikost jednotlivých optických hustot bude poté řízena výhradně délkou optického prostředí původního nepozměněného materiálu $x(A)'$ respektive $x(B)'$. V případě že $x(A)' > x(B)'$ (silnější vs slabší část lamely) bude $OD(A) > OD(B)$ a zároveň konstantní příspěvek karbonátového členu $\mu(C)x(C)$ bude vůči celkové optické hustotě menší v silnější části lamely a *vice versa*. Karbonátový signál tak

může být přítomen i ve spektrech silnější části lamely (***Obrázek 4.1.19***, modrá a oranžová), ale jeho intenzita se bude pohybovat na úrovni šumu.

Zpětnou kontrolou byla zjištěna přítomnost slabého karbonátového signálu i v několika C-XANES spektrech difúzní OM v lamele Radegast (Xe^+) (Changela a kolektiv (2024) [33], ***Obrázek 3*** v příloze publikace). Tato lamela byla opět ihned po své přípravě „prohlídnuta“ 2kV SEM snímkem, takže k minimální expozici elektronů došlo. Přítomný karbonátový pík je ve všech případech sice velmi slabý, ale jeho „viditelnost“ opět koreluje s velikostí optické hustoty a vzdáleností oblasti extrakce spekter od spodku lamely. Přesto jde o další důkaz negativního působení SEM elektronů (už o tak nízkém urychlujícím napětí) na povahu původní difúzní OM.

Každopádně možnost alterace difúzní OM už za podmínek 2kV SEM elektronů může do budoucna znamenat značný problém v přípravě tenkých sekcí pomocí FIB-SEM a následné interpretace C-XANES výsledků. Při závěrečném tenčení lamel (v případě, že je cílem studia organická hmota) by tak mělo být použití SEM zobrazování sníženo na naprosté minimu. Nadto je důležité mít pro každý vzorek tenkou sekci připravenou pomocí ultramikrotomi, která by měla sloužit jako „slepý vzorek“, který nebyl vystaven žádnému efektu elektronového a iontového svazku při FIB-SEM.

Naopak by neměl být karbonátový signál v C-XANES spektrech difúzní OM brán vždy jako nečistota způsobená alterací původního materiálu. Přítomnost nanočástic uhličitanových minerálů ve fylosilikátové matrici je možná a nemůže být nikdy stoprocentně vyloučena bez provedení vysoce rozlišeného TEM snímkování, EDS analýzy případně elektronové difrakce v nano-měřítku.



Obrázek 4.1.20: *Schematické znázornění vzniku a detekce karbonátového signálu v lamele klínového tvaru.* ***Panel A****: Závislost velikosti optické hustoty na délce optické dráhy v homogenním vzorku.* ***Panel B****: povrch vystaveným elektronovému svazku je alterován za vzniku vrstvy karbonátových sloučenin.* ***Panel C****: vrstva vzniklého karbonátu je stejná po celé ploše lamely. V případě tlustšího vrchu (A) lamely je optická dráha delší než na jejím tenčím spodku (B). Jelikož je příspěvek karbonátového signálu v obou případech stejný, bude v delší optické dráze přispívat k celkové optické hustotě méně, a tak se bude jeho detekovatelnost pohybovat na hranici šumu oproti kratší optické dráze vespod.*

Zhodnocení *in situ* studia OM v planetárních materiálech

Srovnávací in situ studie organické hmoty v tenkých sekcích meteoritu Ivuna (CI) a asteroidu Ryugu prokázala, že STEM-EELS analýza není vhodnou alternativou k STXM-XANES pro prvotní charakterizaci tohoto materiálu. Bylo zjištěno, že vystavení tenkých sekcí (FIB lamel) primitivních planetárních materiálů svazku TEM elektronů vede k alteraci původní organické hmoty, a to i v případech, kdy jiné studie využívají nižší urychlující napětí a/nebo kryogenní teploty k potlačení negativních efektů TEM elektronů.

Organické částice s původním *3-peak* aromaticko-karbonyl-karboxylovým charakterem se vlivem TEM elektronů přeměňují na materiál připomínající amorfní uhlík. U difúzní OM dochází ke ztrátě původně alifatických, a především dominantních karboxylových skupin, přičemž vzniká dominantní karbonátový charakter. Bylo také zjištěno, že k této alteraci difúzní OM dochází v menší míře i při expozici již 2 kV SEM. Tato skutečnost zdůrazňuje důležitost minimalizace použití SEM snímkování čerstvě připravených lamel před provedením STXM XANES analýzy. Dále je kladen důraz na to, aby byla paralelně s FIB lamelami pro každý studovaný vzorek (zrno) připravována i tenký řez pomocí ultramikrotomie, která reprezentuje materiál nezasažený iontovým a elektronovým svazkem (FIB SEM).

STEM-EELS-EDS charakterizace organické hmoty má přínos v případě vysoké rozlišovací schopnosti TEM zobrazování a EDS a C-EEL mapování. Uvážíme-li, že C-EEL spektra připomínající amorfní uhlí respektive difúzní uhličitan lze spojit s původními 3-peak organickými částicemi respektive difúzní OM bohatou na alifatické a karboxylové skupiny, může být C-EELS využita k podrobnému mapování distribuce těchto materiálů. Každopádně při zaměření studia na organický materiál by měla STXM-XANES vždy předcházet STEM EELS.

Pro *in situ* charakterizaci organické hmoty je vhodné zvážit lepší rozvoj a aplikaci AFM-IR1 [254], [306], [433]. Tato technika kombinuje infračervenou spektroskopii s mikroskopií atomárních sil, což umožňuje mapování povrchu s detailním záznamem infračervených spekter. Tato spektra poskytují podrobnější informace o funkčních skupinách přítomných v organické hmotě, než jaké lze získat z C-XANES nebo C-EELS. Jednou z hlavních výhod AFM-IR je to, že nevyžaduje přípravu tenkých sekcí a může být prováděna i na vyleštěných bulk vzorcích. Na druhou stranu, tato metoda klade vysoké nároky na kvalitu vyleštěného povrchu. Navíc je akvizice spekter v současnosti poměrně pomalá, což omezuje současnou použitelnost AFM-IR ve srovnání s STXM-XANES.

4.2 Simulace impaktního plazmatu v planetárních atmosférách

Atmosféry představují významnou část planetárních těles. Všechny planety Sluneční soustavy a některé jejich měsíce mají nějaký druh atmosféry. Ať už jde o pozemskou atmosféru podporující nám známý život, velmi hustou atmosféru horké Venuše či naopak velmi řídkou atmosféru chladného Marsu, jejich charakteristiky (například chemické složení a procesy, dynamika, termodynamika) jsou vždy odrazem komplexních procesů, které činní každý svět do jisté míry jedinečným.

Povaha planetárních atmosfér může být ovlivněna celou řadou endogenních i exogenních procesů [61], [434]. Endogenní procesy zahrnují především vulkanické odplynění (*outgassing*), atmosférické výboje (blesky) nebo chemické procesy související s dlouhodobějším kontaktem mezi atmosférou a povrchem planety či její hydrosférou. Exogenní procesy poté zahrnují fotochemii iniciovanou UV zářením mateřské hvězdy či ionizaci a erozi atmosféry způsobené vnějšími vlivy, jakými jsou hvězdný vítr nebo kosmické záření.

Chemie a klima planetárních atmosfér mohou být rovněž ovlivněny dopady těles meziplanetární hmoty (impakty) [151], [152], [338]. Na rozdíl od UV záření a stelárního větru mohou impakty figurovat nejenom jako exogenní zdroj energie pro iniciaci chemických reakcí, ale také jako exogenní zdroj hmoty, kterou je dopadající těleso tvořeno [17], [18]. Jejich účinek na změnu planetárního prostředí je okamžitý (rázový) [23], [152], [338], stejně tak jako se může projevovat v průběhu tisíců let po dopadu [27], [340].

V případě okamžitého účinku impaktu na chemické složení planetární atmosféry lze uvažovat především:

(a) transport těkavých látek obsažených v impaktoru do atmosféry (*volatile delivery*) a

(b) šokovou přeměnu sloučenin obsažených jak ve hmotě impaktoru, tak v původní atmosféře, vyvolanou impaktním plazmatem (*impact-induced reprocessing*).

Tato sekce se zaměřuje na experimentální studium bodu (**b**) a využitelnost aparatury ELISE pro tento výzkum. Následující část představuje a diskutuje výsledky experimentů zaměřených na přímý účinek impaktního plazmatu na změnu chemického složení modelových planetárních atmosfér. Hlavní pozornost je věnována molekule kyanovodíku (HCN), která hraje klíčovou roli jak v planetární chemii [435], tak v prebiotické syntéze základních stavebních kamenů života [28], [30]. Dosažené výsledky [330], [353], [354] mohou být použity jako vstupní data pro tvorbu atmosférických modelů, které budou v budoucnu využity při interpretaci dat z pozorování exoplanetárních atmosfér [76].

4.2.1 Stabilita HCN při suchých a vlhkých impaktech

Kyanovodík (HCN) je známý produkt mnoha chemických procesů odehrávajících se v planetárních prostředích [148], [435]. Mezi významné procesy atmosférického vzniku HCN patří například UV fotochemie a blesky působící v redukovaných atmosférách, stejně tak jako anoxický rozklad organické hmoty. Produkci HCN mohou rovněž ovlivnit impakty [152], [349], [435], které mohou přispět k jeho syntéze jak přímým působením impaktního plazmatu na původní atmosféru (*atmospheric reprocessing*), tak rozkladem organické hmoty obsažené v dopadajícím tělese. Povaha organické hmoty přinášené dopadajícími tělesy je diskutována v **Sekci 4.1**.

Doba života (*lifetime*) HCN v planetárních atmosférách je doposud uspokojivě modelována procesy odbourávání (*atmospheric sinks*) jako jsou UV fotochemie, iontová chemie či chemie na heterogenních fázových rozhraních (adsorpce na povrchu planety, absorpce v hydrosféře). Avšak zahrnutí efektu impaktního plazmatu na dobu života již existujícího atmosférického HCN je doposud nedostačující, a je tedy nutné jej studovat.

Pro toto studium byly provedeny dvě série experimentů obsahující variabilní množství HCN a vodní páry v nosné (*bulk*) atmosféře N_2. První série (experimenty 1–9 v **Tabulce 1** autorovy publikace [354]) představovala 9 experimentů zaměřených na určení reakční rychlosti rozkladu HCN (*system rate constants*). Tyto experimenty obsahovaly přibližně konstantní množství HCN (0,9–1,5 Torr; 0,1–0,2 obj. %), variabilní množství vodní páry (0,09–13,2 Torr; 0,01–1,8 obj. %) a všechny byly doplněny dusíkem do 720 Torr. Každá směs byla ozařována v sérii intervalů od 0 do 7000 s. Celková energie dodaná do systému v 7000 s odpovídala přibližně 31 500 J.

V autorově publikaci [354] je volba uvedených směsí diskutována jako minimální příklad plynné směsi, v níž je možné transparentně sledovat kinetiku HCN a vody v prostředí ředěném atmosféricky kompatibilním nosným plynem. Nejde tedy o model reálné planetární atmosféry, v němž by byly popsány všechny mechanismy vzniku, zániku a transportu HCN a H_2O, ale o chemický systém zaměřený na izolovaný popis chování HCN v simulovaném impaktním plazmatu.

V teoretické studii od Todd a Öberg (2020) [334] bylo navrženo, že stabilita HCN při impaktu závisí především na tom, zda je impakt dost horký na to, aby rozložil vodu na reaktivní radikály (zejména OH), které poté odbourají přítomný HCN. To závisí především na hmotnosti, rychlosti a úhlu, tedy kinetické energii, se kterou impaktor dopadne. Nutno podotknout, že autorky v tomto případě pracují se scénářem, kdy jak HCN tak voda jsou do prostředí planety přineseny impaktorem a neberou v úvahu již existující HCN v atmosféře. Nicméně, vzhledem k předpokládané lokální povaze impaktní události (neustálý kontakt impaktoru s atmosférou), lze chování HCN uvolněného z impaktoru a přítomného v atmosféře (v blízkosti dopadu) považovat za rovnocenné.

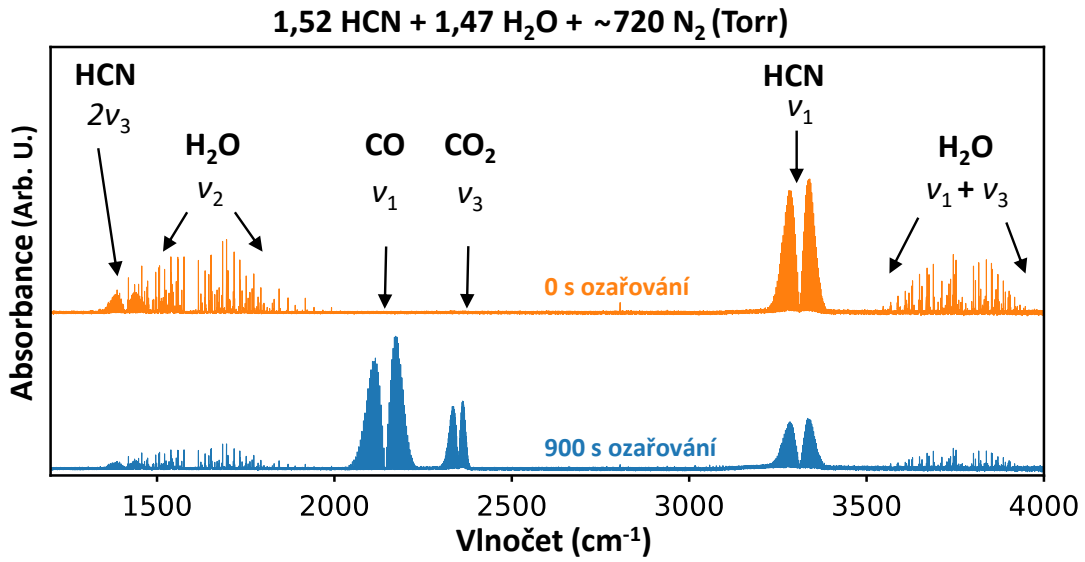
Současně lze zmínit, že společná přítomnost výraznějšího množství HCN a H_2O v atmosféře je termodynamicky jen velmi málo pravděpodobná. Důvodem je skutečnost, že významnější produkce HCN je spjata s anoxickými atmosférami (vysoké C/O). Přítomnost vody by tak jakoukoli syntézu HCN značně inhibovala otevřením reakčního kanálu vedoucího na CO a CO_2. V případě současné zemské atmosféry je *lifetime* HCN odhadován přibližně na 6 měsíců [436], přičemž dominantním odbourávajícím procesem je reakce s OH radikálem vznikajícím převážně fotodisociací vodní páry. Vodní pára může být nicméně do redukční anoxické atmosféry (obsahující HCN) uvolněna náhlým vulkanismem či může být přinesena samotným impaktorem.

Voda byla na asteroidech a kometách nalezena v různých formách [437] ve formě ledu, kapaliny (kondenzovaná voda) či vodní páry zachycené v mikroskopických kavitách struktury těchto těles, ale také ve formě hydratovaných minerálů, kde lze najít jak chemicky vázanou H_2O (krystalohydráty) tak minerály obsahující anionty OH^- (například hydroxidy a jílové minerály – viz Ryugu a CI chondrity). Na základě současné znalosti meteoritů, které slouží jako „zástupný materiál“ (*proxy*) pro studium asteroidů, může chemicky vázaná voda tvořit až 10 hm. % meteoritického materiálu [2], [437], [438].

Lze si tak představit situaci, kdy do redukční, anoxické atmosféry, ve které je obsažen HCN, dopadne impaktor, který ve své hmotě nese významné množství vody. Kyslíkaté species uvolněné při takto „vlhkém“ impaktu, budou určovat chemii přítomného HCN jiným způsobem nežli v případě „suchého“ impaktu způsobeného bezvodým tělesem.

Produkty rozkladu HCN

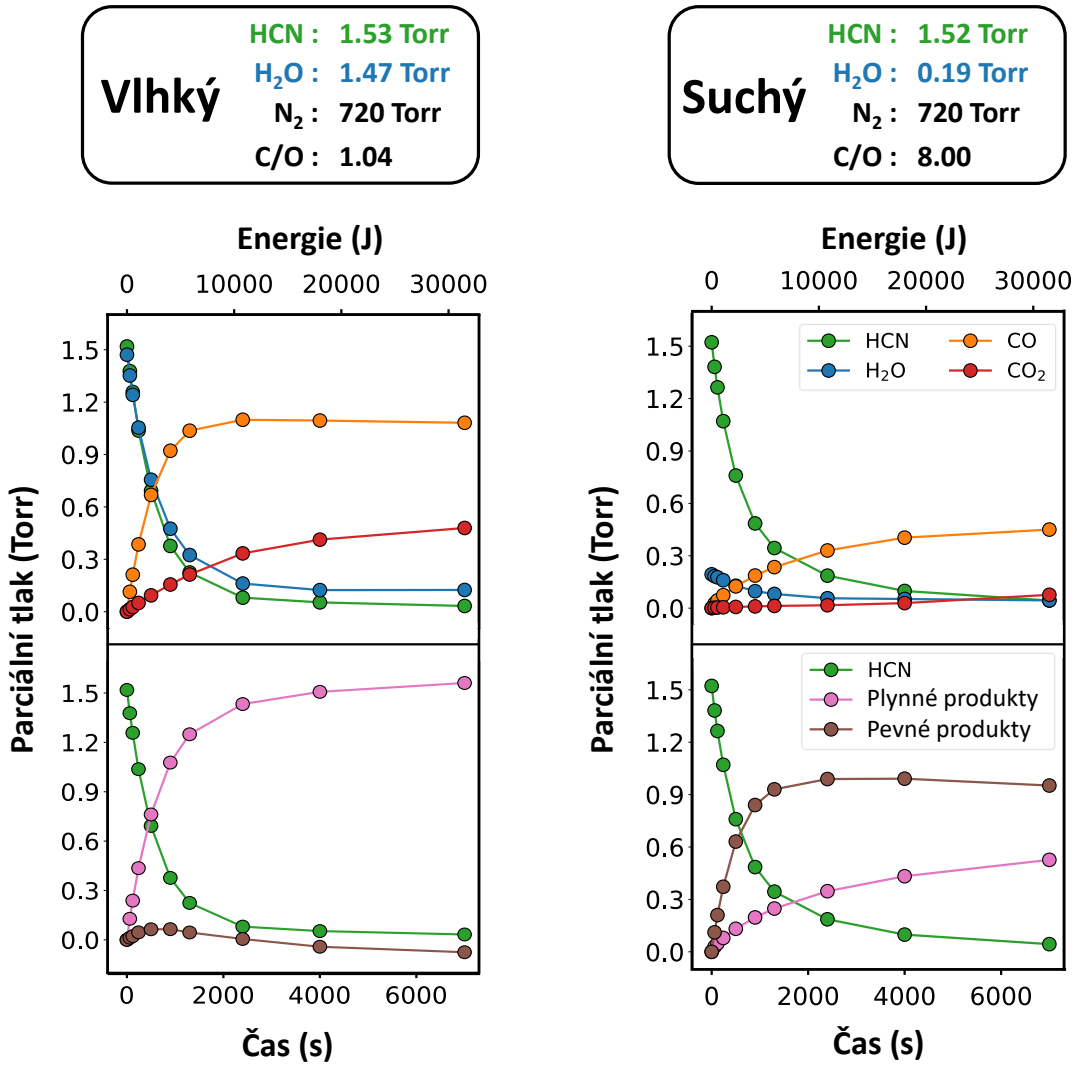
Rozklad HCN v N_2-dominantní atmosféře byl monitorován pomocí vysoce rozlišené FTIR spektroskopie. FTIR spektra vybraného experimentu před začátkem ozařování a po 900 s ozařování jsou zobrazena na ***Obrázku 4.2.1***. Časově závislé monitorování prokázalo, že HCN se za simulovaných podmínek impaktu může během dostatečně dlouhé doby zcela rozložit. V případě suché atmosféry (minimum H_2O; řádově 10^{-2} Torr) se HCN rozkládá na IR-neaktivní produkty doprovázené vznikem hnědočerné pevné fáze, která se v průběhu experimentu usazuje na skleněných stěnách aparatury. Se zvyšujícím se počátečním množstvím vodní páry dochází k nárůstu produkce CO a CO_2, poklesu vytvářející se pevné fáze a celkovému zrychlení rozkladu HCN (viz **Podsekce 4.2.1**–*Globální model rozpadu HCN v ELISE experimentu*). Voda je zdrojem kyslíku pro vznikající CO a CO_2 a pravděpodobně se také rozkládá na IR-neaktivní H_2 a O_2. V případě experimentů s větším obsahem vody (>1,4 obj. %) byly identifikovány také oxidy dusíku, jakožto produkty vysokoteplotní chemie mezi o a N. Jejich další diskuse však není pro tuto práci stěžejní, a tak veškeré informace včetně důkazu jejich přítomnosti a kvantifikace jsou uvedeny v příloze autorovy publikace [354].



Obrázek 4.2.1: *FTIR spektra vybrané směsi (experiment 5) HCN, H_2O a N_2 (0,16 : 0,46 : 100) před začátkem laserové ozařování (oranžová) a po 900 s ozařování (modrá). Celková energie dodaná do systému po 900 s činí 4050 J. Porovnáním obou spekter lze určit, že v průběhu ozařování dochází k poklesu množství HCN a H_2O a nárůstu množství CO a CO_2. Převzato a upraveno z autorovy publikace251.*

Vynesením hodnot získaných parciálních tlaků jednotlivých IR-aktivních složek v závislosti na času ozařování (množství dodané energie) byly pro experimenty 1–9 získány časové profily. Na ***Obrázku 4.2.2*** jsou poté ukázány časové profily dvou vybraných experimentů. Oba experimenty obsahují téměř totožná počáteční množství HCN, ale rozdílné počáteční množství vodní páry. V případě „suchého“ experimentu je zřejmé, že množství vzniklého CO a CO_2

neodpovídá množství zreagovaného HCN, zatímco u „vlhkého“ experimentu jsou tato množství téměř shodná.



Obrázek 4.2.2: *Časové profily plynofázových složek v průběhu vybraného „suchého“ a „vlhkého“ experimentu. V levé části je znázorněn vývoj v „suchém“ (exp. č. 8), zatímco v pravé části je zobrazen průběh ve „vlhkém“ (exp. č. 5) experimentu. Z jednotlivých průběhů je viditelný rozdíl v množství uhlíku, které skončí plynných respektive pevných produktech. Množství plynných produktů odpovídá sumě vzniklého CO a CO_2. Množství uhlíku přítomného v pevných produktech odpovídá rozdílu zreagovaného množství HCN a vzniklých CO a CO_2. Převzato a upraveno z autorovy publikace [354].*

V našem případě byly CO a CO_2 identifikovány jako jediné signifikantní plynné produkty obsahující uhlík. Ve třech experimentech s minimálním množství H_2O (navíc pouze v některých časových intervalech) byly sice identifikovány též CH_4 a C_2H_2, avšak jejich množství byla zanedbatelná (<0,01 Torr). Další jednoduché uhlovodíky jako C_2H_4 a C_2H_6 nebyly identifikovány v žádném experimentu. Detekční limity ethanu a ethenu jsou ve FTIR vyšší nežli v případě methanu a acetylenu, jelikož CH_4 a C_2H_2 jsou silnější absorbéry. Nicméně simulace spekter C_2H_4 a C_2H_6 založená na parametrech jejich přechodů získaných z databáze

HITRAN [388] a parametrů našeho experimentálního uspořádání (zejména délka optické dráhy) prokázala, že jejich detekční limit se v našem sytému pohybuje v řádu 10^{-2} Torr. i kdyby tak tyto uhlovodíky v průběhu jakéhokoli experimentu vznikaly, jejich množství by bylo opět zanedbatelné.

Rovněž nepravděpodobné je očekávat ve vychladlé plynné fázi přítomnost jakýchkoli IR neaktivních produktů obsahující uhlík. Z hlediska molekulové symetrie lze za čistě IR neaktivní plynné[1] sloučeniny považovat diatomické molekuly. Z tohoto důvodu je naše experimentální aparatura slepá vůči monitorování H_2, N_2 a O_2 pomocí FTIR. V případě uhlíku pak připadá v úvahu molekula C_2. Její přítomnost sice byla pomocí UV-Vis emisní spektroskopie potvrzena v laserové jiskře (**Podsekce 4.2.2**–*UV-Vis emise laserové jiskry*), avšak C_2 je reaktivní radikál, který během chladnutí rekombinuje, a tak jeho přítomnost ve vychladlém plynu je jen velmi málo pravděpodobná.

Naopak v průběhu experimentu lze pozorovat vznik hnědočerné pevné fáze, která se usazuje na povrchu skleněné aparatury (viz ***Obrázek 4.2.3***). Pozorováním lze rovněž určit, že množství této vznikající pevné fáze je nepřímo úměrné počátečnímu množství vodní páry – čím méně vody je v experimentu přítomno, tím více pevné fáze lze pozorovat a naopak.

Z těchto důvodů se domníváme, že veškerý uhlík pocházející ze zreagovaného HCN skončí buď v CO a CO_2, nebo v pevné fázi. Bilance uhlíku, který v daném čase t skoční v plynné (C_g), respektive pevné (C_s) fázi, je pak určena následujícími rovnicemi:

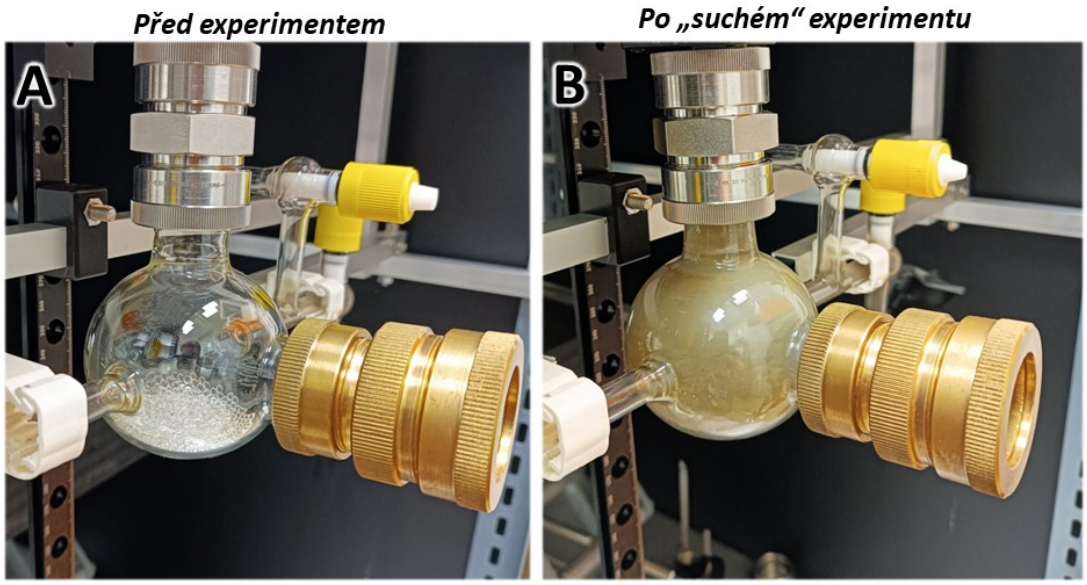
$$p(\mathrm{C}_g)_t = p(\mathrm{CO})_t + p(\mathrm{CO_2})_t \tag{4.2.1}$$

$$p(\mathrm{C}_s)_t = p(\mathrm{HCN})_{(\text{zreagovaný},t)} - p(\mathrm{C}_g)_t \tag{4.2.2}$$

$$p(\mathrm{HCN})_{(\text{zreagovaný},t)} = p(\mathrm{HCN})_{(t=0)} - p(\mathrm{HCN})_t \tag{4.2.3}$$

Současné experimentální uspořádání aparatury bohužel neumožňuje přímo kvantifikovat množství vznikající pevné fáze, která je rozprašována po celém objemu aparatury. Mimo to je teflon přítomný v jádru magnetického větráku postupem času opotřebováván a vznikající pevnou fázi kontaminuje. Z těchto důvodů nelze tuto pevnou fázi v současnosti blíže určit. Její podrobná charakterizace bude předmětem navazující studie, která bude rovněž využívat modifikaci experimentálního uspořádání. Lze však očekávat, že vznikající pevné produkty budou mít povahu sazí, tholinů či různých druhů CN polymerů [439], [440].

[1] Za našich experimentálních podmínek



Obrázek 4.2.3: *Interakční LIDB kyveta před (**Panel A**) a po provedení „suchého“ experimentu (**Panel B**). Lze vidět, že v průběhu experimentu vzniká pevná fáze, která se usazuje na stěnách kyvety.*

Globální rychlostní konstanty

Za účelem charakterizace našeho systému byla první série experimentů (1–9) použita k určení globálních rychlostních konstant reakcí přeměňující HCN a H_2O na CO, CO_2 a pevný materiál. Tyto konstanty charakterizují celkové fenomenologické chování našeho systému, nepopisují však rychlost elementárních reakcí. Jako takové je lze použít pro interpolaci výtěžků rozkladu HCN a výtěžků tvorby produktů pouze v rozsahu našich experimentálních parametrů.

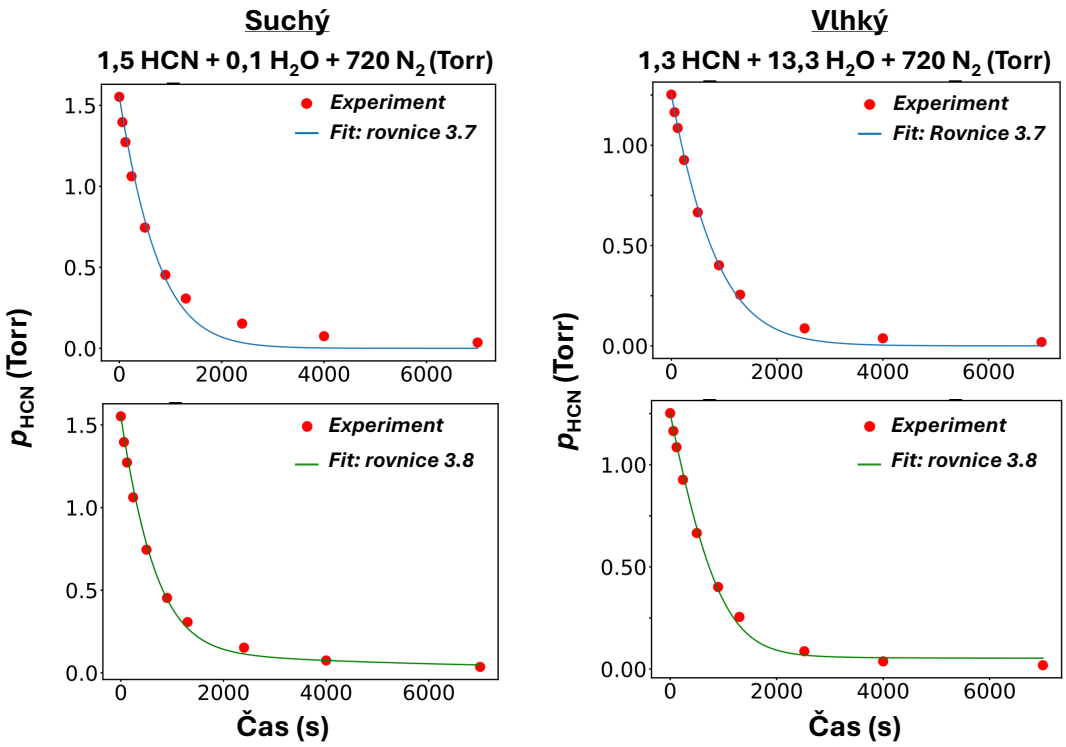
Na základě autorovy publikace [353] studující rozklad benzenu v redukovaných atmosférách byla analogickým způsobem navržena rychlostní rovnice pro rozklad HCN:

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{HCN}}}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1 p_{\mathrm{HCN}}}{k_2 + p_{\mathrm{HCN}}} \tag{4.2.4}$$

Tvar této rovnice je určen empirickými konstantami k_1 a k_2. Za podmínky $p_{\mathrm{HCN}} \gg k_2$ rychlostní rovnice limituje ke kinetice 0. řádu, za opačné podmínky, $k_2 \gg p_{\mathrm{HCN}}$, popisuje řád 1. Tato úvaha vychází z předpokladu, že každá laserová jiskra generovaná v naší aparatuře představuje malý prostorově omezený „reaktor“. Z konečné velikosti laserové jiskry plyne, že v plynné směsi musí existovat limitní množství molekul, které mohou být jednou jiskrou „zasaženy“ – kapacita reaktoru je tedy konečná. Čím více molekul HCN je pak ve směsi přítomno, tím více je kapacita plazmového reaktoru saturována a rozklad HCN bude limitovat ke kinetice 0. řádu. Naopak, čím méně molekul HCN bude ve směsi přítomno, tím méně je reaktor saturován a rozpad HCN bude limitovat ke kinetice 1. řádu.

Rychlostní rovnice 4.2.4 rovněž předpokládá, že samotný rozpad molekuly HCN je plně ireverzibilní a nezávisí na množství přítomné vodní páry (ta ovlivňuje

pouze redoxní stav produktů). Z těchto důvodů závisí rychlostní rovnice 4.2.4 pouze na počátečním parciálním tlaku HCN. Fit experimentálních dat pro vybraný „suchý“ a „vlhký“ experiment je uveden na **Obrázku 4.2.4**.



Obrázek 4.2.4: *Fit experimentálních dat rozkladu HCN pro vybraný „suchý“ a „vlhký“ experiment. Ve vrchní části je (modře) vykreslen fit pomocí rychlostní rovnice 4.2.4. Ve spodní části jsou pro stejné experimenty vykresleny fity (zeleně) pomocí rychlostní rovnice 4.2.5. Je zřejmé, že fit rovnicí 4.2.4 selhává především v delších experimentálních časech a je významnější v případě „suchého“ experimentu. Naopak rychlostní rovnice 4.2.5 reprodukuje kinetiku rozpadu HCN s daleko větší přesností v obou uvedených experimentech.*

Je zřejmé, že rychlostní rovnice 4.2.4 nereprodukuje experimentální data rozkladu HCN s dostatečnou mírou správnosti (Obrázek 4.2.4, modrý fit). Z porovnání „suchého“ a „vlhkého“ experimentu rovněž plyne, že chyba fitu je významná v případě delších reakčních časů (nižší koncentrace HCN) a je výraznější u „suchého“ experimentu. V obou případech pak fit nadhodnocuje rychlost rozpadu HCN (fitovaný parciální tlak leží pod experimentálními daty).

Nadhodnocení rychlosti rozpadu HCN lze vysvětlit jeho částečnou reformací, kdy radikály H a CN přítomné v plazmatu mohou rekombinovat za vzniku HCN. Tato zpětná reakce nemusí mít velký výtěžek, a tak je její efekt v našem případě viditelný až při nižších koncentracích HCN (delší časy), kdy množství reformovaného HCN způsobuje výraznější odchylky. Jedním z možných zdrojů CN radikálu může být homolytické štěpení HCN. Přítomnost CN radikálu však může být také vysvětlena řadou dalších reakčních kanálů zahrnujících C- a N-species, kdy je, vhledem ke své značné stabilitě, CN radikál očekávatelným produktem [148]. V případě našeho experimentu byla přítomnost CN radikálu v plazmatu

potvrzena UV-Vis emisní spektroskopií a možnost jeho reformace byla potvrzena pomocí experimentu obsahující deuterium (viz nadcházející podsekce).

Voda přítomná v systému je poté zdrojem OH radikálů a/nebo jiných kyslíkatých species, které mohou inhibovat reformaci HCN. Tato inhibice může spočívat jak ve formě kompetitivní reakce mezi CN, H a O-species, tak samotnou inhibicí vzniku CN radikálu, kdy CO bude v systému obsahující C-, N- a O-species stabilnějším produktem. Negativní efekt vody přítomné v systému na intenzitu emise CN radikálu v plazmatu byl rovněž potvrzen UV-Vis emisní spektroskopií (viz **Podsekce 4.2.1**–*UV-Vis emise laserové jiskry*).

Z výše uvedených důvodů vyplývá, že rozpad HCN se řídí jinými procesy než molekula benzenu [353]. Zatímco rozpad benzenu závisí pouze na množství přítomných molekul (saturace pulsu), rozpad HCN je rovněž ovlivněn svou částečnou reformací a přítomností vody v systému. Na základě těchto předpokladů byla sestavena rovnice kinetiky 2. řádu zahrnující CO a H_2O:

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{HCN}}}{\mathrm{d}t} = k_{1,f} p_{\mathrm{HCN}} p_{\mathrm{H_2O}} - k_{1,r} p_{\mathrm{CO}} \tag{4.2.5}$$

kde $k_{1,f}$ a k_3 jsou nové empirické konstanty popisují rozklad HCN na plynné, respektive pevné produkty, a $k_{1,r}$ je rychlostní konstanta zpětného reformování HCN z molekul CO.

Zde je nutno znovu podotknout, že jde o globální rychlostní rovnici popisující fenomenologické chování systému a nikoli rychlostní rovnici elementární reakce. Oxid uhelnatý sám o sobě může být, byť málo významným, zdrojem HCN (viz **Podsekce 4.2.2**–*Impaktní syntéza HCN z dalších těkavých prekurzorů*). Zahrnutí skutečných dějů odehrávající se v plazmatu, jež vedou k reformaci HCN a tvorbě CO a uhlíkatých species končících v pevné fázi, by zahrnovalo kinetický model založený na znalosti všech elementárních reakcí, jež se v plazmatu odehrávají. Náš model je proto jakýmsi zjednodušením popisující systém z globálního hlediska. Z aplikace rovnice 4.2.5 (***Obrázek 4.2.4***, zelený fit) je však zřejmé zlepšení reprodukce experimentálních dat. Zlepšení pozorujeme zejména pro delší reakční časy v „suchém experimentu“, pro které je reformování HCN nejpodstatnější.

Navržené celkové globální kinetické schéma má poté tvar určený následujícími rovnicemi:

$$\mathrm{HCN} + \mathrm{H_2O} \underset{\mathrm{k}_{1,r}}{\overset{\mathrm{k}_{1,f}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CO} + \text{další produkty} \tag{4.2.6}$$

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \underset{\mathrm{k}_{2,r}}{\overset{\mathrm{k}_{2,f}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CO_2} + \text{další produkty} \tag{4.2.7}$$

$$\mathrm{HCN} \xrightarrow{\mathrm{k}_3} [\mathrm{HCN}]_n \tag{4.2.8}$$

$$\mathrm{H_2O} \xrightarrow{\mathrm{k}_4} \mathrm{H_2} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \tag{4.2.9}$$

Označení „další produkty“ zahrnuje výše zmíněnou komplexní chemii ra-

dikálů, například H, OH, NH_x a CN, které jsou v systému očekávatelné. Tyto procesy byly podrobně popsány jak v několika předešlých studiích provedených na našem oddělení [148], [331], tak ve studiích jiných výzkumníků [441], [442]. Podrobné informace včetně implementace rychlostních rovnic 4.2.6–4.2.9 jsou uvedeny v příloze autorovy publikace [354].

Distribuce HCN mezi dva rozkladné kanály pak závisí na obsahu přítomné vodní páry. CO je navíc dále reverzibilně oxidován na CO_2 (koeficienty $k_{2,f}$ a $k_{2,r}$). Voda podléhá ireverzibilnímu rozkladu, pravděpodobně na H_2 a O_2 (koeficient k_4).

Samotný výpočet rychlostních koeficientů byl proveden kolegou dr. Knížkem. Podrobné informace provedeného fitu lze najít v naší společné publikaci [354] a její příloze. Hodnoty koeficientů byly získány dosazením experimentálních dat do souboru čtyř globálních diferenciálních rovnic (rovnice 4.2.5 pro rozklad HCN, další rovnice viz příloha publikace) a jejich následný fit byl proveden příslušnými knihovnami programovacího jazyka *Python*. Tyto rovnice navíc statisticky zohledňovaly adsorpci všech přítomných molekul na stěny aparatury. Z fitu například vyplývá, že při vysokém parciálním tlaku vodní páry (>1,4 obj.%) jsou až dvě třetiny přítomné vody adsorbovány na stěnách aparatury.

Výsledné hodnoty globálních rychlostních konstant, včetně jejich směrodatných odchylek, jsou uvedeny v ***Tabulce 4.2.1***. Tyto směrodatné odchylky se šíří celým výpočtem. Potenciální zdroje systematických chyb jsou podrobně popsány v příloze publikace [354]. Tyto rychlostní konstanty byly dále použity pro sestavení 2D modelu rozpadu HCN a tvorby jeho produktů v rozsahu našich experimentálních parametrů (viz **Podsekce 4.2.1**–*Globální model rozpadu HCN v ELISE experimentu*).

Tabulka 4.2.1: *Hodnoty globálních rychlostních konstant.*

Rychlostní konstanta	Hodnota
$k_{1,\mathrm{f}}$	$(3 \pm 2) \times 10^{-4}$ Torr^{-1} s^{-1}
$k_{1,\mathrm{r}}$	$(6 \pm 4) \times 10^{-4}$ Torr^{-1} s^{-1}
$k_{2,\mathrm{f}}$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ Torr^{-1} s^{-1}
$k_{2,\mathrm{r}}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-3}$ Torr^{-1} s^{-1}
k_3	$(8 \pm 6) \times 10^{-4}$ s^{-1}
k_4	$(2,4 \pm 0,6) \times 10^{-4}$ s^{-1}

UV-Vis emise laserové jiskry

Výsledky teoretické studie Toddové a Öbergové z roku 2020 [334] ukazují, že HCN se rozkládá, pokud je teplota impaktu dostatečně vysoká na to, aby se H_2O termálně rozložila na H a OH radikály. Vznikající OH radikál je poté dominantním činitelem odbourávání HCN. Pokud teplota není dostatečně vysoká k rozkladu vody či voda není v systému přítomna vůbec, HCN byl měl impakt „přežít".

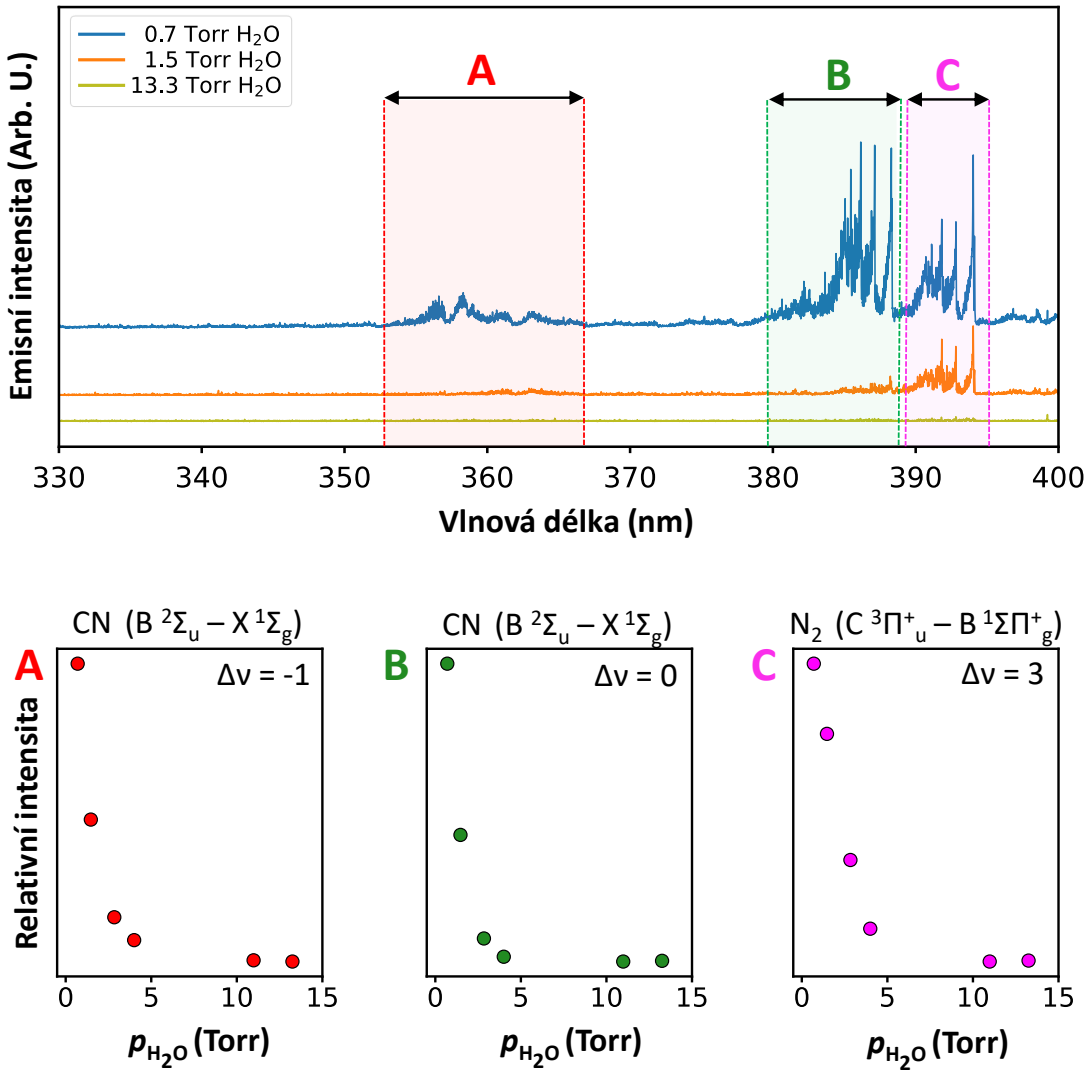
Výsledky našich experimentů ukazují, že přítomnost vody skutečně podporuje rozklad HCN, přičemž rychlost jeho rozkladu se zvyšuje s rostoucí přítomností vody (viz **Podsekce 4.2.1**–*Globální model rozpadu HCN v ELISE experimentu*). Zároveň však bylo zjištěno, že HCN se rozkládá i bez jakékoli přítomnosti vodní páry v systému. Pro lepší interpretaci rozkladného mechanismu jsme se rozhodli provést identifikaci species přítomných v simulovaném impaktním plazmatu pomocí UV-Vis spektroskopie.

Emisní spektra LIDB zaznamenaná v průběhu experimentů potvrzují přítomnost CN radikálu a molekuly N_2 (***Obrázek 4.2.5***). Naopak přítomnost OH radikálu či jiných kyslíkatých species (O^+, O_2^+ atd.), které lze očekávat jako produkty rozkladu H_2O (zejména v experimentech s vysokým obsahem vodní páry), pozorována nebyla. Možným vysvětlením absence těchto species může být jejich celkově nízká koncentrace. V případě OH radikálu lze rovněž uvažovat nízkou emisivitu jeho přechodu v okolí 309 nm, případně možnost, že energeticky husté OH radikály jsou lokalizovány uvnitř plazmové plumy [443]. Takováto omezení pak mohou vést k potlačení signálů OH radikálu signály všudypřítomného CN radikálu. Potvrzení těchto hypotéz však bylo nad rámec prováděné studie a pro její sdělení nebylo zcela nutné. Podrobná kinetika a dynamika procesů odehrávajících se během našich experimentů na aparatuře ELISE tak bude obsahem navazující studie, která bude (stejně tak jako plánovaná studie povahy vznikající pevné fáze) vyžadovat určitou modifikaci experimentálního uspořádání.

Ve viditelné oblasti byly také identifikovány slabé přechody C_2 radikálu a přechod Hα potvrzující přítomnost H radikálu v plazmatu. Spektra těchto species jsou uvedena v příloze autorovy publikace [354].

Na ***Obrázku 4.2.5*** je rovněž znázorněno chování CN radikálu v rámci experimentů s různým obsahem vody. Lze pozorovat systematický pokles emisní intenzity dvou CN pásů se vzrůstajícím obsahem vodní páry v systému. Tento jev koreluje s poznatkem, že (H)CN se rozkládá na pevnou fázi a plynné produkty (CO a CO_2), přičemž rychlost těchto reakcí je ovlivněna množstvím přítomné H_2O. CN radikál přítomný v systému může podléhat rekombinaci s H na HCN, nebo podléhat dalším reakcím vedoucím k tvorbě pevné fáze. Voda přítomná v systému je zdrojem OH radikálu a/nebo jiných kyslíkatých species, které blokují tvorbu CN radikálu (snížená emise v závislosti na množství vody) a/nebo rekombinaci CN a H vedoucí k reformaci HCN. V obou případech pak dochází ke zvýšení produkce CO a CO_2 na úkor produkce pevné fáze a reformace HCN.

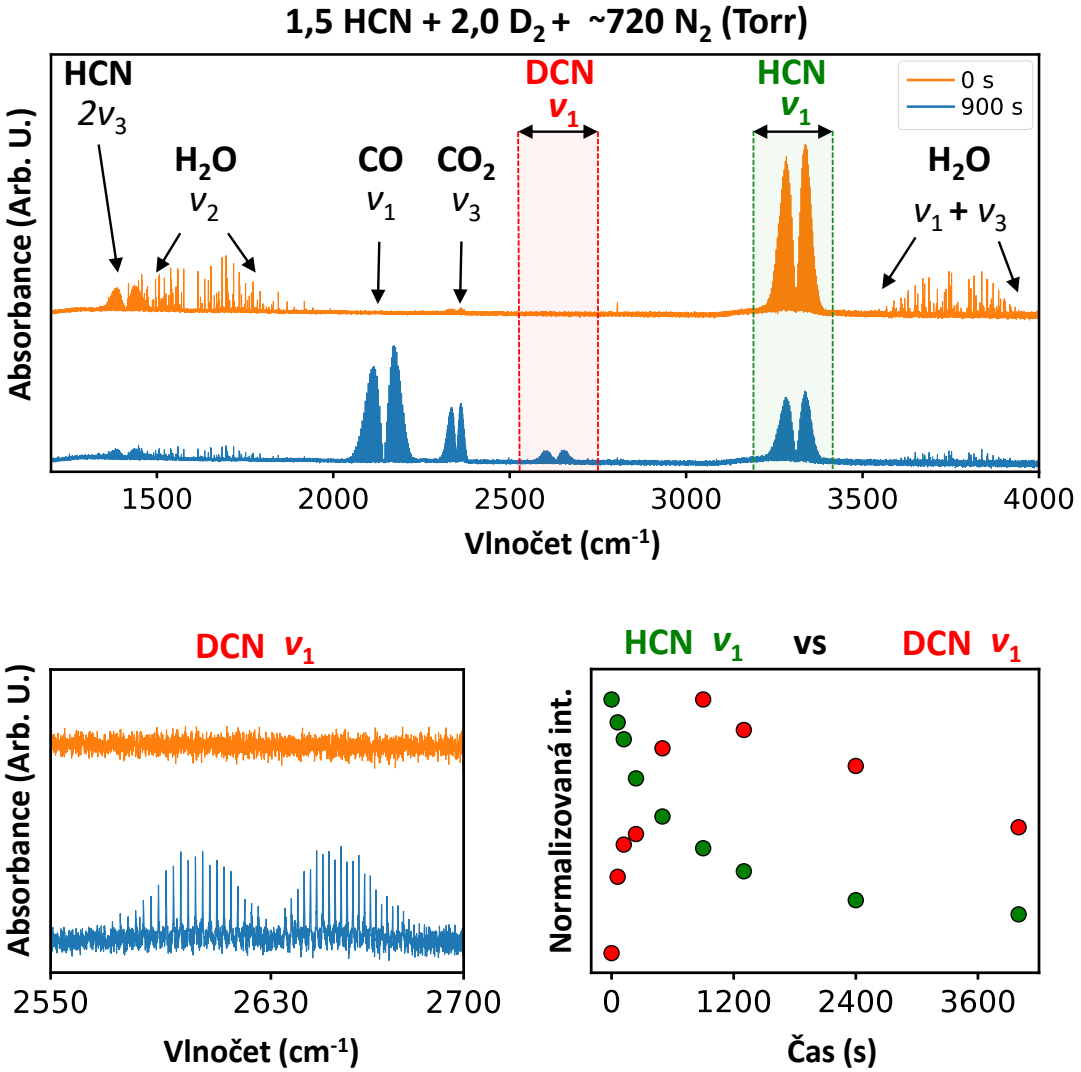
Téměř shodné časové profily jako CN vykazuje i pozorovaný pás molekuly N_2 [444] (***Obrázek 4.2.5***). V tomto případě lze usuzovat, že kyslíkaté species excitované stavy dusíku zhášejí a/nebo že za vysokého množství vody dochází k tvorbě oxidů dusíku, které byly ve směsích s vysokým obsahem vody pozorovány.



Obrázek 4.2.5: *Emisní diagnostika plazmové plumy. Vrchní panel ukazuje emisní spektra tří vybraných experimentů se stejným množstvím HCN a rozdílným množstvím vody. Písmeny **A**, **B** a **C** jsou vyznačeny identifikované pásy N_2 a CN radikálu. Z uvedených spekter je patrný systematický pokles intenzity všech tří emisní pásů v závislosti na množství vodní páry v systému. Ve spodní části jsou uvedeny relativní integrální intenzity jednotlivých pásů pro více měření. Převzato a upraveno z autorovy publikace [354]. Poznámka: původní ilustrace v autorově publikace je chybná a bude opravena v nadcházejících erratech. Zde je naopak správně.*

Reformace HCN pomocí experimentů s D_2

Pro potvrzení schopnosti reformace HCN byl proveden dodatečný experiment obsahující 1,5 Torr HCN a 2,0 Torr D_2. Směs byla doplněna na ~720 Torr N_2. Přítomný D_2 by se měl v plazmatu homolyticky rozštěpit na D radikály. Pokud je HCN v plazmatu reformován rekombinací H a CN radikálů, pak přítomnost D radikálů povede ke kompetitivní rekombinaci mezi H, D a CN za tvorby HCN a DCN.



Obrázek 4.2.6: *Reformace DCN v experimentu obsahujícím HCN, D_2 a N_2. Vrchní panel zobrazuje spektrum směsi před (oranžová) a po 900 s ozařování laserem (modrá). Jasně lze vidět, že po ozařování se objeví pás DCN ν_1 (2630 cm^{-1}). Jeho detail je pak viditelný v levém spodním panelu. V pravém spodním panelu jsou vyneseny časové profily normalizované absorpční intenzity HCN ν_1 a DCN ν_1.*

Jak je ukázáno na ***Obrázku 4.2.6***, v absorpčním FTIR spektru ozářené směsi obsahující D_2 byl detekován pás DCN ν_1 (2630 cm^{-1}). Tento pás vykazuje nárůst intenzity s maximem v 900 s a poté začíná klesat. Nutno zmínit, že časové profily HCN a DCN ve spodním pravém panelu jsou pouze normalizované intenzity

absorpčních pásů. Skutečný poměr HCN/DCN je v maximu (900 s) je přibližně roven 6,2.

Absolutní kvantifikace DCN nemohla být bezkalibračním vyhodnocením provedena, jelikož parametry jeho přechodů doposud nejsou obsaženy v žádné databázi včetně HITRANu. Klasické vyhodnocení pomocí standardu DCN a proměření kalibrační křivky by pak vyžadovalo čistý DCN. Ten je komerčně špatně dostupný a jeho laboratorní syntéza se ukázala problematická i při použití vysoce čistých D_2SO_4 a D_2O, jelikož vznikající DCN podléhá při jakémkoli kontaktu s kyselým vodíkem izotopové výměně a tvorbě rovnovážné směsi HCN a DCN. Tento problém bude vyřešen v budoucnu.

Ze stejných důvodů se ukázalo jako nemožné zkoumat modelové směsi obsahující HCN a D_2O či HCN, D_2 a H_2O. Již v zamýšleném experimentu obsahujícím HCN a D_2O v atmosféře dusíku bylo pozorováno, že ihned po přípravě směsi došlo k ustanovení rovnováhy mezi HCN, DCN, H_2O, HDO a D_2O. Důvodem je skutečnost, že HCN i voda se sorbují na skleněný povrch aparatury, kde dochází k protolytické výměně H^+ za D^+ obou přítomných molekul.

Globální model rozpadu HCN v ELISE experimentu

Výše vypočtené systémové rychlostní koeficienty nám doposud umožnily nahlédnout do mechanismu procesu rozkladu HCN. V případě posuzování produkce/rozkladu molekul v planetárních prostředích během impaktů, ale i jiných procesů, jako je například fotochemie, je obecně používanou jednotkou množství vzniklých/zaniklých molekul na joule dodané energie (molec J^{-1}). Nutno podotknout, že tento přístup je zjednodušením reálného systému, což je spojeno se značným rizikem chybné interpretace (viz dále). Na druhou stranu, ve stávající literatuře jde o běžnou praxi [22], [151], [152], [365], [378].

Rychlost rozkladu kyanovodíku S_{HCN} je pak vypočtena podle vzorce

$$S_{\mathrm{HCN}} = \frac{N_{\mathrm{HCN}}}{E}, \tag{4.2.10}$$

kde N_{HCN} je počet rozložených molekul HCN, E je množství dodané energie do systému v (J) a S_{HCN} je rychlost dekompozice HCN v (molec J^{-1}). N_{HCN} je poté získáno podle rovnice

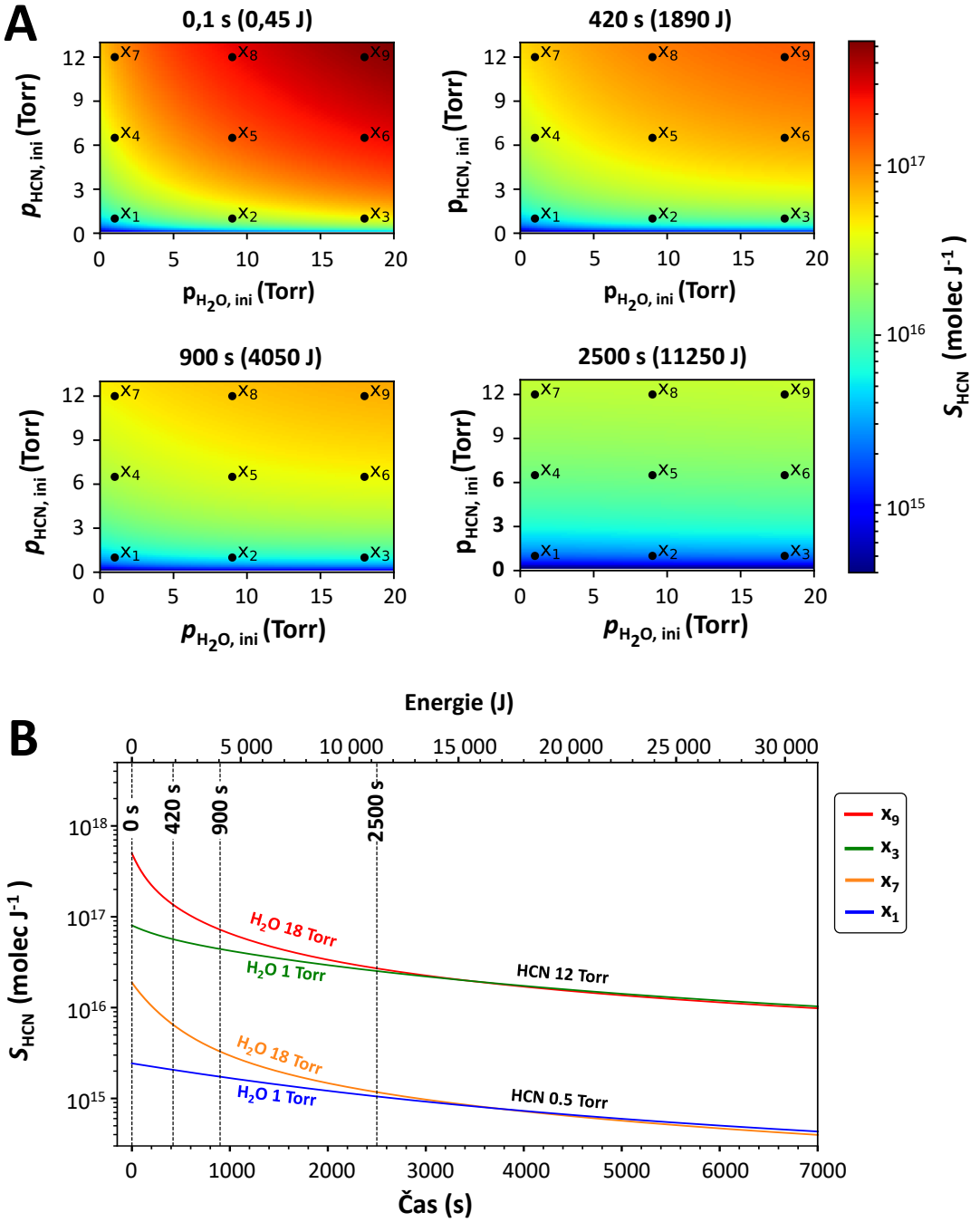
$$N_{\mathrm{HCN}} = \frac{(p_{\mathrm{HCN,ini}} - p_{\mathrm{HCN,fin}})V}{k_B T}, \tag{4.2.11}$$

kde $p_{\mathrm{HCN,ini}}$ a $p_{\mathrm{HCN,fin}}$ jsou parciální tlaky HCN v (Pa) na počátku experimentu (0 s ozařování) respektive v daném časovém bodu. V je objem ELISE aparatury (8,5 $\times 10^{-4}$ m^3), k_B je Boltzmannova konstanta (1,380649 $\times 10^{-23}$ $m^2\,kg\,s^{-2}\,K^{-1}$) a T je termodynamická teplota systému (300 K). Množství energie dodané do systému E je vypočteno podle rovnice

$$E = t f E_{\mathrm{puls}}, \tag{4.2.12}$$

kde t je čas ozařování v sekundách, f je frekvence repetice laseru (10 Hz) a E_{puls} je energie laserového pulsu (0,45 J).

Pomocí získaných globálních rychlostních konstant (***Tabulka 4.2.1***) a výše uvedených rovnic (4.2.10, 4.2.11 a 4.2.12) byla vypočtena rychlost rozkladu kyanovodíku S_{HCN} (molec J^{-1}) v rozsahu studovaných počátečních parciálních tlaků HCN (0–13 Torr) a H_2O (0–20 Torr) a v časovém intervalu našich experimentů (0–7000 s). Grafická reprezentace vypočtených S_{HCN} je zobrazena na Obrázku 4.2.7. V ***Panelu A*** jsou uvedeny hodnoty S_{HCN} ve 2D parametrickém prostoru parciálních tlaků HCN a H_2O. Každý ze čtyř snímků poté zobrazuje vybraný časový interval (0, 1, 420, 900 a 2500 s) doby ozařování, respektive energie dodané do systému (0.45, 1890, 4050 a 11250 J). Numerické hodnoty S_{HCN} pro vyznačené body x_1–x_9 a pro maximální a minimální hodnotu jsou uvedeny v ***Tabulce 4.2.2***.



Obrázek 4.2.7: *Grafická reprezentace vypočtených rychlostí dekompozice kyanovodíku S_{HCN} v parametrickém prostoru našich experimentů.* ***Panel A****: hodnoty S_{HCN} ve 2D prostoru studovaných parciálních tlaků HCN (0-13 Torr) a H_2O (0-20 Torr) za čtyř vybraných časů ozařování.* ***Panel B****: spojitý časový vývoj S_{HCN} pro vybrané body x_1, x_3, x_7, x_9. Z jednotlivých křivek je zřejmá závislost rychlosti rozkladu HCN jak na počátečním množství kyanovodíku, tak na počátečním množství vody. Numerické hodnoty bodů vyznačených v 2D snímcích (x_1-x_9) jsou uvedeny v* ***Tabulce C2****.*

V ***Panelu B*** je zobrazen spojitý časový vývoj S_{HCN} pro čtyři vybrané body (x_1, x_3, x_7, x_9) ve 2D prostoru počátečního složení. Jak z průběhu křivek vybraných bodů (**Panel B**), tak z podoby prezentovaných 2D snímků (***Panel A***) lze pozorovat závislost S_{HCN} jak na počátečním složení plynné směsi (parciální

Tabulka 4.2.2: *Výtěžky dekompozice kyanovodíku S_{HCN} při různých počátečních množstvích HCN a H_2O a v různých časech laserového ozařování.*

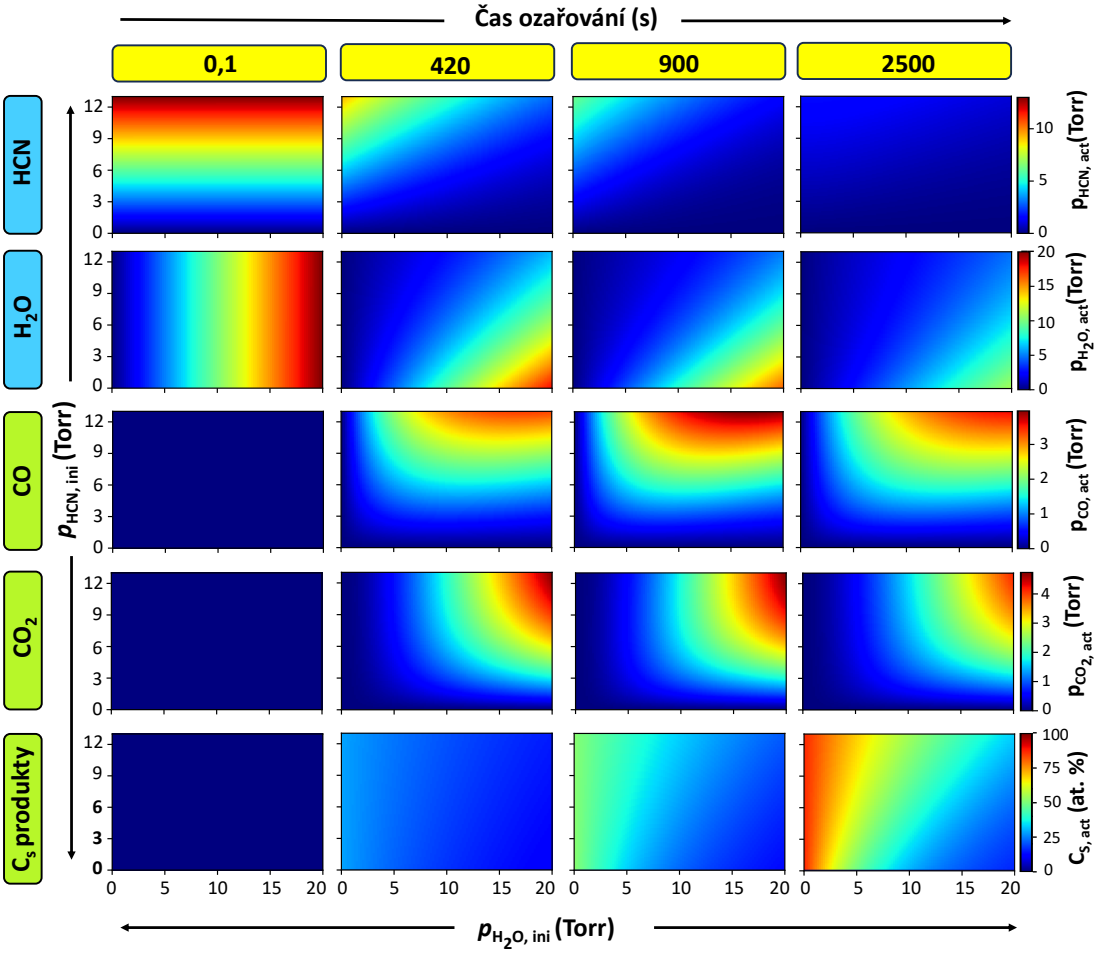
	$p_{HCN,\,i}$ [Torr]	$p_{H_2O,\,i}$ [Torr]	C/O	S_{HCN} [molec J^{-1}] 0,1 s	106 s	420 s	4000 s
x_1	1	1	1,00	$6,69 \times 10^{15}$	$6,22 \times 10^{15}$	$5,11 \times 10^{15}$	$1,43 \times 10^{15}$
x_2	1	9	0,11	$2,13 \times 10^{16}$	$1,71 \times 10^{13}$	$1,04 \times 10^{16}$	$1,39 \times 10^{15}$
x_3	1	18	0,06	$3,77 \times 10^{16}$	$2,67 \times 10^{16}$	$1,29 \times 10^{16}$	$1,44 \times 10^{15}$
x_4	6,5	1	6,50	$4,35 \times 10^{16}$	$3,96 \times 10^{16}$	$3,17 \times 10^{16}$	$9,35 \times 10^{15}$
x_5	6,5	9	0,72	$1,38 \times 10^{17}$	$1,05 \times 10^{17}$	$5,96 \times 10^{16}$	$9,07 \times 10^{15}$
x_6	6,5	18	0,36	$2,45 \times 10^{17}$	$1,63 \times 10^{17}$	$7,74 \times 10^{16}$	$9,22 \times 10^{15}$
x_7	12	1	12,0	$8,02 \times 10^{16}$	$7,18 \times 10^{16}$	$5,65 \times 10^{16}$	$1,73 \times 10^{16}$
x_8	12	9	1,33	$2,55 \times 10^{17}$	$1,83 \times 10^{17}$	$9,89 \times 10^{16}$	$1,69 \times 10^{16}$
x_9	12	18	0,67	$4,52 \times 10^{17}$	$2,83 \times 10^{17}$	$1,31 \times 10^{17}$	$1,69 \times 10^{16}$
max	13	20	0,63	$5,37 \times 10^{17}$	$3,24 \times 10^{17}$	$1,45 \times 10^{17}$	$1,84 \times 10^{16}$
min	0,5	0	-	$2,43 \times 10^{15}$	$2,33 \times 10^{15}$	$2,07 \times 10^{15}$	$7,29 \times 10^{14}$

tlaky HCN i H_2O), tak na zvoleném čase ozařování.

Rychlost rozpadu HCN je rovněž ovlivněna množstvím přítomné vody. Z námi provedeného popisu systému (viz **Podsekce 4.2.1**–*Globální rychlostní konstanty*) plyne, že voda (a její rozkladné produkty) otevírá reakční kanál k tvorbě CO a CO_2, který je kompetitivním kanálem ke vzniku pevných produktů a rekombinace H a CN radikálů. Právě inhibice reformování HCN může stát za jeho rychlejší ztrátou z plynné směsi. Přesný mechanismu zahrnující jednotlivé elementárních reakce však nelze na základě našich experimentů prokázat.

Z fundamentálního hlediska by měla rychlost rozkladu záviset také na geometrii (tvaru jiskry) a struktuře (teplejší vnitřek a chladnější obálka jiskry – uvnitř jiskry spíše atomární a v obálce spíše molekulární species) laserového plazmatu, stejně tak jako na experimentálním uspořádání (vsádkový vs. průtokový reaktor). Nicméně, jak model geometrie plazmové plumy, tak model toku plynu v aparatuře by vyžadoval řešení pomocí rovnic hydrodynamiky a rovnic kontinua. Takovéto řešení by však dalece převyšovalo rozsah prezentované studie.

Analogickým způsobem jako v případě vývoje hodnot S_{HCN} na ***Obrázku 4.2.7*** byly rovněž vypočteny vývoje parciálních tlaků HCN, H_2O, CO, CO_2 a vývoj distribuce uhlíku ze zreagovaného HCN mezi plynné a pevné produkty. Výsledné obrázky (ve stejném stylu jako ***Obrázku 4.2.7***) jsou uvedeny v příloze autorovy publikace [354]. Zjednodušená forma prezentace těchto výsledků je uvedena na ***Obrázku 4.2.8***.



Obrázek 4.2.8: *2D znázornění vypočtených parciální tlaků HCN, H_2O, CO, CO_2 (Torr) a frakce zreagovaného uhlíku v pevných produktech (at. %) v závislosti na počátečním množství HCN a H_2O ve čtyřech vybraných časech ozařování (0,1, 420, 900 a 2500 s).*

Aplikace výsledků v planetární chemii

Aparatura ELISE byla použita k rozsáhlé experimentální studii stability HCN v modelových dusíkatých atmosférách. Získané výsledky ukázaly, že atmosférický kyanovodík je nestabilní vůči účinkům simulovanému impaktnímu plazmatu, přičemž k jeho rozkladu dochází jak při „suchých“ tak při „vlhkých“ impaktech. Přítomnost vody v systému pak ovlivňuje jak rychlost rozpadu HCN, tak povahu jeho rozkladných produktů. Zatímco „suchý“ impakt vede primárně k tvorbě blíže nespecifikované hnědočerné fáze (zřejmě tholiny), zvyšující se množství vody otevírá rozkladné kanály směrem k CO a CO_2 a k současnému úbytku vznikajícího pevného materiálu. Voda rovněž urychluje rozklad kyanovodíku, a tak impakty těles bohatých na přítomnost vody mohou atmosférický HCN odčerpávat (*sink*) rychleji, než vody prosté impaktory.

Efekt vody na rozklad HCN je v souladu s výsledky teoretické studie Toddové a Öbergové (2020) [334], nicméně v bezvodém prostředí by podle citované studie k jeho rozkladu docházet nemělo. Na základě této skutečnosti tak autorky docházejí k závěru, že rozklad HCN je limitován rozkladem vody na reaktivní kyslíkaté species, jako především OH radikál.

Důvodem rozdílných závěrů může být rozdílnost pohledu na impakt provedený autorkami a námi. Zatímco Toddová a Öbergová (2020) [334] pracují se systémem dosahujících teplot od stovek po tisíce kelvina, námi experimentálně simulované impaktní plazma může v počátečních fází laserové jiskry dosahovat teplot i desítek tisíc kelvina. Námi vytvořený systém tak zahrnuje výrazně „tvrdší“ podmínky, při kterých může docházet i k atomizaci přítomných složek atmosféry. Vznikající produkty plazmolýzy HCN, jako například H a CN radikály, nemusí nutně vést k reformování HCN, ale k tvorbě komplexnějších sloučenin na bázi polykyanidů. V případě skutečné impaktní události lze uvažovat přítomnost široké škály teplot zahrnující jak systém Todd a Öberg, tak námi simulované impaktní plazma.

Na základě našich experimentů byla využita k vytvoření 2D modelu parametrického prostoru v rozsahu námi studovaných podmínek (počáteční tlaky HCN, H_2O v 1bar N_2). Z našich poznatků plyne, že pro intepretaci výsledků a jejich aplikovatelnost v planetární chemii je velmi důležitá doba ozařování vzorku. Bylo zjištěno, že maximální rychlost rozkladu HCN v každém bodě námi sestaveného 2D modelu odpovídá počátečnímu času ozařování 0,1 s (0,45 J; jeden puls). Maximální námi určená počáteční rychlost rozkladu kyanovodíku S_{HCN} (0,45 J) odpovídá 5,37 $\times$ 10^{17} molec J^{-1} při nejvyšších počátečních množstvích HCN (13 Torr) a H_2O (20 Torr). Naopak minimální počáteční S_{HCN} (0,45 J) odpovídá 2,43 $\times$ 10^{1}5 molec J^{-1} za nejnižšího počátečního množstvích HCN (0,5 Torr) a absence vodní páry (***Tabulka 4.2.2***).

Pro srovnání, McKay a Borucki (1997) [22] provedli podobný experiment za účelem stanovení rychlosti produkce HCN v atmosféře obsahující CH_4. Jimi

zjištěná míra produkce HCN činila $5^{+5}_{-2,5} \times 10^{17}$ molec J^{-1}, což je řádově shodné s mírou námi zjištěné destrukce. Experimenty provedené McKayem a Boruckim (1997) [22] a Scatergoodem a kol. (1989) [445] se řídily podobnou filosofií jako náš experiment – plynná směs reprezentující planetární atmosféru byla ozařována pulsním stolním Nd:YAG (1064 nm) laserem. Jejich délka pulsu však činila 15 ns (6 ns v našem případě) s energií pulsu 200 mJ (450 mJ v našem případě). V jejich případě byly produkty analyzovány GC-MS. Autoři rovněž používali ∼1bar atmosféru, avšak s počátečním množství ∼3,0 obj. % methanu, což je přibližně o řád více než námi použitá maximální koncentrace ∼0,2 obj. % HCN.

Autoři obou výše uvedených studií pozorují lineární výtěžky syntézy HCN v čase ozařování (energii dodané do systému). Z těchto důvodů se domnívají, stejně tak jako autoři dalších předešlých studií včetně naší výzkumné skupiny, že výtěžky produkce/rozkladu molekul stanovených při laserových experimentech (v molec J^{-1}) mohou být lineárně škálovány na planetární atmosféry s širokým rozsahem počátečních koncentrací daných molekul a na impaktních událostech o různých velikostech deponované energie (například velikost a rychlost impaktoru).

Naše data zobrazená v ***Panelu B Obrázku 4.2.7*** však ukazují, že vztah mezi rychlostí rozkladu HCN a dobou ozařování směsi není lineární a že škálování těchto dat na větší systémy netriviální. Z uvedených křivek lze usoudit, že v systémech obsahujících malé množství vody (1 Torr; zelená a modrá křivka) by bylo možné tuto závislost v celém svém rozsahu jako lineární aproximovat. V případě křivek reprezentujících systém s větším obsahem vody (18 Torr; červená a oranžová) však tuto závislost jako lineární aproximovat nelze (zejména pak v prvních 2500 s ozařování). Otázkou zůstává, jestli se tato netriviálnost bude týkat i výtěžku syntézy HCN a jiných sloučenin, na rozdíl od výtěžku dekompozice. Řešením této problematiky se částečně zabývá navazující studiu prezentované v následující **Sekci 4.2.2**.

Současně je mnohem pravděpodobnější, že v reálných planetárních atmosférách se budou vyskytovat vyskytovat molární zlomky <1 % molekul, jako je HCN nebo CH_4 než 3% obsah. Pečlivý popis kinetiky je proto velmi důležitý a jednoduché lineární fity, používané v minulosti kvůli nedostatku relevantních měření, jsou nedostatečné. Naše závěry naznačují, že chemie plazmatu v planetárních atmosférách s její širokou komplexností lze přesněji vymezit pouze kombinací pečlivých experimentálních studií, které mapují dostatečný prostor parametrů, a podrobných modelů jejich chemie. Námi prezentovaný model rozkladu HCN není kompletní a v budoucnu bude potřeba zahrnout kombinaci elementárních reakcí a rovnic výpočetní fluidní dynamiky (CFD, Computational Fluid Dynamics) modelující tok plynu v aparatuře ELISE.

4.2.2 Syntéza HCN v impaktním plazmatu

Skutečnost, že HCN lze nalézt jako produkt v širokém škále různých prostředí, pramení z povahy jeho elektronové struktury. Ta je určena jeho silnou, vysoce energetickou (891 kJ mol^{-1}) trojnou vazbou mezi uhlíkem a dusíkem. Takto vysoká vazebná entalpie favorizuje – z termodynamického hlediska – vznik této nitrilové vazby v řadě chemických procesů zahrnující molekuly nesoucí C a N. Pouze trojné vazby v molekulách dusíku (N_2, 946 kJ mol^{-1}) a oxidu uhelnatého (CO, 1072 kJ mol^{-1}) vykazují vyšší vazebnou entalpii nežli nitrilová vazba. Právě silnější vazba v CO je důvodem, proč je výtěžek vzniku HCN závislý na poměru C/O v daném systému, kdy za jeho vysokých hodnot (nízký obsah kyslíku) je v reakčním systému upřednostňován vznik CN radikálu či CN^-, zatímco v systémech s výším obsahem kyslíku je favorizován spíše vznik CO a CO_2.

Zdrojem uhlíku pro *de novo* syntézu HCN může být řada sloučenin. Methan (CH_4) je považován za významnou uhlíkatou sloučeninou v redukovaných planetárních atmosférách, a představuje tak jeden z hlavních zdrojů pro syntézu HCN v atmosférických procesech [17], [18], [349], [435].

Typickým příkladem redukované atmosféry v současné Sluneční soustavě je Saturnův měsíc Titan. V jeho ∼1,5bar atmosféře dominantně tvořené N_2 (∼95 obj.%) je methan druhou nejzastoupenější složkou. Ve stratosféře činí jeho obsah ∼1,5 obj. %, zatímco u povrchu dosahuje až ∼5,6 obj. % [78]. Absence ozonové vrstvy na Titanu vede k bohaté UV fotochemii, pro kterou je typická produkce široké škály organických sloučenin [78], [446]. Ty zahrnují jednoduché molekuly, jako například C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_6H_6 či HCN, ale vysokomolekulární organické agregáty (*organic hazes*), které stojí za typickým oranžovým zabarvením Titanu.

Sonda *Cassini* během své mise pořídila snímky několika impaktů v Saturnových prstencích, což poprvé umožnilo empiricky odhadnout rozložení toku (*flux*) a četnosti výskytu milimetrových až metrových těles těchto prstencích [447]. Na základě těchto dat, atmosférického modelu a experimentálně simulovaných rázových vln ve směsi CH_4 N_2 (šokové trubice), dospěli Flowers a Chyba (2023) [349] k závěru, že impakty meteoroidů mohou v současné atmosféře Titanu produkovat HCN, C_2H_2 a C_2H_4 přibližně s 1% efektivitou současné fotochemické produkce. Tato šoková syntéza se navíc odehrává o několik set kilometrů níže, než pronikají příslušné UV fotony a magnetosférické ionty. Vrchol produkce pak nastává ve výškách mezi 200 a 500 km, tedy přímo v pozorované vrstvě organického oparu (*haze*), kde fotochemie neprobíhá.

V současnosti panuje názor, že podobná atmosféra mohla existovat i na ranné Zemi či může být přítomna na raných terestrických exoplanetách [152], [448], kde mohla/může být významným zdrojem abiotické syntézy organických molekul. V případě raných planet pak četnosti frekvence a velikosti impaktů očekáváme řádově větší [24], [74], [152], a i impaktem iniciovaná syntéza organických molekul tak může být přínosnější, než Flowers s Chybou (2023) [349] spočítali pro

současný Titan. Z tohoto důvodu je studium redukčních atmosfér obsahující významné množství CH_4 užitečné nejenom z hlediska výzkumu současného Titanu, ale i pro pochopení chemie rané Země či raných terestrických exoplanet.

Role HCN je rovněž úzce spjata se prebiotickou syntézou složitějších organických molekul. Vzhledem k příznivé symetrii 3σ HOMO orbitalů CN/CN^-, která vyplývá z podobných energií atomových orbitalů C a N, kyanovodík snadno podléhá polymeraci, která vede k tvorbě řady sloučenin s prebiotickým významem [449]. Například tvorbu nukleové báze adeninu – pentameru HCN – za prebioticky relevantních podmínek demonstroval poprvé Oró již v roce 1961 [450]. Od té doby zažila prebiotická syntéza na bázi HCN značný rozkvět poznání, který vedl k řadě studií demonstrující abiotický vznik všech kanonických nukleových bází, aminokyselin, lipidových prekurzorů a cukrů [26]–[28], [30], [331]. Tyto základní stavební kameny života vznikaly v experimentálních směsí obsahujících HCN (ve formě reaktantu nebo meziproduktu), jež byly vystaveny UV záření či simulovaným bleskům, impaktům a hydrotermálním procesům.

V rámci autorovy publikace [331] bylo například ukázáno, že impaktní plazma simulované v modelové redukční atmosféře může v přítomnosti pevného materiálu vést k syntéze všech čtyř RNA kanonických nukleobazí a nejjednodušší aminokyseliny glycinu. V tomto případě bylo impaktní plazma simulováno velkým sálovým laserem Asterix IV/PALS s energií jednoho pulsu ∼150 J (celkem 25 pulsů; 3750 J). Modelová atmosféra obsahovala ekvimolární směs CH_4–CO–N_2 o celkovém tlaku ∼1 bar, kapalnou vodu a fylosilikátový minerál montmorillonit. Tato syntéza začíná *de novo* formováním HCN, C_2H_2 a kyanoacetylenu (HC_2CN) v laserové jiskře a pokračuje reakcí těchto meziproduktů na povrchu přítomného jílového minerálu při spontánním chladnutí směsi.

V následující části jsou představeny výsledky pilotních experimentů zaměřených na výtěžnost *de novo* formování HCN v modelových směsích CH_4–H_2O–N_2 účinkem laserem simulovaného impaktního plazmatu provedených na aparatuře ELISE.

Produkty LIDB ve směsi CH_4–H_2O–N_2

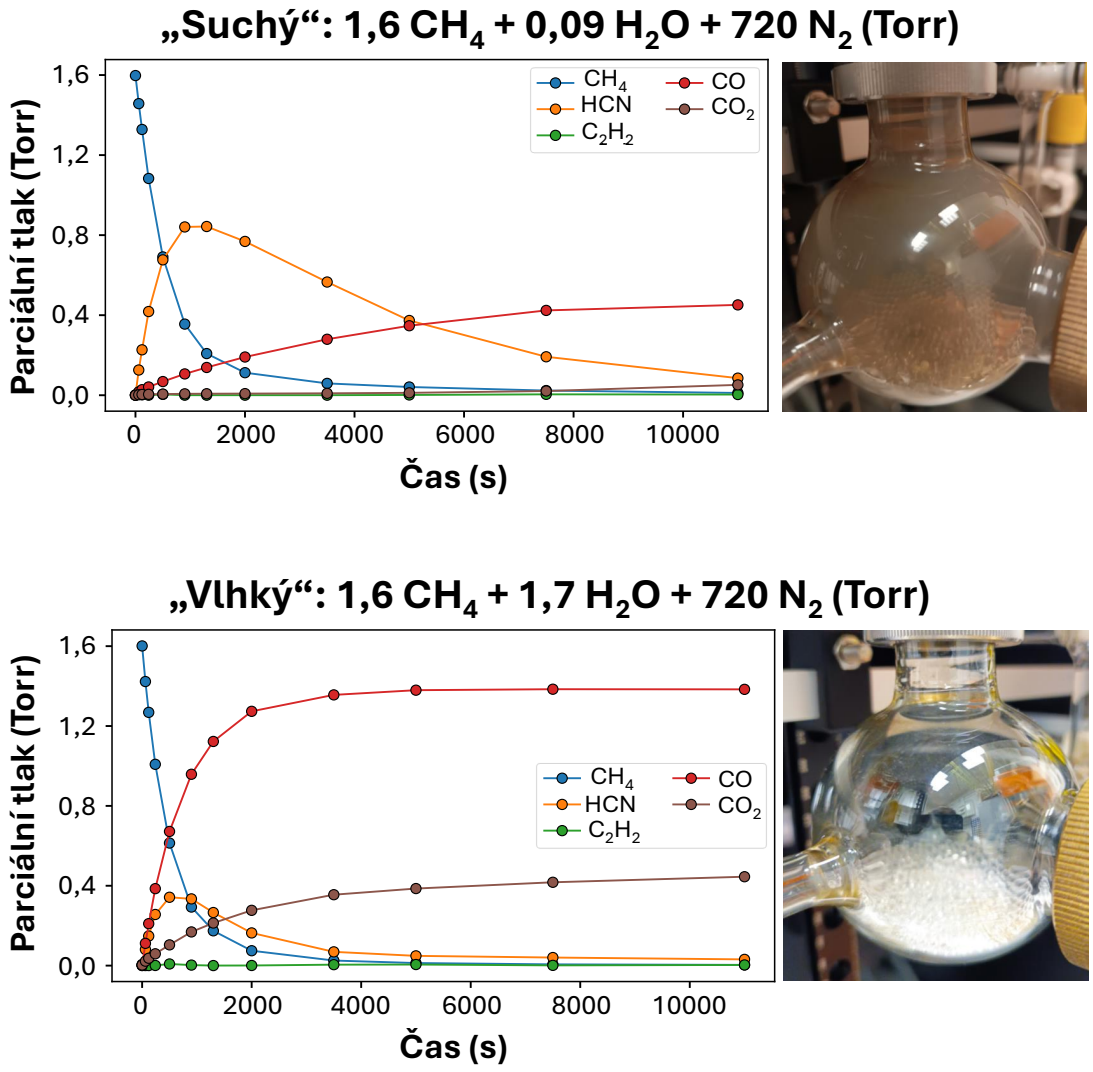
Studium impaktní chemie methanu v N_2 modelových atmosférách bylo provedeno analogicky ke studiu stability HCN (viz **Sekce 4.2.1**): na experimentální aparatuře ELISE v uspořádání pro LIDB experimenty byly provedeny dvě série experimentů obsahujících rozdílná počáteční množství CH_4 a H_2O v N_2 atmosféře o celkovém tlaku ∼720 Torr.

První série zahrnovala 12 experimentů obsahujících vždy přibližně konstantní množství CH_4 (∼0,2 obj. %) a rozdílná množství H2O (<0,02–2,1 obj. %). Další 3 experimenty obsahovaly rozdílné množství CH_4 (0,4–2,2 obj. %) a minimální množství vody (<0,02 obj. %). Všechny experimenty byly doplněny N_2 do celkového tlaku ∼720 Torr. Každá směs byla v definovaných intervalech ozařována laserem, přičemž celková doba ozařování, respektive množství dodané energie odpovídaly 11 000 s, respektive 50 000 J. Zamýšleným výstupem této studie je výpočet globálních rychlostních konstant methanové chemie analogickým postupem k chemii HCN. S ohledem na dosud probíhající práci zde tyto výsledky nejsou publikovány.

Na základě časové FTIR monitorování průběhu experimentů bylo nicméně zjištěno, že CH_4 v nosné atmosféře N_2 se působením simulovaného impaktního plazmatu rozkládá na HCN, C_2H_2 a pevnou fázi usazujících se na stěnách aparatury. V menší míře vzniká i C_2H_6, nicméně výtěžky jeho syntézy jsou vždy minimálně o řád menší nežli v případě HCN a C_2H_2 (viz ***Tabulka 4.2.3***). Pokud je v systému přítomna vodní pára, konverze je posunuta směrem k tvorbě CO a CO_2 na úkor vzniku HCN, C_2H_2 a pevné fáze. Modelové srovnání „suchého“ a „vlhkého“ experimentu obsahující podobné počáteční množství CH_4 (∼1,6 Torr) je pro vybrané podmínky ukázáno na Obrázku 4.2.9 (parciální tlak vody je pro přehlednost vynechán).

Z porovnání uvedených profilů je patrné, že v obou případech byl zachycen kompletní nárůst i pokles koncentrace vznikajícího HCN. Tento fakt je důležitý nejenom pro fitování globálních rychlostních rovnic vzniku HCN, ale také pro stanovení rychlostních konstant jeho rozkladu a jejich následné porovnání s rychlostními konstantami získanými v **Podsekci 4.2.1**–*Globální rychlostní konstanty*. Je rovněž zřejmé, že vznik HCN je upřednostňován v případě systému s menším množství vody. Stejný trend byl zachycen i v případě C_2H_2, nicméně na ***Obrázku 4.2.9*** je množství vznikajícího acetylenu minimální a v prezentovaných profilech se pohybuje na hranici pozadí. Profil nárůstu a rozklad acetylenu je pak lépe zachycen v experimentech s větším počátečním množstvím CH_4 uvedených na ***Obrázku 4.2.15*** a v ***Panelu B Obrázku 4.2.16***. Pokud je v systému rovněž přítomna vodní pára, vzniká i CO a CO_2. Oxid uhelnatý viditelný v profilu „suchého“ experimentu pravděpodobně pochází kontaminace vodou desorbující se ze stěn aparatury v průběhu experimentu.

Stejně jako při rozkladu HCN (viz **Sekce 4.2.1**) byl pozorován vznik pevné



Obrázek 4.2.9: *Časové profily „suchého“ a „vlhkého“ experimentu s přibližně stejným počátečním množstvím CH_4. Parciální tlak vody byl pro přehlednost vynechán. Zatímco průběh „suchého“ experimentu vykazuje větší konverzi CH_4 na HCN a tvorbu pevné fáze (fotografie), „vlhký“ experiment vykazuje dominantní konverzi CH_4 na CO a CO_2 a minimální vznik pevné fáze. CO vznikající v „suchém“ experimentu je zřejmě důsledkem vody adsorbované na skle a postupně uvolňované během experimentu. Pro lepší grafickou prezentaci jsou experimentální data proložena spojnicí. Nejde však o fit.*

fáze, jejíž tvorba je upřednostňována v systémech s menším obsahem vody (***Obrázek 4.2.9***). V tomto případě však její množství není určeno, protože kinetický model umožňující bilanci uhlíku není v současné době dokončen. Část vznikající pevné fáze může také pocházet z rozkladu HCN, který je v delších ozařovacích časech dominantní uhlíkatou sloučeninou. Nicméně vznik pevné fáze je pozorovatelný již v počátečních fázích laserového ozařování, kdy je dominantní složkou CH_4.

Druhá experimentální série zahrnovala 25 jednobodových experimentů, ve kterých byly zkoumány směsi s různým počátečním množstvím CH_4 (0,04–3,0 obj.%) a H_2O (<0,02–2,0 obj.%) v ∼720 Torr N_2, vystavené 420 s (1890 J) laserového ozařování (***Tabulka 4.2.3***). Prozatímním výsledkem této série je bilance uhlíku v plynných produktech a určení výtěžků (molec J^{-1}) jednotlivých plynných uhlíkatých produktů.

Vrchní část ***Obrázku 4.2.10*** ukazuje molární bilanci uhlíku v plynných produktech v závislosti na počátečním množství CH_4 a H_2O. Molární zlomky jednotlivých uhlíkatých produktů x_i byly určeny podle rovnice

$$x_i = \frac{n_i p_i}{p_{\mathrm{HCN}} + 2p_{\mathrm{C_2H_2}} + 2p_{\mathrm{C_2H_6}} + p_{\mathrm{CO}} + p_{\mathrm{CO_2}}}, \tag{4.2.13}$$

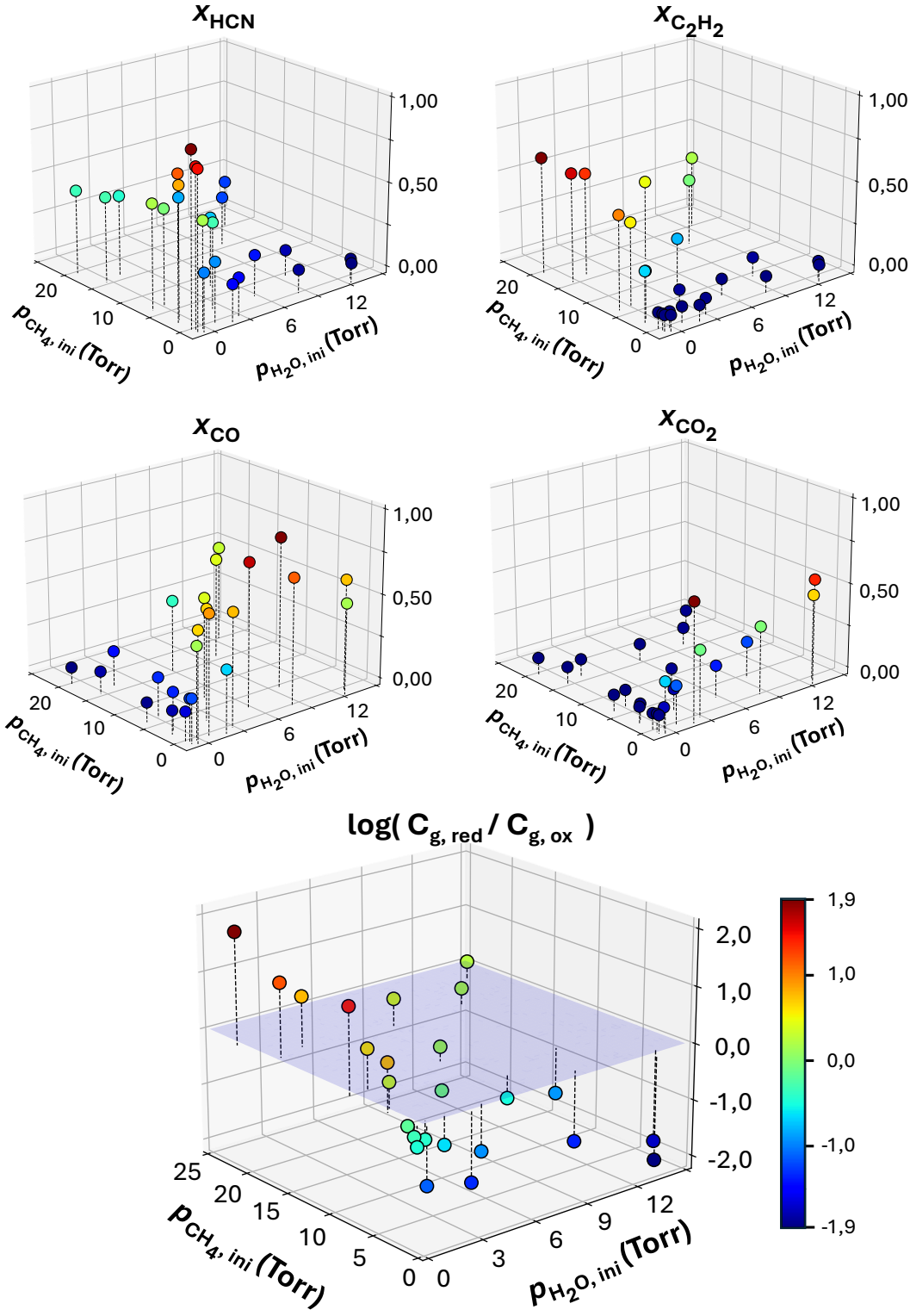
kde p_i je parciální tlak plynného C-produktu a n je počet atomů uhlíku v molekule (s ohledem na stechiometrii uhlíku).

Uvedené zlomky redukovaných (HCN, C_2H_2), respektive oxidovaných (CO, CO_2) produktů vykazují komplementární závislost na množství CH_4 i H_2O. S rostoucím počátečním množstvím CH_4 a/nebo klesajícím počátečním množstvím H_2O je preferován vznik redukovaných produktů a naopak. HCN mezi redukovanými produkty převládá u nižších množství CH_4, s rostoucím obsahem uhlíku se zvyšuje podíl acetylenu. Poměr vznikajícího HCN a C_2H_2 je studován v následujících sekcích. V rámci oxidovaných produktů je CO dominantní species za vyšších poměrů C/O; v oxidativnějším prostředí (nižší poměr C/O) dominuje oxid uhličitý.

Materiálovou bilanci uzavírá spodní část ***Obrázku 4.2.10*** znázorňující poměr redukovaného a oxidovaného uhlíku v plynných produktech, určeného jako

$$\log_{10}\left(\frac{C_{\mathrm{g,red}}}{C_{\mathrm{g,ox}}}\right) = \log_{10}\left(\frac{p_{\mathrm{HCN}} + 2p_{\mathrm{C_2H_2}} + 2p_{\mathrm{C_2H_6}}}{p_{\mathrm{CO}} + p_{\mathrm{CO_2}}}\right) \tag{4.2.14}$$

Tento poměr potvrzuje rostoucí redukční charakter plynných produktů podél zvyšujícího se množství CH_4 na úkor vody.



Obrázek 4.2.10: *Bilance uhlíku v plynných produktech v závislosti na počátečním množství CH_4 a H_2O. Ve vrchní části jsou uvedeny molární zlomky HCN, 2 × C_2H_2, CO a CO_2. Acetylen je vynásoben faktorem 2 s ohledem na bilanci uhlíku. Ve spodní části je zobrazena distribuce uhlíku mezi redukované (HCN, $2C_2H_2$) a oxidované (CO, CO_2) produkty. Vykreslená plocha určuje hodnotu logaritmu 0, tedy stav, kdy je distribuce uhlíku rovnoměrná mezi oxidované a redukované plynné produkty rovnoměrná.*

Zhodnocení výtěžnosti HCN

Výtěžky jednotlivých molekul F_i jsou určeny podle vztahu

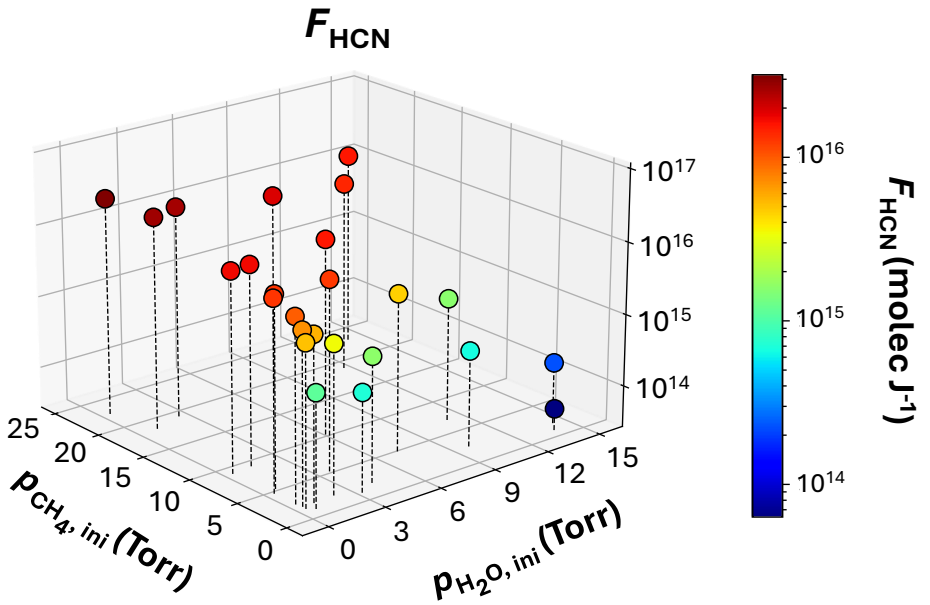
$$F_i = \frac{N_i}{E} = \frac{N_i}{tfE_{\text{pulsu}}}, \tag{4.2.15}$$

kde N_i počet vytvořených molekul i-té sloučeniny, E celkové množství energie deponované do systému určené energií jednoho pulsu E_{pulsu} (0,45 J) frekvencí ozařování f (10 Hz) a celkovou dobou ozařování t v sekundách. Množství vytvořených molekul N_i je určeno podle vztahu

$$N_i = \frac{p_i(t)V}{k_B T}. \tag{4.2.16}$$

kde $p_i(t)$ je parciální tlak dané složky (v Pascalech) v čase ozařování t, V je objem aparatury ELISE (8,5 $\times$ 10^{-4} m3), k_B je Boltzmanova konstanta (1,380649 $\times$ 10^{23} m^2 kg s^{-1} K^{-1}) a T je termodynamická teplota systému (300 K).

Výtěžky vzniklého kyanovodíku F_{HCN} jsou znázorněny na ***Obrázku 4.2.11***. Numerické hodnoty těchto výtěžků, společně s výtěžky C_2H_2, C_2H_6, CO a CO_2 jsou uvedeny v ***Tabulce 4.2.3***.



Obrázek 4.2.11: *Výtěžky syntézy kyanovodíku F_{HCN} v čase ozařování 420 s (1890 J) pro sérii experimentů kombinujících různé počáteční množství CH_4 a H_2O. Z uvedených hodnot lze pozorovat, že výtěžek HCN je závislý jak na množství přítomné vody, tak množství methanu.*

Výtěžek F_{HCN} sleduje stejný trend jako výše uvedený poměr $C_{\text{g,red}}/C_{\text{g,ox}}$ (***Obrázek 4.2.10***), a je tedy závislý na počátečních množstvích vody a CH_4. Stanovené výtěžky HCN se pohybují v rozsahu 6,3 $\times 10^{13}$–3,2 $\times 10^{16}$ molec J^{-1}, což je

o něco méně nežli výtěžky rozkladu kyanovodíku S_{HCN} v systémech s podobnými počátečními poměry C/O (viz ***Tabulka 4.2.2***). Tento rozdíl přisuzujeme odlišné povaze počátečních podmínek systémů HCN–H_2O–N_2 a CH_4–H_2O–N_2, možným počtem přítomných reakčních kanálů a množstvím energie dodané do systému. Zatímco v případě směsi HCN–H_2O–N_2 je kyanovodík hlavním reaktantem a jeho rozklad v průběhu experimentu (alespoň z počátku) dominuje, v případě CH_4–H_2O–N_2 je kanál vzniku HCN v konkurenci se vznikem dalších plynných produktů a pevné fáze. Stejné množství energie deponované do systému během jednoho pulsu je tak v případě směsi HCN–H_2O–N_2 spotřebováno zejména kanály rozkladu HCN, zatímco ve směsi CH_4–H_2O–N_2 je dodaná energie spotřebována pro vznik různých molekul, přičemž HCN je pouze jedna z nich.

Poznamenejme, že námi uvedené hodnoty všech výtěžků zahrnují maximální energii, která může být jedním pulsem (v našem experimentu) do systému deponována (tj. 0,45 J na jeden puls). Ve skutečnosti bude tato hodnota nižší, jelikož bude docházet ke ztrátám energie způsobené průchodem pulsu přes okno kyvety a procesům spojeným s rozptylem záření o plyn a emisí laserové jiskry. Ne všechna energie tak bude spotřebována probíhajícími reakcemi. V našem případě jsme zjistili, že při průchodu pulsu oknem kyvety dochází ke ztrátě energie přibližně 20 %. Borucki a kol. (1987) [451] určili, že v jejich systému (podobnému tomu našemu) je pouze zhruba polovina energie laserového pulsu (Nd:YAG 1064 nm, 15 ns, 0,2 J) absorbována plynem. Zbytek původní energie pulsu je poté ztracen výše zmíněnými procesy.

Vzhledem k nepřesnostem souvisejícím s takovýmto stanovením ztrát jsme se rozhodli vztahovat naše výtěžky k celkové deponované energii. Jakékoli zahrnutí ztráty energie by odpovídalo zvýšení výtěžků syntetizovaných molekul (počet vzniklých molekul by se dělil menším číslem). Z těchto důvodů lze námi prezentovaná data brát jako minimální výtěžnost syntézy molekul, jaké lze v našem systému za daných podmínek dosáhnout. Zahrnutím 50% efektivity energie pulsu stanovené Boruckim a kol. (1987) [451] by pak vedlo ke 100% nárůstu námi stanovených výtěžků.

Řada studií [22], [152], [378], [445] porovnává hodnoty výtěžků HCN, případně i dalších molekul, získaných v rámci LIDB experimentů za použití různých experimentálních postupů (vsádkový či průtokový reaktor), charakterů laserových pulsů (energie a délka pulsu, vlnová délka záření), délek ozařování (počet pulsů a celkové množství dodané energie.) a analytických koncovek (FTIR, GC-MS atd.). Výsledné hodnoty výtěžků HCN se poté pohybují v řádovém rozsahu 10^{16}–10^{17} molekul HCN syntetizovaných na jeden joule dodané energie. Stejných řádových hodnot dosahují v určitých experimentech i naše výsledky (viz ***Tabulka 4.2.3***).

Tabulka 4.2.3: *Výtěžky syntézy HCN, C_2H_2, CO a CO_2 v ∼1 bar N_2 atmosféře obsahující různá množství CH_4 a H_2O.*

Exp.	$p_{CH_4,ini}$	$p_{H_2O,ini}$	$p_{N_2,ini}$	C/O	t	p_{HCN}	$p_{C_2H_2}$	$p_{C_2H_6}$	p_{CO}	p_{CO_2}
		[Torr]			[s]			[molec J^{-1}]		
1	0,28	13,43	∼720	0,02	420	$6{,}31\times10^{13}$	$1{,}14\times10^{13}$	-	$1{,}55\times10^{15}$	$1{,}81\times10^{15}$
2	0,43	0,39	∼720	1,10	420	$1{,}12\times10^{15}$	-	-	$2{,}54\times10^{15}$	$9{,}23\times10^{14}$
3	0,52	2,87	∼720	0,18	420	$7{,}11\times10^{14}$	-	-	$1{,}61\times10^{15}$	$3{,}51\times10^{15}$
4	0,85	0,09	∼720	9,44	420	$5{,}06\times10^{15}$	-	-	$1{,}00\times10^{15}$	$4{,}37\times10^{13}$
5	1,23	13,92	∼720	0,09	420	$2{,}25\times10^{14}$	$1{,}93\times10^{13}$	-	$6{,}54\times10^{15}$	$4{,}73\times10^{15}$
6	1,24	0,12	∼720	10,33	420	$6{,}99\times10^{15}$	-	-	$1{,}31\times10^{15}$	$6{,}34\times10^{13}$
7	1,24	0,71	∼720	1,75	420	$5{,}57\times10^{15}$	-	-	$4{,}74\times10^{15}$	$3{,}36\times10^{14}$
8	1,32	3,83	∼720	0,34	420	$1{,}63\times10^{15}$	$3{,}32\times10^{13}$	-	$7{,}42\times10^{15}$	$3{,}8\mathrm{E}\times10^{15}$
9	1,35	1,81	∼720	0,75	420	$3{,}43\times10^{15}$	$1{,}44\times10^{13}$	-	$7{,}92\times10^{15}$	$1{,}71\times10^{15}$
10	1,81	0,05	∼720	36,20	420	$9{,}88\times10^{15}$	-	$1{,}02\times10^{14}$	$7{,}82\times10^{14}$	$3{,}62\times10^{13}$
11	1,85	9,45	∼720	0,20	420	$6{,}66\times10^{14}$	-	-	$1{,}08\times10^{16}$	$5{,}00\times10^{15}$
12	4,04	0,08	∼720	50,50	420	$1{,}28\times10^{16}$	$1{,}69\times10^{15}$	-	$7{,}02\times10^{14}$	$2{,}51\times10^{13}$
13	4,25	6,81	∼720	0,62	420	$4{,}62\times10^{15}$	$4{,}13\times10^{13}$	-	$2{,}39\times10^{16}$	$2{,}84\times10^{15}$
14	4,55	3,27	∼720	1,39	420	$1{,}25\times10^{16}$	$1{,}92\times10^{14}$	-	$1{,}70\times10^{16}$	$7{,}57\times10^{14}$
15	4,58	0,42	∼720	10,90	420	$1{,}29\times10^{16}$	$1{,}76\times10^{15}$	-	$2{,}54\times10^{15}$	$6{,}29\times10^{13}$
16	6,25	10,72	∼720	0,58	420	$1{,}60\times10^{15}$	$1{,}91\times10^{14}$	-	$2{,}12\times10^{16}$	$3{,}11\times10^{15}$
17	8,29	0,06	∼720	138,17	420	$1{,}73\times10^{16}$	$7{,}49\times10^{15}$	-	$5{,}77\times10^{14}$	$2{,}70\times10^{13}$
18	8,51	1,14	∼720	7,46	420	$1{,}72\times10^{16}$	$7{,}05\times10^{15}$	-	$5{,}06\times10^{15}$	$5{,}92\times10^{13}$
19	9,56	5,7	∼720	1,68	420	$1{,}57\times10^{16}$	$4{,}58\times10^{15}$	-	$2{,}52\times10^{16}$	$5{,}59\times10^{14}$
20	17,61	0,64	∼720	27,52	420	$2{,}68\times10^{16}$	$1{,}78\times10^{16}$	$5{,}66\times10^{14}$	$2{,}47\times10^{15}$	$2{,}77\times10^{13}$
21	17,66	7,03	∼720	2,51	420	$1{,}95\times10^{16}$	$1{,}28\times10^{16}$	$2{,}10\times10^{15}$	$2{,}30\times10^{16}$	$2{,}96\times10^{14}$
22	18,14	11,28	∼720	1,61	420	$1{,}43\times10^{16}$	$1{,}09\times10^{16}$	-	$3{,}72\times10^{16}$	$6{,}87\times10^{14}$
23	18,44	2,2	∼720	8,38	420	$2{,}63\times10^{16}$	$1{,}76\times10^{16}$	$1{,}28\times10^{15}$	$8{,}02\times10^{15}$	$6{,}68\times10^{13}$
24	21,8	0,11	∼720	198,18	420	$3{,}20\times10^{16}$	$2{,}35\times10^{16}$	$1{,}88\times10^{15}$	$6{,}18\times10^{14}$	$1{,}39\times10^{13}$
25	22,22	13,7	∼720	1,62	420	$1{,}58\times10^{16}$	$1{,}41\times10^{16}$	-	$4{,}07\times10^{16}$	$7{,}23\times10^{14}$

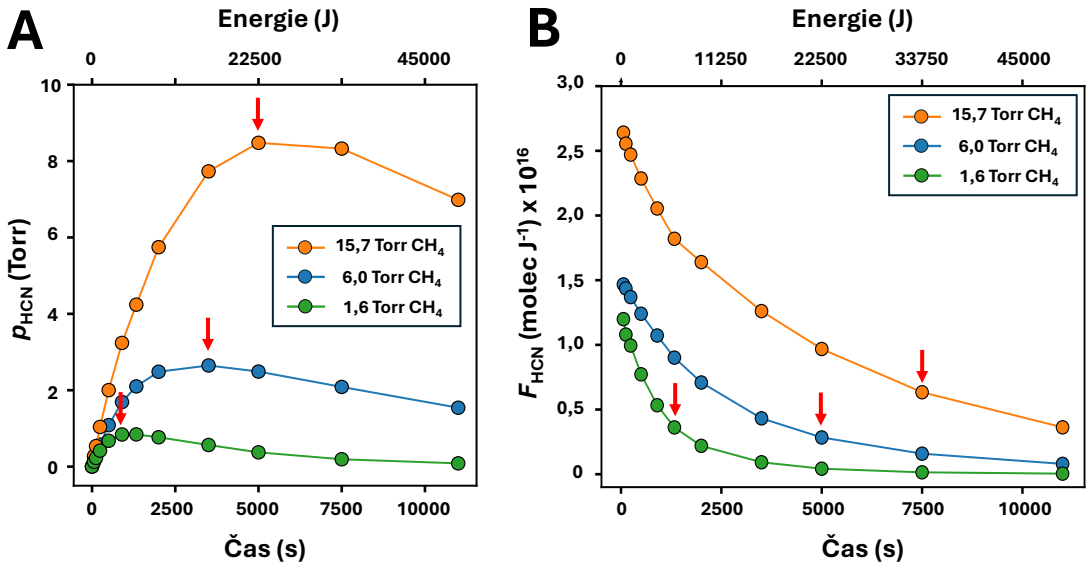
Tyto hodnoty tak mohou poskytnou řádový odhad LIDB syntézy a její použití pro vývoj atmosférických modelů zahrnujících efekty impaktního plazmatu [151], [152]. Detailnější porovnání výsledků z různých experimentů se nicméně jeví dosti netriviálním. Scatergood a kol. (1989) [445] například provedli experimentální simulaci impaktního plazmatu (Nd:YAG 1064 nm, 15 ns, 10 Hz, 0,2 J) ve směsích CH_4–H_2–N_2 (3–10 : 0–5 : 90–97 obj. %) v experimentální aparatuře typu vsádkového reaktoru. Jejich výsledky ukázaly, že v průběhu ozařovacího intervalu 4–160 s (8–320 J) dochází ke konstantnímu nárůstu koncentrací produktů (HCN, C_2H_2, C_2H_4 a C_2H_6). Na základě těchto poznatků dospěli k závěru, že výtěžky produktů v molec J^{-1} jsou konstantní (viz ***Obrázek 3*** v jejich publikaci) a jako takového mohou být lineárně škálovány na energie srovnatelné s reálnými impaktními událostmi. Energetické výtěžky (molec J^{-1}) šokové LIDB syntézy jednotlivých molekul jsou od té doby tradičně násobeny energií jednotlivé impaktní události či roční deponovanou energií za účelem získaní odhadu produkce molekul syntetizovaných impakty [22], [151], [152], [378].

Jako takzvaný *single-impact event* lze například uvést Tunguzský meteor, který uvolnil do atmosféry energii [452] v řádu 10^{16} J, nebo těleso, jehož dopad pravděpodobně vyhubil dinosaury a vytvořil Chicxlubksý kráter (Yucatán, Mexiko) a jímž deponovaná energie je odhadována v řádu 10^{23} J [453]. Průměrná roční deponovaná energie pro Zemi v období pozdního velkého bombardování (LHB) je poté odhadována v řádu 10^{17}–10^{20} J rok^{-1} [18].

Naše výsledky však ukazují, že interpretace takto získaných energetických výtěžků je netriviální a v případě podrobnějšího modelování impaktní chemie je potřeba určitá modifikace stávajícího přístupu. Na ***Obrázku 4.2.12*** je znázorněna závislost energetického výtěžku syntézy HCN na délce ozařování směsi a počátečním množství CH_4. Z časového vývoje parciálního tlaku HCN (***Panel A***) je patrná (předpokládaná) korelace množství vzniklého HCN a přítomného CH_4. Z ***Panelu B*** je zřejmé, že hodnota energetického výtěžku syntézy HCN s dobou ozařování klesá. Důvodem je postupně snižující se rychlost vzniku HCN a (po překonání svého maxima – červené šipky) jeho následný rozklad.

Experimenty provedené Scatergoodem a kolektivem (1989) [445] pak pracují s deponovanou energií (8–320 J), která se pohybuje v rámci prvních dvou experimentálních bodů našeho měření. Autoři ve svých experimentech navíc použili množství CH_4 v rozsahu 3–10 obj. % (20–70 Torr v 1bar atmosféře), což je více než v případě 15,7 Torr (∼2 obj. %) v ***Panelu A***. Uvážíme-li, že množství vznikajícího HCN se bude s přibývajícím CH4 stále zvyšovat, může se v takto krátkých intervalech ozařování jevit přírůstek HCN konstantním. Delší ozařovací časy nicméně jednoznačně ukazují, že dané výtěžky klesají a pro správnou intepretaci dat z laserových experimentů musí být mimo množství dodané energie zahrnována informace o počátečním složení systému a jeho konverzi v čase.

Využitelnost takto získaných výtěžků lze diskutovat například při odhadech



Obrázek 4.2.12: *Syntéza HCN v závislosti na čase ozařování a počátečním množství CH_4.* ***Panel A****: časové profily parciálních tlaků HCN v závislosti na vsádce CH_4. Maximum jednotlivých křivek je znázorněno červenými šipkami.* ***Panel B****: závislost energetických výtěžků HCN v čase pro různé vsádky CH_4.*

produkce molekul při *single-impact* událostí. Uvážíme-li počáteční složení atmosféry (množství CH_4) a zavedeme-li předpoklad, že energie jedné impaktní události bude určovat velikost plazmového „reaktoru“ (více energie → větší plazma; větší plazma → více zreagované atmosféry a více vytvořených molekul) mohou být takto získané výtěžky aplikovány pro odhad množství vzniklých molekul účinkem jednoho impaktu.

Budeme-li však uvažovat vystavení atmosféry sérii impaktních událostí v průběhu určitého časového intervalu (roky, staletí, tisíciletí či miliony let), je nutné brát rovněž v úvahu efekty spojené se změnou množství reaktantů v atmosféře a s tím související změnou v rychlosti produkce jednotlivých molekul impaktním plazmatem. Veškeré tyto parametry by měly být zahrnuty v případném matematickém modelu. K těmto odhadům (*constraints*) může posloužit experimentální uspořádání aparatury ELISE, která v průběhu ozařování využívá aktivního průtoku modelové atmosféry, čímž „resetuje“ počáteční podmínky systému.

Důležitá je rovněž diskuse počátečního složení plynných modelových atmosfér. Rimmer a kol. (2019) [152] například studovali účinky LIDB-simulovaného impaktního plazmatu v modelové atmosféře o celkovém tlaku ∼1 bar a ekvimolárním množství CH_4–CO–N_2. Ačkoli nebylo nikdy stanoven maximální limit obsahu methanu v planetárních atmosférách, tak 33 obj. % se jeví jako značně nadhodnocené množství, uvážíme-li, že obsah CH_4 v tak redukční atmosféře jakou má Titan, se pohybuje v rozmezí 2–5 obj. % (viz úvod **Sekce 4.2.2**). Kromě toho autoři získané energetické výtěžky HCN a C_2H_2 následně škálují pro odhad vzniku těchto molekul v atmosféře s obsahem CH_4 10 obj. %. S ohledem na naše výsledky je

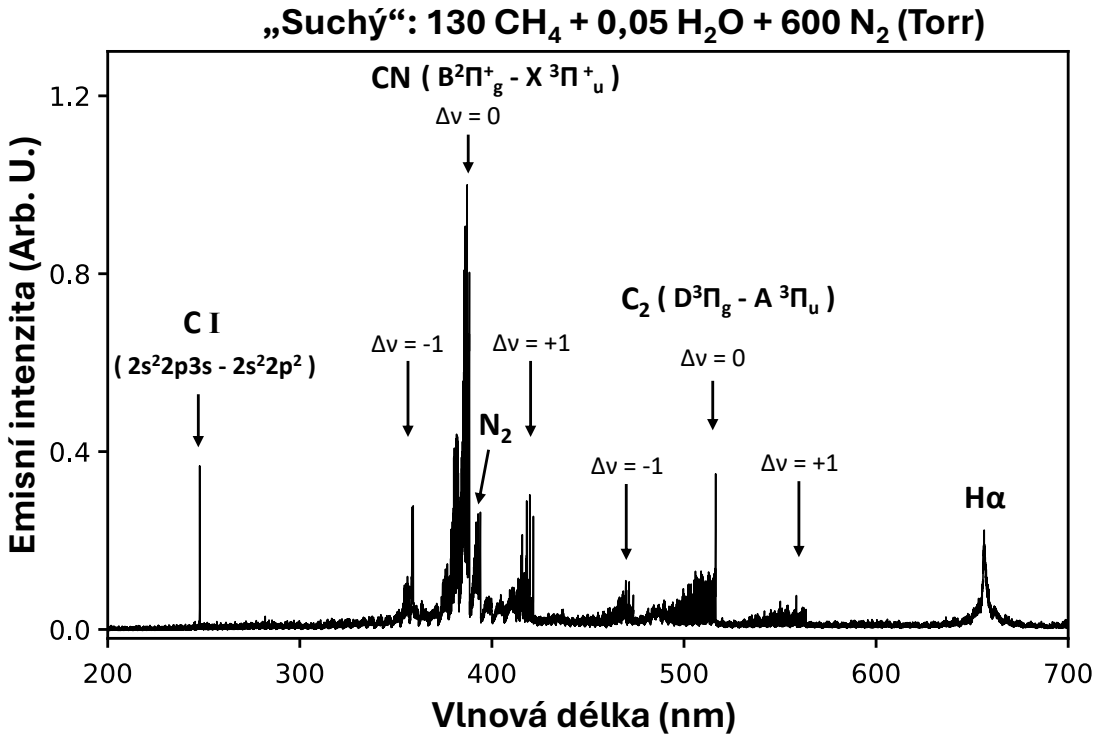
pak zřejmé, že množství vznikajících produktů bude odlišné v případě atmosféry s 10% a 33% obsahem methanu. Navíc, jak ukazují naše výsledky v následujících **Podsekcích** **4.2.2**–*UV-Vis emise laserové jiskry* a **4.2.2**–*Vznik HCN a C_2H_2*, počáteční množství CH_4 ovlivňuje vzájemný poměr vznikajících HCN a C_2H_2. Ke stejnému závěru jsme došli i v naší předchozí studii zabývající se stabilitou a rozkladem benzenu během impaktů [353].

V neposlední řadě je nutné poukázat na samotnou filozofii používaných energetických výtěžků LIDB produkce molekul. Vztahovat počet syntetizovaných molekul na množství energie deponované laserovým pulsem je rovněž dosti netriviální úlohou. V případě laserových experimentů odpovídá energie pulsu počtu fotonů v pulsu obsažených. Samotný puls je nicméně rovněž charakterizován svou délkou (v našem případě 6 ns, 15 ns pro Scatergood a kol. (1989) [445] a pro Rimmer a kol. (2020) [152] dokonce 0,35 ns), ve které je tento počet fotonů „koncentrován“. Z fyzikálního hlediska je tak pro charakterizaci samotného LIDB vhodné místo energie uvažovat spíše intenzitu záření, která zohledňuje množství energie dodané na jednotku plochy za jednotku času. Rozdíly v rámci různých experimentálních provedení mohou rovněž souviset s vlnovou délkou laserového záření. Svou roli může rovněž sehrát i rozdíl v podobě vsádkových reaktorů a uzavřených reaktorů s aktivním mícháním (aparatura ELISE).

Vyřešení výše popsaných nedostatků bude předmětem výzkumu následujících let. Při přípravě atmosférických modelů zahrnujících efekt impaktního plazmatu budou muset být doposud publikované energetické výtěžky z LIDB experimentů, včetně námi zde prezentovaných, přehodnoceny vzhledem k experimentálnímu provedení.

UV-Vis emise laserové jiskry

Přesný reakční mechanismus odehrávající se v našich experimentech při působení laserové jiskry není v současnosti znám a jeho identifikace bude předmětem následující studie. Nicméně, základní identifikace species přítomných v LIDB byla provedena pomocí UV VIS emisní spektroskopie. Spektrum LIDB vybraného „suchého“ experimentu obsahující ∼20 obj.% CH_4 v nosném atmosféře N_2 a minimálním množstvím H_2O (<0,01 obj. %) je znázorněno na ***Obrázku 4.2.13***.

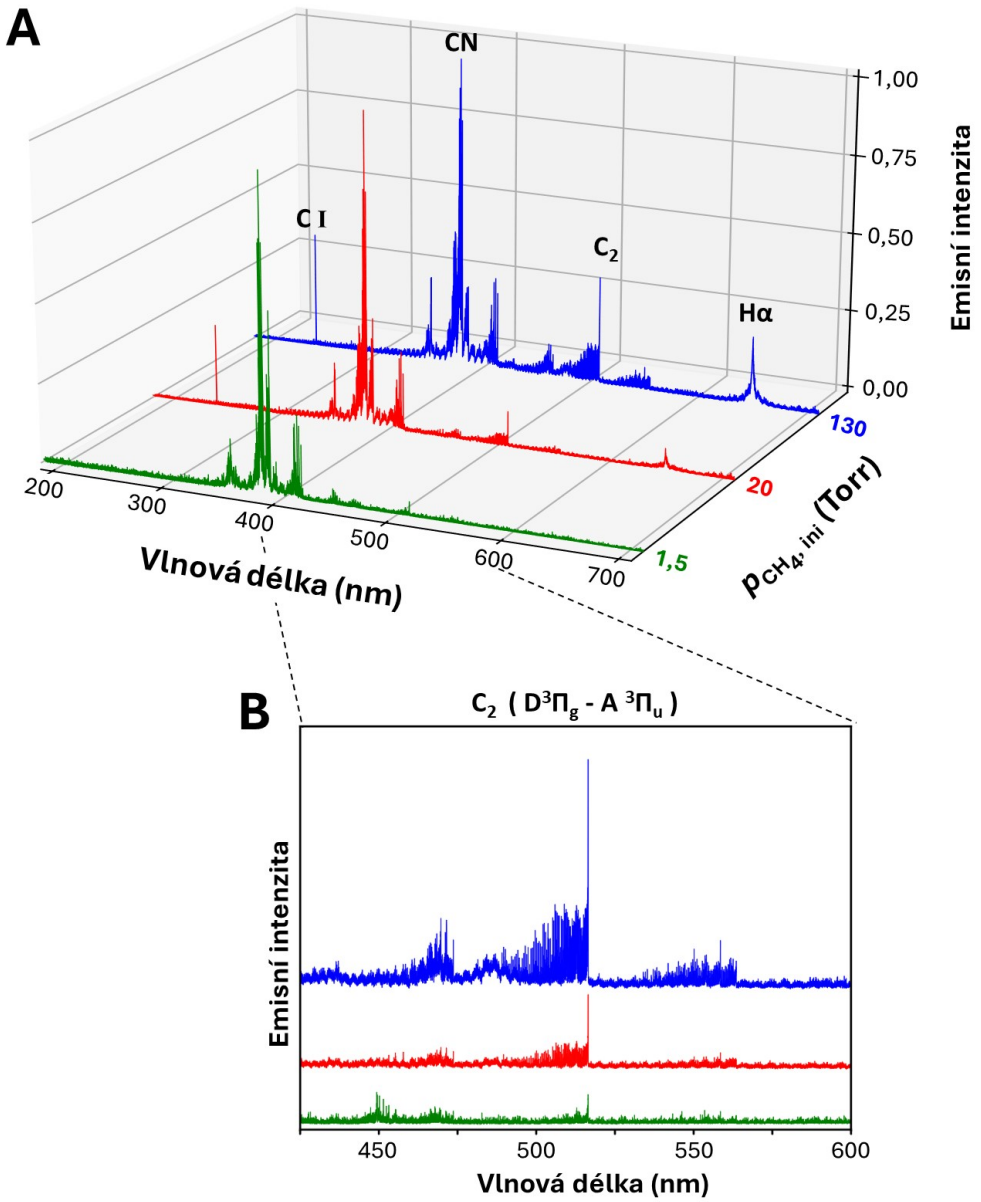


Obrázek 4.2.13: *Emisní spektrum LIDB ve směsi obsahující 130 Torr CH_4, minimum vody a nosný plyn N_2. Spektrum bylo zaznamenáno od 10 ns po zažehnutí plazmatu (optický trigger) s délkou akvizice 50 µs. Tím bylo zajištěno, že zaznamenané spektrum bude zahrnovat emisi z celého časového vývoje jiskry. Pro zvýšení poměru signál/šum bylo zprůměrováno 20 jednotlivých měření.*

Spektrum ukazuje přítomnost radikálů CN a C_2, pásu excitovaného N_2 a atomárních linií neutrálního uhlíku (C I) a vodíku (Hα). Toto pozorování naznačuje, že alespoň část vsádky CH_4 je v průběhu LIDB atomizována a ve směsi jsou přítomny radikální částice, jejichž rekombinace vede na stabilní molekuly HCN, respektive C_2H_2. Uvedené spektrum je zprůměrováno přes celý čas trvání jednoho LIDB (viz popisek), což znamená, že nelze říci, zda například atomární uhlík koexistuje s radikály CN a C_2 ve stejném čase či nikoli. Pro detailnější studium mechanismu se v budoucnu nabízí spektroskopie s časovým rozlišením.

Chování laserové jiskry v závislosti na počátečním množství suchého CH_4 popisuje ***Obrázek 4.2.14***. Z uvedených grafů plyne, že s rostoucím počátečním množstvím CH_4 roste intenzita emisního pásu C_2 vůči CN, což je v souladu s relativním zastoupením syntetizovaných C_2H_2 a HCN určených FTIR spektroskopií

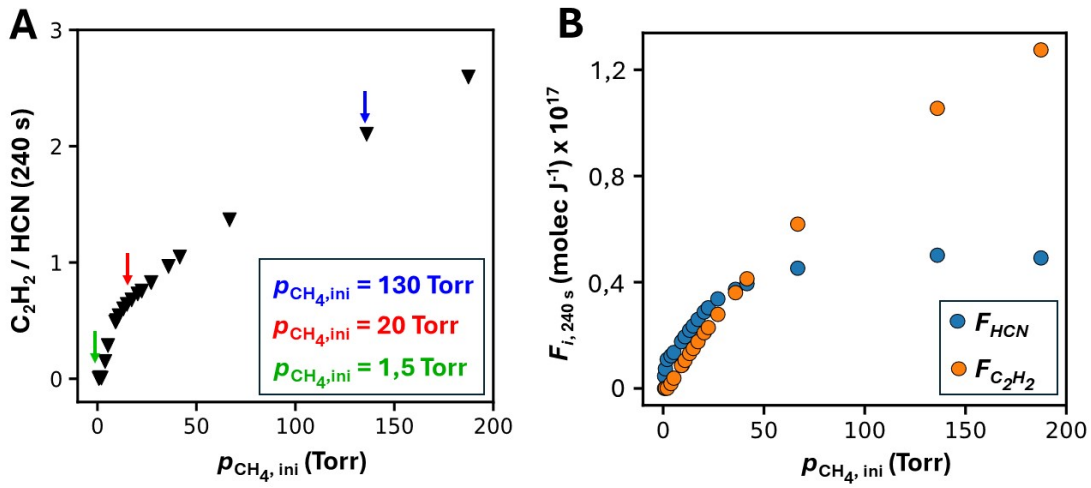
(viz ***Obrázek 4.2.15***). Je však nutno podotknout, že samotný poměr intenzit radikálů CN a C_2 nenese informaci o jejich absolutním zastoupení v plazmatu (C_2 může být v plazmatu více, i když je jeho emise menší než emise CN a naopak). Z pozorování však vyplývá, že s rostoucím množstvím CH_4 je v plazmatu obohacován výskyt C_2 vůči CN.



Obrázek 4.2.14: *Emisní spektra LIDB ve směsi CH_4/N_2 s různým vsádkami methanu.* ***Panel A****: UV–Vis spektra v celém měřeném rozsahu. Intenzita spekter je škálována vůči maximu pásu CN (388 nm). Ze spekter je tak zřejmé, že se vzrůstajícím počátečním množstvím CH_4 roste intenzita radikálu C_2 vůči radikálku CN.* ***Panel B****: detail zaměřený na intenzitu emise radikálu C_2.*

Vznik HCN a C_2H_2

Jak bylo popsáno v **Podsekci 4.2.2**–*Produkty LIDB ve směsi CH_4–H_2O–N_2* a ukázáno na ***Obrázku 4.2.10***, množství vody přítomné v systému CH_4–N_2 ovlivňuje distribuci uhlíku mezi redukované (HCN, C_2H_2) a oxidované (CO, CO_2) produkty. Vsádka CH_4 poté určuje relativní zastoupení vzniklého HCN a C_2H_2.

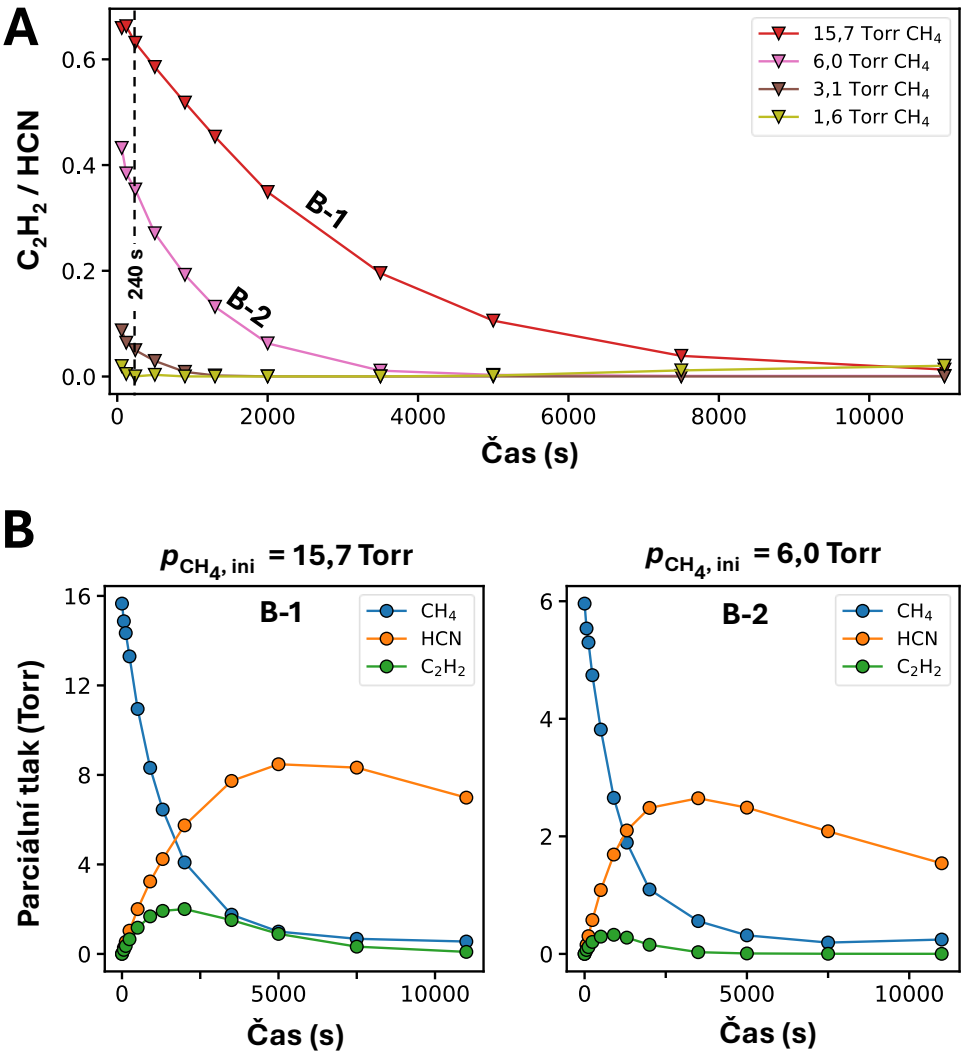


Obrázek 4.2.15: *Vliv počátečního množství CH_4 na poměr vznikajících HCN a C_2H_2.* ***Vlevo****: směšovací poměr vzniklého C_2H_2 ku HCN po 240 s laserového ozařování (1080 J). Barevné šipky označují experimenty, pro které bylo měřeno emisní spektrum LIDB (viz Obrázek 4.2.14)* ***Vpravo****: výtěžky HCN (modrá) a C_2H_2 (oranžová) (molec J^{-1}).*

Závislost formování HCN a C_2H_2 v suchých experimentech s různým počátečním množstvím CH_4 je uvedena na ***Obrázku 4.2.15***. S ohledem na velké množství vznikající pevné fáze (zejména v experimentech se vsádkou CH_4 více než 10 Torr) jde o hodnoty pořízené v experimentálním čase ozařování 240 s (1080 J). V levé části je znázorněn směšovací poměr vzniklých C_2H_2 a HCN, detekovaných pomocí FTIR spektroskopie ve vychladlé promíchané směsi. Barevnými šipkami jsou znázorněny experimenty, u nichž byla současně měřena i emise plazmatu (viz ***Obrázek 4.2.14***). Z jejich porovnání těchto obrázků je zřejmé, že se zvyšující se vsádkou CH_4 roste jak zastoupení radikálu C_2 vůči CN v plazmatu (***Obrázek 4.2.14***), tak směšovací poměr vznikajících C_2H_2 a HCN (***Obrázek 4.2.15***). V pravé části ***Obrázku 4.2.15 j***sou uvedeny výtěžky HCN a C_2H_2 (molec J^{-1}). Z grafu je patrné, že v oblastech počínajících 50 Torr CH_4 dochází k ustalování množství vznikajícího HCN, zatímco produkce C_2H_2 se stále zvyšuje.

Tento jev je však patrný pouze v počátečních experimentálních časech, jak pro 4 vybraná složení ukazuje ***Obrázek 4.2.16***, ***Panel A***. Z výnosů je patrné, že ve všech případech směšovací poměr asymptoticky klesá k hodnotám 0–0,1, tedy k hodnotám, které jsou vzhledem k ***Obrázek 4.2.15*** nepodstatné. Toto chování lze vysvětlit vývojem parciálních tlaků obou produktů, viz ***Obrázek 4.2.16***, ***Panely A*** a ***B***. Grafy znázorňují, že počátečně vzniklý C_2H_2 je ve směsi spotřebováván, zatímco množství HCN stále narůstá. V nadbytku N_2 je

tedy pravděpodobné, že vzniklý acetylen je transformován na kineticky stabilnější kyanovodík, a na konci experimentu tak ve směsi téměř chybí. HCN je naproti tomu stále přítomen ve významném množství a jeho rozpad je pozorován později než rozpad C_2H_2.



Obrázek 4.2.16: *Časový vývoj poměru C_2H_2/HCN ve vychladlé směsi.* ***Panel A****: časový vývoj C_2H_2/HCN ve čtyřech vybraných experimentech s různým počátečním množstvím CH_4. Z uvedených profilů je zřejmé, že všech případech tento poměr monotónně klesá. Vertikální čarou je znázorněn čas $t = 240$ s, který odpovídá ozařovacímu času experimentů uvedených na* ***Obrázku*** *4.2.15. Bod $t = 0$ s byl z důvodu přehlednosti vynechán.* ***Panel B****: časové profily parciálních tlaků methanu (modrá), kyanovodíku (oranžová) a acetylenu (zelená) pro dva vybrané experimenty s rozdílným počátečním množstvím methanu.*

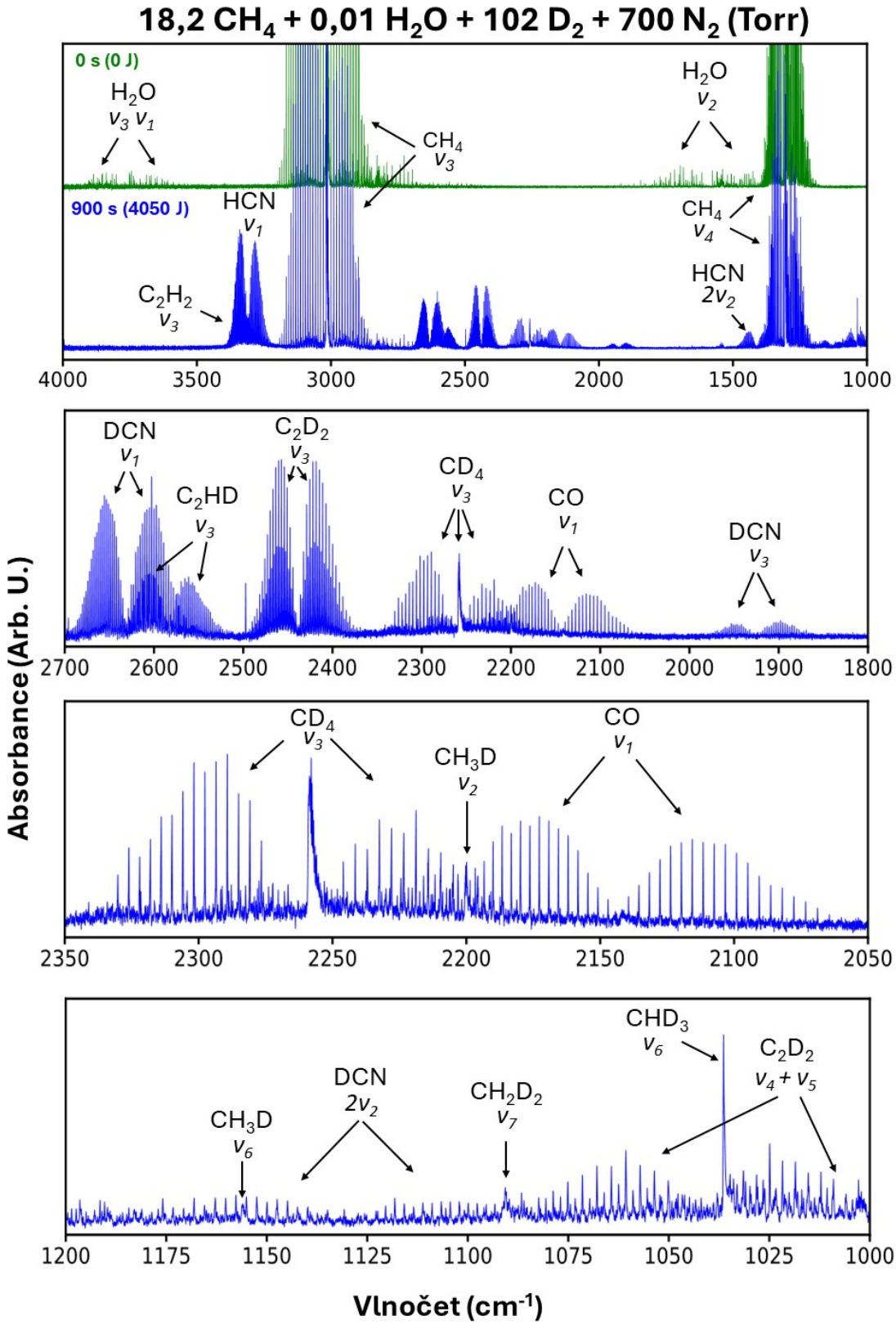
Experimenty s D_2

Analogicky k experimentům dokazujícím reformování HCN (viz **Podsekce 4.2.1**–*Reformace HCN pomocí experimentů s D_2*) byly provedeny experimenty prokazující, že atmosférický CH_4 je v průběhu působení simulovaného impaktního plazmatu také částečně reformován. Experimentálně lze tento jev demonstrovat pomocí izotopického značení, jehož výsledky ukazují pro vybrané podmínky ***Obrázky 4.2.17*** a ***4.2.18***. Zatímco vsádka obsahuje pouze CH_4, zbytkové množství vody a IR neaktivní D_2, respektive N_2, po ozáření směsi v čase 900 s pozorujeme všechny relevantní isotopology methanu, tedy CH_4, CH_3D, CH_2D_2, CHD_3 i CD_4. Současně pozorujeme i vznik relevantních isotopologů kyanovodíku (HCN a DCN) acetylenu (C_2H_2, C_2HD a C_2D_2). Seznam identifikovaných vibračních modů těchto sloučenin je uveden v ***Tabulce 4.2.4***. Tyto výsledky mohou přispět k sestavení kinetického modelu impaktní chemie methanu. Kvantifikace jednotlivých deuterovaných produktů však zatím nebyla provedena, protože dosud nebyly publikovány parametry přechodů těchto molekul potřebné pro bezkalibrační vyhodnocení (viz **Sekce 3.2.1**). V době sepsání této práce navíc nebyly k dispozici příslušné standardy potřebné pro klasické metody vyhodnocení.

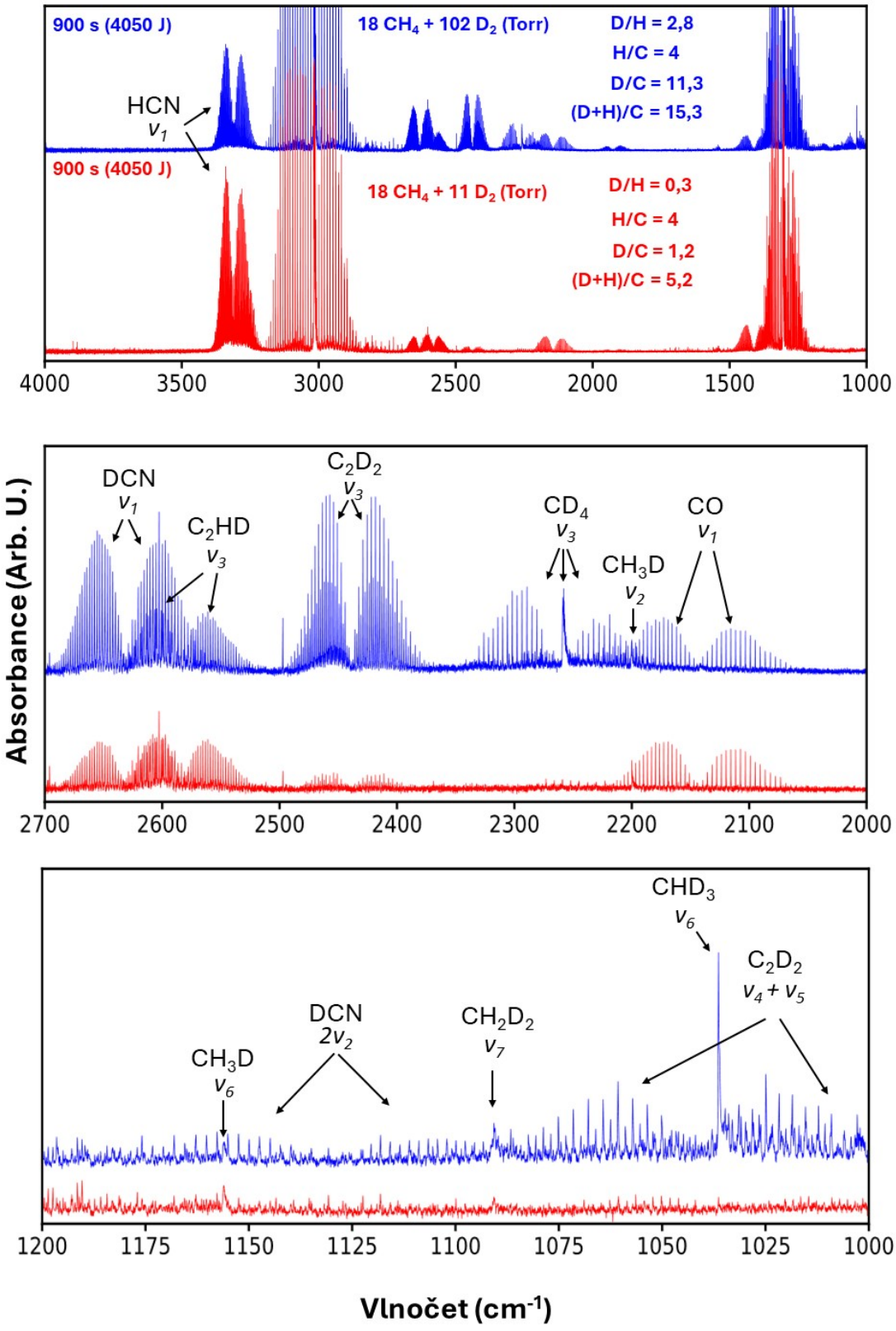
Základní představu o probíhajících dějích lze nicméně získat z prostého porovnání intenzit absorpčních pásů jednotlivých molekul v rámci experimentů s různým poměrem CH_4 a D_2 (***Obrázek 4.2.18***). Porovnáním experimentů obsahujících shodné počáteční množství CH_4 ($\sim$18 Torr) a rozdílné množství D_2 (11 a 102 Torr) pozorujeme nárůst množství vzniklých deuterovaných produktů. Výrazný rozdíl je pozorován zejména v případě CD_4, C_2HD, CHD_3 a DCN. Toto pozorování je v souladu s odpovídajícím poměrem D/H ve směsi, a odráží tak roli kompetitivní rekombinace mezi vznikajícími uhlíkatými species a radikály D a H. Naopak v případě C_2D_2 lze pozorovat spíše vznik ustáleného stavu nezávislého na poměru D/H. Pro úplnost poznamenejme, že molekuly CH_3D a CH_2D_2 se pohybují na detekčním limitu aparatury, není však jisté, zda kvůli limitní koncentraci nebo nízkým (neznámým) absorpčním koeficientům.

Tabulka 4.2.4: *Identifikované vibrační mody CH_4, HCN a C_2H_2 a všech jejich izotopologů.*

Molekula	Mód	Vlnočet [cm^{-1}]	Typ vibrace
HCN	ν_1	3311	C–H stretch
	$2\nu_2$	1411	ohyb
DCN	ν_1	2630	C–D stretch
	$2\nu_2$	1128	ohyb
	ν_3	1925	C≡N stretch
C_2H_2	ν_3	3289	C–H stretch, asymetrický
	$\nu_4+\nu_5$	1329	ohyb, asymetrický + symetrický
C_2HD	ν_1	3336	C–H stretch
	ν_3	2585	C–D stretch
C_2D_2	ν_3	3289	C-D stretch, asymetrický
	$\nu_4+\nu_5$	1040	ohyb, asymetrický + symetrický
CH_4	ν_3	3018	C–H stretch, asymetrický
	ν_4	1306	deformace, asymetrická
CH_3D	ν_3	2200	C–D stretch
	ν_6	1155	CH_3 rock
CH_2D_2	ν_7	1090	CH_2 rock
CHD_3	ν_1	2991	C–H stretch
	ν_6	1036	CD_3 deformace
CD_4	ν_3	2259	C–D stretch, asymetrický



Obrázek 4.2.17: *FTIR spektra experimentu obsahujícího methan a deuterium v atmosféře dusíku. Zelená: FTIR spektrum směsi před laserovým ozařováním. Modrá: FIT spektrum směsi po 900 s ozařování (4050 J). V detailech modrého spektra je uvedena identifikace všech izotopologů methanu, acetylenu a kyanovodíku.*



Obrázek 4.2.18: *FTIR spektra ozářených směsí (900 s; 4050 J) obsahujících stejné počáteční množství methanu (18,2 Torr) a různé počáteční množství D_2 (11 Torr červená, 102 Torr modrá).*

Impaktní syntéza HCN z dalších těkavých prekurzorů

V návaznosti na výše provedené experimenty byl proveden screening relevantních prekurzorů HCN odlišných od systému CH_4–H_2O–N_2. Tento zjednodušený screening je inspirován předchozími sekcemi a sleduje vliv různých zdrojů uhlíku, dusíku a redukčního vodíku na impaktní syntézu. Pro jednoduchost jsou studovány systémy s ne více než 4 plynnými složkami a zdrojem uhlíku je vždy právě jeden plyn.

V první fázi byl studován efekt NH_3 na výtěžnost syntézy HCN z CH_4. Amoniak může být jednak složkou redukovaných planetárních atmosfér, nebo může být přinesen samotným impaktorem, zejména jde-li o kometární tělesa [454]. Experimenty 1–4 v ***Tabulce 4.2.5*** ukazují výtěžky HCN, C_2H_2, CO a CO_2 ve směsích obsahujících přibližně stejné počáteční množství methanu a rostoucí množství NH_3. Z uvedených výtěžků F_{HCN} lze pozorovat kladný vliv přítomného amoniaku na množství vzniklého HCN. Tento výsledek je očekávatelný díky přítomnosti reaktivní formy dusíku, kterou již není nutné plazmatem aktivovat (dusík v $N^{-III}H_3$ se navíc nachází ve stejném oxidačním stavu jako HCN^{-III}). Podobné výhody využívá termální syntéza [455] HCN z hydridů v případě Andrussowova a/nebo Degussova procesu.

V další fázi byla studována efektivita syntézy HCN z oxidovanějších forem atmosférického uhlíku, tedy CO a CO_2, které vznikají v experimentech popsaných výše. Jako zdroj vodíku byl zvolen molekulární H_2. ***Tabulka 4.2.5*** uvádí výsledky experimentů ve směsích CO–N_2–H_2, respektive CO_2–N_2–H_2. Z výsledků je patrné, že CO může být zdrojem pro syntézu HCN, stejně tak že (zpětná) transformace CO na HCN (viz **Sekce 4.2.1**–*Globální rychlostní konstanty*) je možná, přestože její výtěžky jsou za srovnatelných podmínek řádově nižší než při syntéze z CH_4. Navíc pozorujeme, že množství CO ani H_2 výtěžek řádově neovlivňuje. Pozorované množství je tedy zřejmě limitní vzhledem k reakčním podmínkám. Jedno z vysvětlení je vysoká stabilita vazby CO, která může upřednostňovat reformování oxidu uhelnatého oproti kyanovodíku, a to i z případné atomizované směsi. Syntéza pravděpodobně není citlivá ani na zdroj vodíku či dusíku, protože experiment ve směsi CO–NH_3–N_2 vykazuje jen o málo vyšší výtěžnost než směs CO–N_2–H_2. Závěrem konstatujeme, že CO_2 je proti redukci na HCN stabilní; laserová jiskra ve směsi CO_2–N_2–H_2 generuje za našich podmínek pouze CO.

Tabulka 4.2.5: *Energetické výtěžky LIDB syntézy ve směsích obsahujících různé zdroje uhlíku a dusíku.*

	$p_{CH_4,ini}$	$p_{CO,ini}$	$p_{CO_2,ini}$	$p_{H_2,ini}$	$p_{NH_3,ini}$	$p_{H_2O,ini}$	$p_{N_2,ini}$	t	F_{HCN}	$F_{C_2H_2}$	F_{CO}	F_{CO_2}
	[Torr]							[s]	[molec J^-]			
1	7,66	-	-	-	-	<0,2	∼720	420	1,61 $\times 10^{16}$	6,36 $\times 10^{15}$	1,48 $\times 10^{15}$	1,61 $\times 10^{14}$
2	8,92	-	-	-	3,25	<0,2	∼720	420	2,29 $\times 10^{16}$	6,34 $\times 10^{15}$	9,38 $\times 10^{14}$	2,17 $\times 10^{13}$
3	8,88	-	-	-	10	<0,2	∼720	420	2,99 $\times 10^{16}$	3,24 $\times 10^{15}$	2,11 $\times 10^{15}$	7,51 $\times 10^{13}$
4	8,81	-	-	-	43	<0,2	∼720	420	3,35 $\times 10^{16}$	-	1,26 $\times 10^{15}$	4,22 $\times 10^{13}$
5	-	11,8	-	12	-	<0,2	∼720	420	8,74 $\times 10^{14}$	-	-	2,62 $\times 10^{15}$
6	-	10,5	-	100	-	<0,2	∼720	420	5,83 $\times 10^{14}$	-	-	1,17 $\times 10^{15}$
7	-	100	-	100	-	<0,2	∼720	420	1,17 $\times 10^{15}$	-	-	2,33 $\times 10^{15}$
8	-	13,12	-	-	12,54	<0,2	∼720	420	1,60 $\times 10^{15}$	-	-	7,29 $\times 10^{14}$
9	-	-	11,33	20	-	<0,2	∼720	420	-	-	3,85 $\times 10^{16}$	-

Impaktní syntéza HCN při rozkladu organické hmoty

Pro získání ucelenějšího pohledu na impaktní syntézu HCN byla provedena screeningová série experimentů simulujících rozklad organické hmoty účinky impaktního plazmatu. Předkládaná série pilotních experimentů tak navazuje na **Sekci 4.1**, kde je studována organická hmota v primitivních planetárních materiálech, i **Sekci 4.2** studující syntézu HCN působením impaktního plazmatu modelové planetární atmosféry. Na rozdíl od této sekce je však zdrojem uhlíku, případně i dusíku, pevná látka. Navržený screening je opět zjednodušený, diskutuje však trendy, které mohou být předmětem navazujícího výzkumu.

V tomto modelovém scénáři může být organická hmota součástí dopadajícího tělesa (viz **Sekce 4.1** nebo autorova publikace [33]), stejně tak může jít o organickou hmotu přítomnou na povrchu planety, například syntetizovanou v impaktním kráteru (viz **Sekce 4.3** nebo autorova publikace [27]).

Pro tyto experimenty byla použita aparatura ELISE v kombinaci s kyvetou designovanou pro ablaci pevných vzorků (viz ***Obrázek 3.2.3***). Modelové organické látky byly smíšeny s minerální matricí, slisovány do tablety a vystaveny účinkům laserového plazmatu. Jako minerální matrice byly zvoleny fylosilikát (2:1) ze třídy smektitů montmorillonit (mmt) a směs minerálů v simulant marťanského regolithu MMS2 [392]. Jako modelové organické sloučeniny byly zvoleny jednoduché polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), nukleové báze, aminokyseliny, které odrážejí povahu organického materiálu vyskytujícího se v meziplanetární hmotě [3]. Rovněž byly testovány komplexní kyanidy a uhličitan. Vznik plynných produktů byl monitorován pomocí FTIR (více informací v **Sekci 3.2.5**).

Výsledky provedených experimentů shrnuje ***Tabulka 4.2.6***. Experimenty ***T-01*** a ***T-02*** představují slepé vzorky (pouze minerální matrice bez organické látky), přičemž v plynných uhlíkatých produktech byly detekovány pouze CO a CO_2. Jejich zdrojem je s největší pravděpodobností CO_2 adsorbovaný na povrchu minerálů. Mezi produkty byla rovněž detekována i vodní pára vzniklá odplyněním adsorbované vody. Přítomnost odplyněné vody byla pozorována ve všech experimentech, její množství však vyhodnocováno nebylo, a proto není součástí ***Tabulky 4.2.6***.

Experimenty ***T-03*** až ***T-07*** zahrnují jednoduché polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), jako jsou naftalen, anthracen a fenanthren. Bohatý aromatický charakter organické hmoty nalezené ve vzorcích asteroidu Ryugu a meteoritu Ivuna (CI) je podrobně diskutován v **Sekci 4.1**. PAHy ani použité minerální nosiče neobsahovaly dusík, takže pro případnou impaktní syntézu HCN byla použita ∼1 bar atmosféra N_2. Výsledky uvedené v ***Tabulce 4.2.6*** ukazují, že ablací PAHů v dusíkové atmosféře je možné získat HCN. Kromě kyanovodíku vzniká přibližně stejné množství C_2H_2 a menší množství CH_4. Většina uhlíku z přítomných PAHů je však oxidována na CO, jak je patrné z relativního složení plynných produktů a energetického výtěžku F_{CO}. Odchylky mezi jednotlivými

experimenty jsou způsobeny spíše jejich vlastní nepřesností, a proto nelze na základě uvedených dat přesně určit míru efektivity syntézy HCN z naftalenu, anthracenu a fenanthrenu. Stejně tak nejsou pozorovány žádné významné rozdíly mezi experimenty používající jako minerální nosič montmorilonit a MMS2.

Experimenty ***T-08*** až ***T-10*** zahrnují jednoduché modelové dusíkaté organické sloučeniny, jako je purinová báze adenin, pyrimidinová báze thymim a nejjednodušší aminokyselina glycin. Nukleové báze i aminokyseliny jsou běžnou složkou SOM v uhlíkatých chondritech [4], [175] i asteroidu Ryugu [256], [456]. V případě těchto experimentů bylo ukázáno, že impaktní syntéza HCN z dusíkaté organické hmoty může probíhat i bez přítomnosti dusíkaté atmosféry.

Z porovnání experimentů ***T-08*** a ***T-11*** lze potvrdit, že vyšší hmotnostní zlomek organické hmoty vede k očekávatelnému vyššímu výtěžku HCN. Naopak porovnání experimentů ***T-11*** a ***T-12*** neprokazuje jednoznačné zvýšení výtěžku HCN v přítomnosti dusíkaté atmosféry. V žádném z experimentů ***T-08*** až ***T-12*** nebyl pozorován vznik C_2H_2. Stejně tak v žádném z nich nelze, na rozdíl od experimentů s PAHy (***T-03*** až ***T-07***), jednoznačně říci, jestli je větší míra původní organické využita k syntéze HCN, nebo zda je oxidována na CO a CO_2. Ve všech těchto experimentech bylo identifikováno také stopové množství NH_3.

Experimenty ***T-08*** až ***T-10*** zahrnují jako výchozí látky komplexní kyanidokomplexy $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ (žlutá krevní sůl, ZKS) a $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ (červená krevní sůl, CKS). Smith a kol. (2019) [404] sice prokázali přítomnost několika komplexních kyanidů v extraktech uhlíkatých chondritů, nicméně prebiotická role komplexních kyanidů je spíše spojována s povrchem planet [30], [457]. Práce Tonera a Catlinga (2019) [457] a Sasselova a kol. (2020) [30] využívají komplexní ferokyanidy (Fe^{2+}) jako „koncentrační rezervoár“ kyanidů. Atmosférický HCN se rozpouští v alkalických[2] lagunách/kráterech, přičemž vzniklý CN^- precipituje s přítomnými Fe^{2+} ionty za tvorby komplexních ferokyanidů. Takto vzniklé ferokyanidy tvoří sedimentární vrstvu, přičemž jejich termální degradace způsobená například vulkanismem či impaktem vede k tvorbě jednoduchých kyanidů, kyanamidů a nitridů. Následná hydrolýza těchto produktů poté vede k tvorbě HCN, H_2CN_2 a NH_3, jež mohou být využity v prebiotické syntéze [30].

Veškeré experimenty s komplexními kyanidy byly provedeny s čistými ZKS a CKS. Experimenty ***T-13*** a ***T-15*** reprezentovaly čisté bezvodé ZKS, respektive CKS, vystavené účinkům laserového plazmatu v ∼1bar atmosféře N_2. Vzhledem k absenci zdroje vodíku (kromě kontaminace adsorbovanou H_2O) vznik HCN pozorován nebyl. Dominantním plynným produktem byl CO, vzniklý pravděpodobně oxidací kyanidových skupin kyslíkem pocházejícím z adsorbované vody. V experimentech ***T-14*** a ***T-16*** byla jako zdroj vodíku použita atmosféra obsahující 100 Torr H_2 (a zbytek N_2). V obou případech byl pozorován vznik HCN, což značí přítomnost radikálů H a CN v laserovém plazmatu a schopnost jejich rekombi-

[2]HCN je slabá kyselina ($pK_a = 9{,}1$). Disociace atmosférického HCN tak bude favorizována spíše v prostředí zásaditějších lagunách/kráterech bohatých na výskyt uhličitanů.

nace na HCN. V případě CKS (***T-14***) bylo však pozorované množství vzniklého HCN vůči CO větší nežli v případě ZKS (***T-16***). Tuto skutečnost lze přisoudit elektronové struktuře obou komplexních kyanidů, kdy ferrokyanid (Fe^{2+}) ZKS představuje kineticky stabilnější 18elektronový systém, zatímco 17 elektronová valenční sféra ferrikyanid Fe^{3+} CKS pouští své ligandy ochotněji.

Porovnáním bezvodé ZKS (***T-16***) a trihydrátu ZKS (***T-17***) lze pozorovat negativní vliv přítomné vody na výtěžek impaktní syntézy HCN. Tato skutečnost podtrhuje již několikrát pozorovaný trend, kdy přítomnost vody snižuje výtěžnost vzniku HCN.

V posledním případě (***T-18***) byla studována možnost možnost impaktní syntézy HCN z $CaCO_3$. Uhličitany jsou součástí primitivních uhlíkatých chondritů [8], [33], [202], stejně tak jako mohou být přítomny na povrchu rané terestrické planety [457]. V experimentu (***T-18***) byl použit čistý $CaCO_3$ a ∼1bar atmosféra obsahující 100 Torr H_2 600 Torr N_2. Výsledné složení plynné fáze vznik HCN nepotvrdilo. Dominantními plynnými produkty byly CO a CO_2. V tomto případě tak ani výrazné množství vodíku v nosném plynu dusíku není schopno plazmochemické redukce uhličitanu. Pravděpodobným důvodem je zvýšená chemická stabilita C(IV), která stála i za neúspěchem syntézy HCN z plynného CO_2 v předešlé **Podsekci 4.2.2**–*Impaktní syntéza HCN z dalších těkavých prekurzorů.*

Závěrem je nutno podotknout, že prezentované experimenty byly zaměřeny pouze na FTIR studium plynných produktů. Pevná fáze v průběhu laserová ablace podléhá rovněž změnám, které mohou vést k tvorbě řady netěkavých produktů. Ty pak v reálném systému mohou představovat prachové částice a jiné aerosoly uvolněné do atmosféry při impaktu. Studium ablačního prachu a jeho vlivu na chemickou kinetiku ELISE experimentů bude předmětem navazujících studií.

Tabulka 4.2.6: *Zastoupení plynných produktů po ablaci modelového organického materiálu v minerální matrici určené pomocí FTIR.*

č.	Vzorek	Matrice	w/w	Atmosféra [Torr]	F_{HCN} [molec J^{-1}]	F_{CO} [molec J^{-1}]	HCN [obj. %]	C_2H_2 [obj. %]	CO [obj. %]	CO_2 [obj. %]	CH_4 [obj. %]	NH_3 [obj. %]
T-01	blank mmt	mmt	-	720 N_2	-	$2{,}9 \times 10^{15}$	-	-	57,1	42,9	-	-
T-02	blank MMS2	MMS2	-	720 N_2	-	$1{,}4 \times 10^{15}$	-	-	43,5	56,5	-	-
T-03	Naftalen	mmt	1:7	720 N_2	$4{,}3 \times 10^{15}$	$6{,}6 \times 10^{16}$	5,2	10,8	80,1	2,4	1,4	-
T-04	Fenantren	mmt	1:7	720 N_2	$2{,}5 \times 10^{15}$	$5{,}0 \times 10^{16}$	4,0	6,9	81,9	5,5	1,7	-
T-05	Fenantren	MMS2	1:7	720 N_2	$3{,}8 \times 10^{15}$	$8{,}0 \times 10^{16}$	3,9	12,2	81,9	1,5	0,6	-
T-06	Antracen	mmt	1:7	720 N_2	$4{,}6 \times 10^{15}$	$3{,}1 \times 10^{16}$	4,1	1,9	80,5	11,3	2,3	-
T-07	Antracen	MMS2	1:7	720 N_2	$8{,}7 \times 10^{14}$	$2{,}7 \times 10^{16}$	2,7	1,8	83,9	10,7	0,9	-
T-08	Adenin	MMS2	1:7	vacc	$8{,}1 \times 10^{14}$	$2{,}8 \times 10^{15}$	18,8	-	68,8	12,5	-	<1
T-09	Thymin	MMS2	1:7	vacc	$5{,}1 \times 10^{14}$	$8{,}6 \times 10^{15}$	4,5	-	77,3	18,2	-	<1
T-10	Glycin	MMS2	1:7	vacc	$1{,}0 \times 10^{15}$	$2{,}0 \times 10^{15}$	25,3	-	49,4	25,3	-	<1
T-11	Adenin	MMS2	1:1	vacc	$8{,}1 \times 10^{15}$	$4{,}3 \times 10^{15}$	62,7	-	33,3	3,9	-	<1
T-12	Adenin	MMS2	1:1	720 N_2	$3{,}0 \times 10^{16}$	$1{,}9 \times 10^{15}$	61,2	-	37,8	1,0	-	<1
T-13	$K_3[Fe(CN)_6]$	-	-	720 N_2	-	$1{,}3 \times 10^{15}$	-	-	96,2	3,8	-	-
T-14	$K_3[Fe(CN)_6]$	-	-	100 H_2 : 620 N_2	$1{,}8 \times 10^{16}$	$1{,}0 \times 10^{15}$	81,7	13,4	4,5	0,3	<1	-
T-15	$K_4[Fe(CN)_6]$	-	-	720 N_2	-	$3{,}0 \times 10^{15}$	-	-	99,0	1,0	-	-
T-16	$K_4[Fe(CN)_6]$	-	-	100 H_2 : 620 N_2	$3{,}8 \times 10^{16}$	$2{,}5 \times 10^{15}$	38,3	33,2	25,5	3,1	<1	-
T-17	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$	-	-	100 H_2 : 620 N_2	$7{,}6 \times 10^{14}$	$1{,}1 \times 10^{16}$	5,5	11,0	82,4	1,1	-	-
T-18	$CaCO_3$	-	-	100 H_2 : 620 N_2	-	$2{,}8 \times 10^{16}$	-	-	78,4	21,6		-

4.3 Prebiotická syntéza v horkém impaktním kráteru

Dopadající tělesa meziplanetární hmoty mohou výrazně ovlivnit fyzikální a chemické prostředí raných terestrických planet. Asteroidy a komety mohou obohatit povrch planety přinesenými minerály, kovy, těkavými sloučeninami a organickým materiálem (viz **Sekce 4.1.1**). Zároveň energie uvolněná při průletu tělesa atmosférou a jeho dopadem na planetární povrch může vést k tvorbě plazmatu. Takto vzniklé impaktní plazma může představovat okamžitý zdroj energie nejen pro přeměnu jednoduchých složek atmosféry (viz **Sekce 4.2**), ale také dokonce pro překonání energeticky nevýhodných reakcí v prebiotické syntéze základních stavebních kamenů života [17], [18], [23], [24], [331].

Dopadající tělesa však mohou přispět i k dlouhodobějším procesům chemické a geologické evoluce planetárních prostředí. Jejich enormní kinetická energie je při srážce s povrchem částečně přeměněna na teplo, které je v dlouhodobějším horizontu schopné ovlivňovat prostředí vzniklého impaktního kráteru [50]. Toto reziduální post-impaktní teplo může při kontaktu kráteru s vodou sloužit jako zdroj hydrotermálních procesů, které jsou spojené se serpentinizací [458], [459] původního bazaltického povrchu a vedou k tvorbě fylosilikátových (jílových) minerálů. Následné zaplavení kráteru spojené s akumulací organických prekurzorů, přítomných jílových (i jiných) minerálů s katalytickými účinky a zbytkovým teplem po impaktu může vést k vytvoření „prebiotického reaktoru“ schopného produkovat organické sloučeniny po dobu i stovek tisíc let [26], [27], [50].

Tato tvrzení mohou být podložena například poznatky z pozorování a výzkumu kráteru Gale [460] na Marsu. Tento ∼150 km široký a ∼5,5 km hluboký kráter vznikl přibližně před 3,8-3,6 miliardami let v důsledku dopadu asteroidu nebo komety. Dne 6. srpna 2012 v kráteru Gale přistála sonda *Curiosity* (NASA) [97], která od té doby kráter zkoumá, pohybuje se po jeho povrchu a provádí řadu měření. Výzkum odhalil například bohatý výskyt jílových minerálů [343], [461], které naznačují dávnou hydrotermální aktivitu a podporují teorii, že Gale kdysi dávno býval jezerem. Odhady Abramova a Kringa (2006) [344] naznačují, že hydrotermální aktivita v kráteru o velikosti 100 km by mohla trvat ∼300 000 let.

Curiosity v kráteru Gale potvrdila také přítomnost chlorovaných organických molekul [397], jako jsou C-2 a C-4 dichloroalkeny a chlorbenzen. Produkty pyrolýzy jezerních jílovců (*lacustrine mudstones*) [6] odebraných z Murrayho formace navíc odhalily přítomnost aromatických a alifatických sloučenin a thiofenů. Právě přítomnost thiofenů se spojuje se „zakonzervováním“ 3,5 miliardy let staré organické hmoty, která se dodnes zachovala na povrchu Marsu. Kromě toho byla nedávno přítomnost organické hmoty potvrzena i v kráteru Jezero [7], který je rovněž bohatý na jílové minerály [462] a který od února 2021 zkoumá sonda *Perserverance* (NASA) [463]. Oba krátery tak kdysi dávno bývaly hydrotermálními

jezery v jejichž prostředí mohla vznikat nebo se akumulovat organická hmota. Uvedené poznatky každopádně naznačují, že model prebiotické chemie v impaktním kráteru by mohl být reálným.

Role jílových minerálů je v prebiotické chemii velmi ceněna, a to nejen kvůli jejich vysoké adsorpční kapacitě a katalytickým účinkům, ale také kvůli jejich schopnosti vzniklé a sorbované prebiotické molekuly chránit (odstiňovat) před destruktivními účinky UV záření [464], [465]. V předešlé studii [26] jsme ukázali proveditelnost termálně-iniciované prebiotické syntézy na bázi formamidu v přítomnosti jílových minerálů. Tento experimentální systém reprezentoval výše představený koncept „prebiotického kráteru“, který vedl k syntéze nukleových bází, aminokyseliny glycinu a močoviny. Uvážíme-li, že by daný kráter byl vytvořen impaktem primitivního chondritického tělesa, tak lze současně předpokládat i příspěvek fylosilikátových minerálů a organických molekul (těch co přežily impakt) přinesených samotným impaktorem (viz **Sekce 4.1.1**).

Formamid ($HCONH_2$) je nejjednodušší přirozeně se vyskytují molekulou obsahující všechny základní biogenní prvky vyjma síry a fosforu. Společně s kyanovodíkem (HCN) jsou považovány za dvě nejvýznamnější výchozí (*feedstock*) molekuly pro širokou paletu chemických reakcí vedoucích ke vzniku mnoha prebioticky významných molekul (formamid [23], [333], [466]; HCN [28], [30], [331]) Přítomnost formamidu v raných planetárních prostředích a jeho dostupnost pro prebiotickou chemii může mít jak exogenní, tak endogenní původ.

Formamid byl například detekován v mezihvězdném prostředí [467], v okolí rodící se hvězdy podobné našemu Slunci [468] či ve známé kometě 67P/Churyumov-Gerasimenko [335]. Lze tak předpokládat jeho možný exogenní transport pomocí těles dopadajících v průběhu intenzivních bombardování. V případě exogenní syntézy formamidu přímo v na planetě lze zmínit například hydrolýzu HCN [466], vulkanismus [469], primordiální radioaktivitu [470] nebo působení atmosférických výbojů a impaktního plazmatu na složky redukovaných atmosfér, jako např. směs CO-NH_3-H_2O [24], formaldehyd (HCOH) [471] nebo kyselinu isokyanatou (HNCO) [472].

Tato sekce poskytuje ucelený pohled na mechanismy prebiotické syntézy na bázi formamidu spojené s impakty asteroidů a komet. Tento pohled zahrnuje jak reakční procesy formamidu iniciované účinky impaktního plazmatu (***Obrázek 4.3.3***, ***panel A***), tak i procesy související s dlouhodobým působením termálních vlivů v horkém impaktním kráteru (***Obrázek E3***, ***panel B***). Zatímco impaktní plazma je spojeno se samotným aktem dopadu a působí tak jako okamžitý (šokový) zdroj energie pro přeměnu formamidu [23], [332], [473], reziduální postimpaktní teplo může pohánět formamidovou chemii v kráteru i po dobu několik set tisíc let [50], [343]. Uvedená reakční schémata byla sestavena na základě poznatků plynoucích z našich předešlých studií [23], [24], [26], [471] i studií jiných autorů [466], [469], [474]. Jejich prezentace na ***Obrázku 4.3.3*** je uvedena ve zjednodušené formě, přičemž odkazuje na podrobnější schémata uvedená v příloze

autorovy publikace [27].

4.3.1 Meziproduky formamidové chemie

Termolýza formamidu byla provedena podle popisu uvedeném v experimentální části (viz **Sekce 3.3.1**). Experimenty byly navrženy tak, aby prokázaly přítomnost stabilních meziproduktů, inspirovaných různými mechanismy navrženými především Saladinem a kol. (2007) [466] a Šponerovou a kol. (2016) [469], ale i dalšími výzkumníky [475]. Tyto meziprodukty jsou předpovězeny, že vznikají během tepelného zpracování jak čistého formamidu, tak formamidu v přítomnosti jílových minerálů. Hlavním cílem této práce je detekce těchto meziproduktů v plynné fázi pomocí absorpční FTIR spektroskopie a sestavení uceleného pohledu na reakční schéma formamidové termochemie.

FTIR analýza plynné fáze potvrdila, že hlavními těkavými produkty termolýzy kapalného formamidu při 160 °C, jak v čisté formě, tak v přítomnosti jílových minerálů, jsou jednoduché molekuly HCN, NH_3, CO, CO_2 a H_2O (***Obrázek 4.3.1***, ***Panel A***). Podle teoretické studie Nguyena a kol. (2011) [476] se tepelný rozklad formamidu může ubírat třemi zásadně odlišnými reakčními kanály: (**a**) dehydratací, (**b**) dekarbonylací a (**c**) dehydrogenací.

Mechanismus dehydratace (**a**) vede k vytvoření kyanovodíku (HCN) a isokyanovodíku (HNC):

$$HCONH_2 \longrightarrow HCN + H_2O \tag{4.3.1}$$

$$HCONH_2 \longrightarrow HNC + H_2O \tag{4.3.2}$$

Nestabilní HNC však za laboratorní teplot podléhá konverzi na stabilnější izomer HCN:

$$HNC \longrightarrow HNC \tag{4.3.3}$$

Přítomnost nestabilního HNC vytvořeného rozkladem formamidu pak byla pozorována například v doutnavém výboji formamidu [477] monitorovaném vysoce rozlišenou časovou emisní FTIR spektroskopií, která je schopna v řádech mikrosekund zachytit kinetiku formování a rozpadu nestabilních částic, včetně HNC. V našem experimentu je však absence HNC z výše uvedených důvodů očekávatelná.

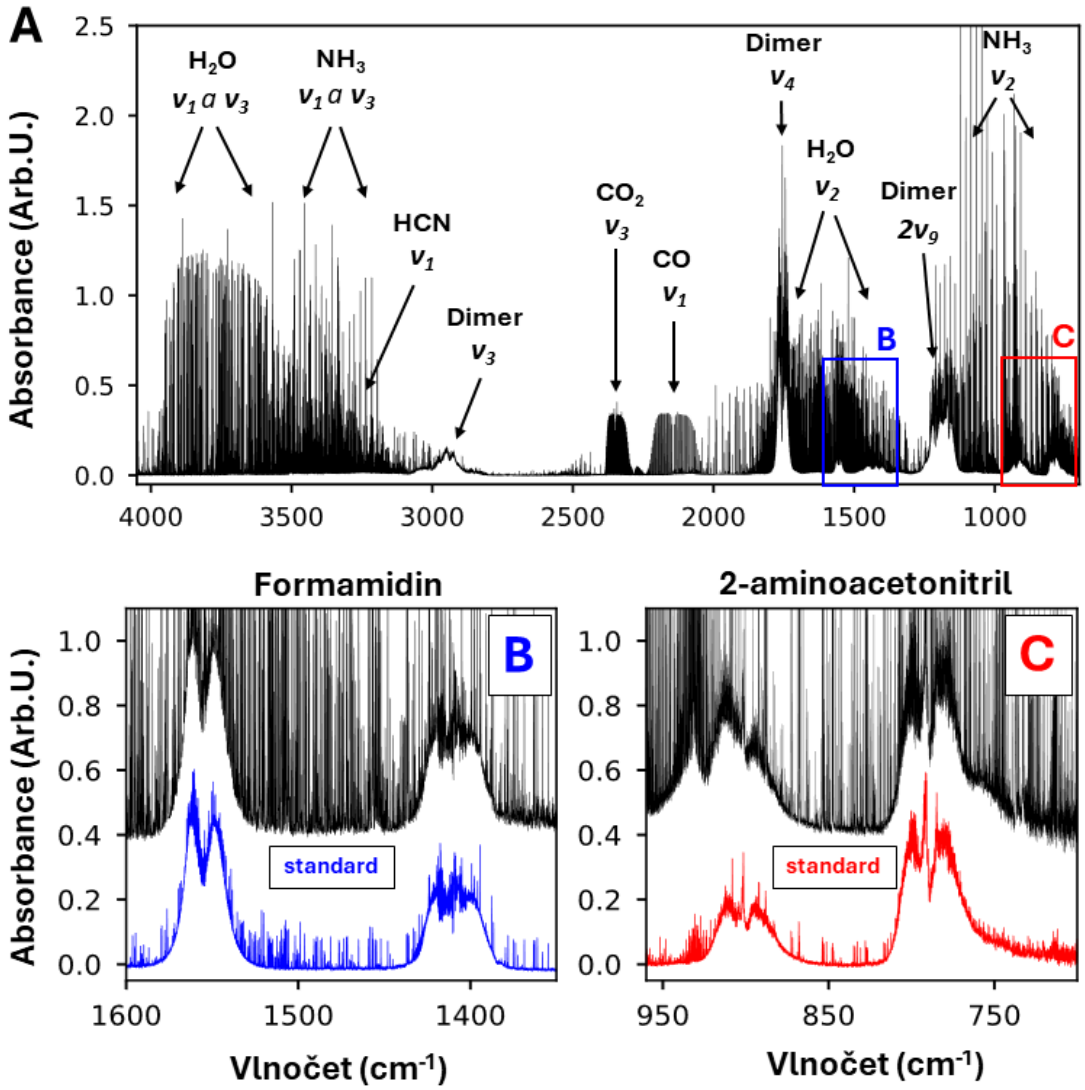
Mechanismus dekarbonylace (**b**) vede k vytvoření amoniaku (NH_3) a oxidu uhelnatého (CO):

$$HCONH_2 \longrightarrow NH_3 + CO \tag{4.3.4}$$

Posledním mechanismem tepelného rozkladu formamidu je (**c**) dehydrogenace,

které vede ke vzniku kyseliny isokyanaté (HNCO):

$$HCONH_2 \longrightarrow HNCO + H_2 \tag{4.3.5}$$



Obrázek 4.3.1: *Plynné rozkladné produkty termolýzy formamidu.* ***Panel A****: FTIR spektrum plynné fáze formamidu zahřívaného na 160 °C po dobu 10 min a v přítomnosti jílového minerálu.* ***Panel B****: identifikace formamidinu pomocí standardu.*

HNCO v našich termolytických experimentech (160 °C) detekována nebyla, přestože její role je spojována se vznikem močoviny [26]. Ferus a kol. (2014) [473] však potvrdili přítomnost HNCO při pyrolýze formamidových par za teplot ∼500 °C a vyšších, přičemž její množství korelovalo se zvyšující se teplotou. i přesto však bylo její množství ve srovnání s ostatními plynnými produkty zanedbatelné. Na základě tohoto se domníváme, že role HNCO je spojena buď s vyššími teplotami, nebo že její množství vzniklé během 60 minutového zahřívání na 160 °C je pod detekčním limitem našeho FTIR uspořádání. Kromě toho, Ferus a kol. (2018) [472] ukázali, že v podmínkách simulovaných atmosférických výbojů (doutnavý

výboj) je možný zpětný směr této reakce a HNCO tak může být i zdrojem formamidu.

Výskyt CO_2 může být vysvětlen mechanismem disociace mravenčanu amonného, který může vznikat reakcí formamidu s vodní párou [478]:

$$HCONH_2 + H_2O \longrightarrow HCOONH_4 \tag{4.3.6}$$

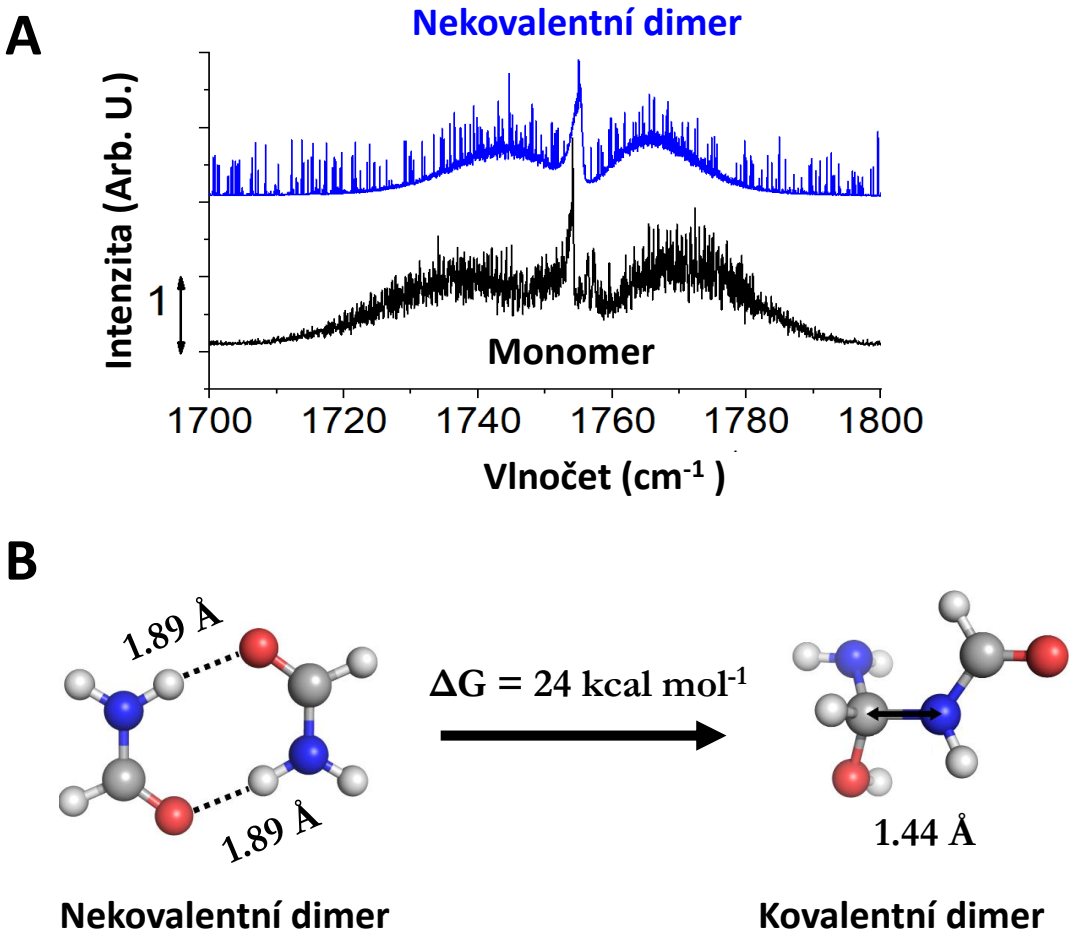
$$HCOONH_4 \longrightarrow CO_2 + NH_3 + H_2 \tag{4.3.7}$$

Na druhou stranu, H_2O i CO_2 mohou být také nečistotami uvolněnými v průběhu zahřívání z jílových minerálů nebo může být voda přítomna jako stopová nečistota v námi použitém formamidu (>99,0 %).

Přítomnost nízkomolekulárních produktů (HCN, NH_3, CO, CO_2 a H_2O) naznačuje, že tepelný rozklad formamidu v našem experimentu je primárně řízen mechanismy dehydratace (**a**) a dekarbonylace (**b**). Zdánlivě nízké množství HCN ve srovnání s ostatními nízkomolekulárními produkty (viz příloha autorova článku [27]) může být způsobeno jeho asociací s kapalným formamidem nebo adsorpcí na povrchu jílových minerálů, což obojí vede ke snížení jeho koncentrace v plynné fázi. Dále je známo, že termolýza formamidu vede k tvorbě tmavé pevné fáze, která je přisuzována struktuře HCN-polymerů [479]. V naší předchozí publikaci [26] jsme vznik této pevné fáze pozorovali při zahřívání formamidu na 160 °C po dobu 24 hodin. V aktuální studii [27] jsme však tuto pevnou fázi nezaznamenali, což lze přičíst tomu, že 60 minutové zahřívání není dostatečně dlouhé pro tvorbu detekovatelného množství pevné fáze. Přesto lze uvažovat, že vznik polykyanidů může přispívat k selektivnímu odčerpávání HCN z reakční směsi.

Kromě jednoduchých molekul byla ve spektrech identifikována také přítomnost formamidinu (***Obrázek 4.3.1***, ***Panel B***), 2-aminoacetonitrilu (***Obrázek 4.3.1***, ***Panel C***) a nekovalentního dimeru formamidu (Obrázek E2). Společně s HCN jsou formamidin a 2-aminoacetornitril klíčovými meziprodukty v termálně-iniciované prebiotické syntéze na bázi formamidu. Jejich role v těchto procesech bude diskutována v následují **Sekci 4.3.2**.

Ačkoli byl dimer formamidu detekován v plynné vzorků formamidu vystaveného účinkům laserové jiskry [332], tato studie [27] poskytuje první přímý důkaz o jeho vzniku při termolýze formamidu. Zahřívání poskytuje systému energii potřebnou k překonání reakční bariéry a umožňuje tak vznik dimeru. Dimer nebyl pozorován ve standardním formamidu bez zahřívání nebo vystavení účinkům laserové jiskry (***Obrázek 4.3.2***, ***Panel A*** - Monomer). Výsledky kvantově-chemických výpočtů možných forem dimeru pak ukazují favorizaci nekovalentního dimeru vázaného vodíkovými můstky před kovalentním dimerem (***Obrázek 4.3.2***, ***Panel B***) (více informací viz autorova publikace [27] a její příloha). Dimerizace formamidu představuje první krok v tvorbě termálně-iniciované prebiotické syntézy pyrimidinových bází z formamidu [466].



Obrázek 4.3.2: *Detekce nekovalentního dimeru formamidu.* ***Panel A****: absorpční FTIR spektra ν_4 absorpčního pásu nekovalentního dimeru formamidu (modrá), detekovaného po termolýze čistého formamidu, a referenční spektrum monomeru formamidu (černá).* ***Panel B****: znázornění struktury nekovalentního a kovalentního dimeru formamidu. Kvantově-chemické výpočty naznačují, že vzhledem k reakční energie 24 kcal mol^{-1} (100,4 kJ mol^{-1}) je nekovalentní dimer stabilnější, než dimer kovalentní.*

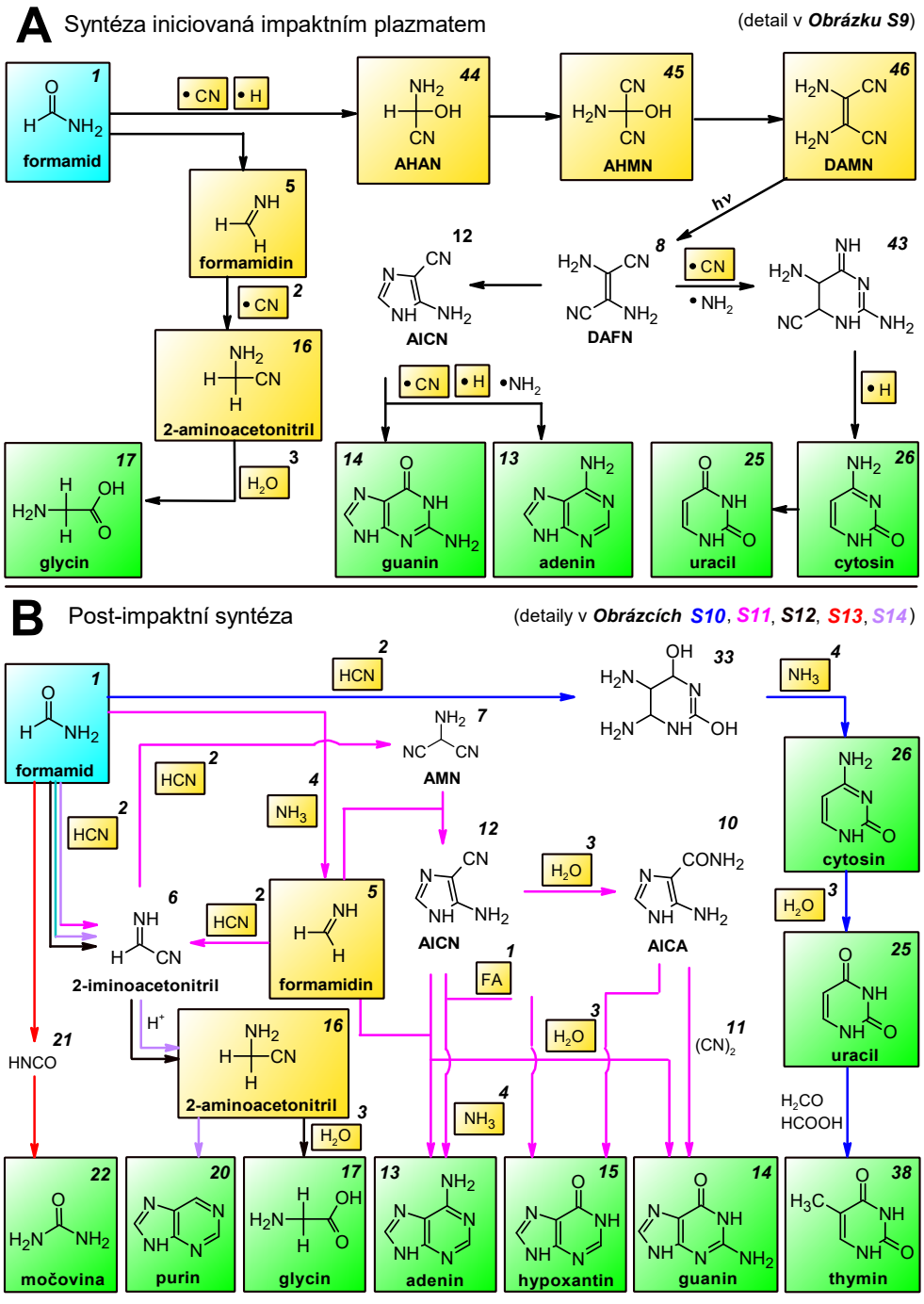
4.3.2 Reakční schéma formamidové chemie při impaktech

Mnoho předchozích studií se zabývalo chováním formamidu v podmínkách vysoké hustoty energie, jako jsou laserová jiskra a doutnavý výboj. Rozkladné produkty formamidu vystaveného těmto podmínkám byly identifikovány pomocí kombinace absorpční a emisní FTIR spektroskopie a GC-MS. V emisních spektrech laserové jiskry a doutnavého výboje byly detekovány reaktivní species [23], [473], [480], jako jsou radikály H, CN, CH, NH a excitované stavy HCN, HNC, CO a N_2. Hlavní stabilní produkty rozkladu formamidu detekované ve vychladlé směsi zahrnovaly jednoduché molekuly HCN, NH3, CO, CO_2, N_2O, methanol (CH_3OH) a kyselinu isokyanatou (HNCO). V menší míře byly rovněž identifikovány důležité meziprodukty [23], [332] formování nukleových bází radikálovým mechanismem (***Obrázek 4.3.3***, ***Panel A***): 2-amino-2-hydroxy-acetonitril (***44***, AHAN), 2-amino-2-hydroxy-malonitril (***45***, AHMN) a 2,3-diaminimaleonitrilu (***46***, DAMN).

Formamid (***1***) reaguje s předem vytvořeným NH_3 (***4***) za vzniku formamidinu (***5***) – meziproduktu detekovaném rovněž v termochemii formamidu. Formamidin (***5***) poté reaguje s CN radikálem (***2***) za vzniku 2-aminoacetonitrilu (***16***), který může ve vychladlé směsi hydrolyzovat na glycin (***17***). Reakce formamidu s radikály H a CN vedou k postupnému vzniku 2-amino-2-hydroxy-acetonitrilu (***44***, AHAN) a 2-amino-2-hydroxy-malonitrilu (***45***, AHMN). Reakce AHNM s radikály H a NH_2 vede ke vzniku 2,3-diaminimaleonitrilu (***46***, DAMN), který je obecně považován za společný meziprodukt pyridinových i pyrimidinových nukleových bazí. Fotoizomerací DAMN vzniká 2,3-diaminofumaronitrilu (***8***, DAFN). V této fázi se může DAFN ubírat dvěma směry: (a) série reakcí DAFN (***8***) s CN a NH_2 radikály vede k postupnému vytvoření pyrimidinové struktury (***43***) následované vznikem 2,4-diaminopyrimidinem (Supplementary). Jeho postupnou deaminací vzniká nejdříve cytosin (26) a následně uracil (***25***); (b) DAFN (***8***) podléhá cyklizazi za vzniku 4-amino-5-kyanoimidazolu (***12***, AICN). Ten je výchozím meziproduktem pro vznik purinových bazí. Reakcí AICN může vzniknout přímo 6-aminopurin (***13***, adenin) nebo 2,6-aminopurin, ze kterého následnou deaminací vzniká guanin (***14***).

Mezi rozkladnými produkty termolýzy formamidu (viz předchozí Sekce) byly detekovány jednoduché molekuly HCN, NH_3, CO, CO_2 a H_2O a 2-aminoacetonitril (***16***), formamidin (***5***) a nekovalentní dimer formamidu (viz podrobná schémata v příloze článku [27]). Na základě těchto našich poznatků a poznatků získaných autory předešlých studií (viz příloha) bylo sestaveno reakční schéma formamidové termochemie. Zjednodušená forma schématu je zobrazena na ***Obrázek 4.3.3***, ***panel B***. Detailnější schémata jsou uvedena v příloze článku [27].

Prebiotická syntéza na bázi formamidu iniciovaná teplem začíná opět rozkladem formamidu (***1***) na jednoduché sloučeniny HCN (***2***), H_2O (***3***), NH_3 (***4***),



Obrázek 4.3.3: *Stručná reakční schémata impaktem iniciované (**Panel A**) a post-impaktním teplem iniciované (**Panel B**) prebiotické syntézy na bázi formamidu. Modře je výchozí formamid. Oranžově jsou doposud identifikované meziprodukty a zeleně jsou detekované prebiotické molekuly.*

CO a CO_2. Oxid uhelnatý a uhličitý se poté již následujících reakcí neúčastní. Reakce formamidu (***1***) s HCN (***2***) vede k 2-iminoacetonitrilu (***6***), stejně tak jako reakce HCN (***2***) a formamidinu (***5***) vzniklého reakcí formamidu (***1***) s NH_3 (***4***). 2-iminoacetonitril (***6***) může vést na kyselinu isokyanatou (***21***), které reakcí s amoniakem (***4***) poskytuje močovinu. Naopak protolýzou 2-iminoacetonitrilu (***6***) vzniká 2 aminoacetonitril (***16***), který buďto podléhá hydrataci (***3***) vedoucí ke glycinu (***17***), nebo reakcí s formamidem (***1***) vede až na purin (***20***). 2-iminoacetonitril (***6***) může reagovat také s HCN (***2***) za vzniku 2-aminomalonitrilu (***7***, AMN). Sloučení formamidinu (***5***) s AMN (***7***) vzniká 4-amino-5-kyanoimidazol (***12***, AICN). Syntéza adeninu (***13***) a guaninu (***14***) pak může probíhat reakcí AICN (***12***) s formamidinem (***5***). Adenin (***13***) může alternativně vznikat reakcí AICN (***12***) s formamidem (***1***) a NH_3 (***4***). Pokud AICN (***12***) zreaguje s formamidem (***1***) a vodou (***3***), vzniká hypoxantin (***15***). Alternativní cestou ke guaninu (***14***) může být hydrolýza (***3***) AICN (***12***) na 4-aminoimidazol-5-karboxyamid (***10***) a jeho následná reakce s dikyanem (***11***). Pyrimidinové báze mohou být vytvořeny přímo z formamidu (***1***), jak již bylo navrženo Saladinem a kol. (2007) [466]. Tento reakční krok zahrnuje dimerizaci formamidu, reakci s HCN (***2***) a cyklizaci za vytvoření pyrimidinové struktury (***33***). Následnou reakcí s NH_3 vzniká nejdříve cytosin (***26***) a jeho hydrolytickou deaminací uracil (***25***). Následující reakcí uracilu (***25***) s formaldehydem (***42***) a kyselinou mravenčí (***46***) vzniká thymin (***38***).

Relevanci prebiotické syntézy výše uvedených cílových produktů (***Obrázek 4.3.3***) byla potvrzena v našich předchozích studiích, a to jak účinky simulovaného impaktního plazmatu [23], [332], [473], tak i termálními procesy v simulovaném impaktním kráteru [26]. Analýzy provedené pomocí GC-MS a kapilární elektroforézy (CE) ukázaly množství vzniklých produktů v rozmezí od jednotek až po tisíce ppm. Saladino a kol. (2013) [481] se rovněž zaměřili na prebiotickou syntézu na bázi formamidu iniciovanou teplem, avšak v přítomnosti meteoritického materiálu. Jejich přístup tak zohledňoval katalytické efekty materiálu přineseného dopadajícími tělesy v kontrastu s jílovými minerály vytvořenými hydrotermální alterací původního povrchu planety post–impaktním teplem.

4.3.3 Ucelený pohled na prebiotickou roli formamidu při impaktech

Formamid je považován za klíčovou molekulu, která mohla sehrát zásadní roli při vzniku základních stavebních kamenů života. Jeho endogenní vznik na raných terestrických planetách je spojován s různými procesy, jako je například hydrolýza HCN [474], [482] nebo přeměna jiných jednoduchých organických molekul vlivem vulkanické činnosti [469] či působením primordiální radioaktivity [470]. Přítomnost formamidu byla navíc potvrzena v řadě různých vesmírných prostředí, od mezihvězdných oblaků až po komety [467]. Tato skutečnost pak vede k názoru, že formamid mohl být na rané terestrické planety přinášen dopadajícími kometami nebo asteroidy.

Saladino a kolektiv (2012) [333] předpokládají, že vzhledem ke svému vysokému bodu varu (210 °C) a minimálnímu azeotropickému efektu by se mohl formamid na povrchu raných planet koncentrovat v „prebiotických lagunách“. Následný účinek UV záření či tepelných jevů může iniciovat přeměnu formamidu na jednoduché organické molekuly. Výzkum vlivu laserem simulovaného impaktního plazmatu na formamid ukázal, že vysokorychlostní dopady asteroidů a komet mohly být rovněž zdrojem energie pro vznik prebiotických molekul z formamidu [23], [473].

Při impaktu je formamid, přítomný na povrchu planety a/nebo v hmotě impaktoru, vystaven účinků vznikajícího plazmatu. Toto prostředí iniciuje přeměnu formamidu, která probíhá prostřednictvím radikálového mechanismu (***Obrázek 4.3.3***, ***Panel A***), jenž, mimo jiné, vede k okamžité produkci nukleových bází a glycinu. Významnou je v tomto případě především role CN radikálu, který se vyznačuje pevnou rigidní (trojnou) vazbou, přítomností nepárového elektronu a příznivými Frank-Condonovými faktory. Díky těmto vlastnostem je CN radikál v plazmatu velmi stabilní species s vysokou hustotu energetických stavů a schopností být excitována do velmi vysokých rotačních, vibračních a elektronických stavů. To vede k výskytu velkého množství energetických přechodů s vlnovými délkami od UV-Vis, přes infračervenou až po mikrovlnou oblast. Velké množství energetických stavů zároveň zvyšuje pravděpodobnost kolizního přenosu energie na jiné species, čímž může zvyšovat reaktivitu plazmatu. Jinými slovy, CN radikál může v plazmatu absorbovat velké množství energie, kterou je následně chopen podporovat řadu různých reakcí v plazmatu [480], [483].

Nicméně, syntéza nukleových bází na úrovni ppm byla pozorována nejen v experimentech, kde formamid sloužil jako výchozí molekula, ale také v experimentech simulujících účinky impaktního plazmatu na redukční atmosféry obsahujících CO a NH_3 [24] a vodný roztok formaldehydu. Ve všech uvedených studiích byl mezi produkty detekován formamid, což zdůrazňuje jeho význam nejen jako výchozí molekuly v prebiotické chemii, ale i jako klíčového meziproduktu. Tento aspekt je obzvláště důležitý, protože impaktní plazma by mohlo figurovat nejen

jako iniciátor tvorby nukleových bází a glycinu, ale také jako potenciální endogenní zdroj formamidu.

Naše nedávná studie [331] ukázala, že impaktní plazma může iniciovat okamžitou syntézu nukleových bází v systémech zahrnujících přítomnost HCN i bez přítomnosti formamidu. Klíčovou roli při tvorbě nukleových bází a glycinu zde opět sehrává CN radikál. Význam *de novo* syntézy HCN v simulovaném impaktním plazmatu je popsán v **Sekci 4.2.2**. Zdrojem pro vznik HCN pak může být *reprocessing* redukčních atmosfér, rozklad organické hmoty, stejně tak jako může být HCN přinesen samotným impaktorem [334]. Hlavním limitujícím faktorem impaktním plazmatem iniciované syntézy HCN se jeví přítomnost vody, která snižuje výtěžnost HCN a podporuje vznik oxidovaných produktů CO a CO_2.

Jednotlivé impaktní události tak mohou být významným rázovým dějem poskytujícím energii pro okamžitou *de novo* syntézu HCN, formamidu a z nich vznikajících prebiotických molekul. V okolí proběhlého impaktu může docházet k lokálnímu obohacení o takto vzniklé produkty, které mohou být zdrojem pro následující prebiotickou evoluci.

Tímto však role impaktu v prebiotické evoluci na povrchu planety nekončí. Nově vzniklý kráter představuje strukturu schopnou akumulovat okolní kapalnou fázi, zatímco zbytkové post–impaktní teplo může v této struktuře udržovat hydrotermální aktivitu po tisíce let [26], [27], [50]. Důkazem mohou být například marťanské krátery Gale [343] a Jezero [484], které vznikly jako impaktní krátery a později se vyvinuly v hydrotermální jezera.

V akumulující se kapalné fázi může být přítomen i formamid (například vzniklý *de novo* v impaktním plazmatu nebo i jinými procesy), stejně jako další organické látky. Zbytkové post–impaktní teplo pak představuje zdroj energie schopný pohánět procesy v tomto prebiotickém kráteru, včetně termochemie formamidu (***Obrázek 4.3.3***, ***Panel B***).

Podstatná je zde i přítomnost minerálního podloží kráteru, které může formamidovou termochemii významně katalyzovat. V našich studiích jsme ukázali, že k syntéze nukleových bází na úrovni 10^{-1}–10^{1} ppm vede i termochemie čistého formamidu, avšak přítomnost minerálů zvyšuje výtěžky vzniklých produktů o ∼1–2 řády [26], [485].

Repertoár minerálů/hornin přítomných ve skutečném kráteru může být rozmanitý, přičemž jeho složení bude záviset na povaze planetárního povrchu před impaktem, materiálu přineseným impaktorem a na šokovém metamorfismu obou zmíněných zdrojů [341], [382]. V případě scénáře modelového prebiotického kráteru lze studovat termochemii formamidu v například přítomnosti jednoduchých oxidů a sulfidů, forsforečnanů či v (alumino)silikátových minerálech a horninách.

Ve studii Pastorka a kol. (2019) [26] jsme prokázali katalytický účinek smektitových jílových minerálů (2:1 fylosilikáty), zejména Fe–smektitů, na termochemii formamidu. Smektity mohou vznikat například serpentinizací podloží

v důsledku hydrotermální aktivity vyvolané impaktem [342]. Předpokládá se, že během období Hadaika byl povrch Země tvořen převážně bazalty a komatity, jejichž složení upřednostňovalo tvorbu spíše Fe,Mg–smektitů před Al–smektity. [486]. Fe–smektity tedy mohly být na raných terestrických planetách zastoupenější než například Al–smektit montmorillonit, hojně využívaný v prebiotické chemii. V našem výzkumu jsme zjistili, že Fe–smektity vykazují oproti montmorillonitu až řádově vyšší výtěžnost při syntéze nukleové báze adeninu [26]. V případě ostatních bází je výtěžek řádově srovnatelný.

Naopak Saladino a kol. (2013) [481] studovali termochemii formamidu v přítomnosti několika druhů meteoritů od chondritů, přes achondrity až po železné meteority (dělení meteoritů viz **Sekce 1.3**). V případě scénáře modelového „prebiotického kráteru“ by šlo o teplem iniciovanou prebiotickou syntézu na bázi formamidu v přítomnosti materiálu impaktoru, který který impakt „přežil“.

Bylo zmíněno, že dopadající tělesa mohla obohatit povrch planety o kovové prvky, které byly během planetární diferenciace částečně odstraněny z původního akretovaného chondritického materiálu a „uzamčeny“ v jádře planety (viz *Raný vývoj planetárních těles* v **Sekci 1.2.2**). Přítomnost kovů v „prebiotickém kráteru“ může ovlivnit termochemii formamidu [26], [481]. Zároveň jsou však kovy nezbytnou součástí života, jak ho známe. Jejich prebiotická interakce s organickými sloučeninami mohla vést ke vzniku jednoduchých organokovových sloučenin, postupně k vývoji složitějších metalopeptidů, až po moderní metaloproteiny [487].

Kromě „klasických“ minerálů tak mohly prebiotickou termochemii formamidu katalyzovat také kovové nanočástice. Ty mohly být do prostředí „prebiotického kráteru“ přineseny dopadajícím tělesem [488], nebo se mohly přímo v kráteru tvořit například působením UV záření[3] na přítomný meteoritický materiál a organické prekurzory [485].

V naší nedávné studii jsme se zaměřili na možnou roli binárních kovových nanočástic—kvantových teček (QDs, ***Q****uantum* ***D****ots*) v prebiotické termochemii formamidu [485]. QDs jsou sice ve vědecké sféře známé jako uměle vytvořené polovodiče, avšak nanočástice periklasu o velikosti 3–15 nm, vykazující chování podobné kvantovým tečkám, byly objeveny i ve známém meteoritu Chelyabinsk [488].

V našem případě jsme se zaměřili na scénář, ve kterém QDs vznikají přímo v prostředí „prebiotického kráteru“ a okamžitě ovlivňují termochemii formamidu. Ukázali jsme, že UV záření je schopno v kapalném formamidu iniciovat vznik QDs ze Zn^{2+} a Cd^{2+} a organického thiolu (kyselina merkaptosukcinová). Přítomnost kationtů Zn^{2+} a Cd^{2+} je spjata s meteoritickým materiálem. Thioly mohou být do prostředí kráteru rovněž přineseny dopadajícím tělesem [489], stejně tak mohou být prebioticky syntetizovány působením hydrotermální aktivity přímo v kráteru

[3] atmosféra bez významného množství kyslíku a z něj produkovaného ozonu

[490].

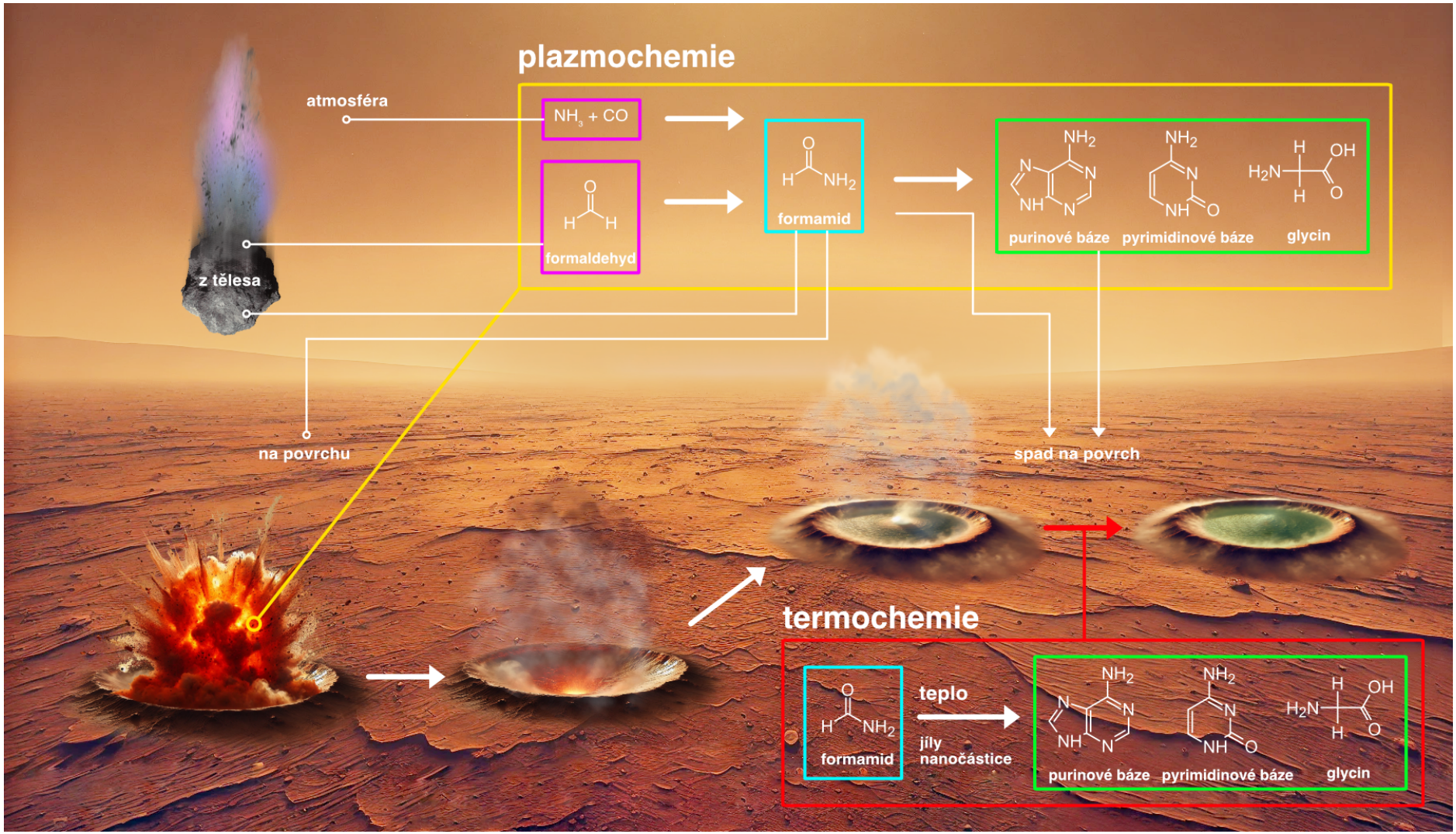
Takto připravené QDs jsou schopny katalyzovat prebiotickou termochemii formamidu s výtěžností až 300× vetší, nežli v případě termochemie čistého formamidu [485]. Navíc, bylo zjištěno, že tyto ZnCd QDs vykazují peroxidásovou aktivitu (*peroxidase-like activity*), takže lze předpokládat i jejich možnou roli v dalších procesech, jako je například vznik proto–metabolismu. Výzkum QDs na bázi jiných kovů, stejně tak jako jejich charakterizace a mikroanalytické studium (TEM–EDS–EELS) odhalující možnou interkaci mezi kovy a organickým materiálem během jejich přípravy, bude předmětem navazujících studií.

Závěrem lze říci, že impaktní plazma a reziduální post-impaktní teplo představují dva klíčové zdroje energie pro prebiotickou chemii na raných terestrických planetách. Zatímco formamid vystavený účinkům impaktního plazmatu slouží jako okamžitý zdroj nukleových bází a glycinu, reziduální post-impaktní teplo může poskytovat energii pro termochemii formamidu v impaktním kráteru po tisíce let.

Nutno zmínit, že v případě publikací skupiny Rafaela Saladina je repertoár identifikovaných produktů prebiotické termochemie formamidu daleko větší a mimo kanonických nukleových bází, hypoxantinu, glycinu a močoviny rovněž identifikují i další dusíkaté heterocykly, aminokyseliny a karboxylové kyseliny [466], [474], [481], [491]. Tuto skutečnost přisuzujeme obecně propracovanější analytické koncovce, kterou skupina Rafaela Saladina vyniká.

Každopádně, repretoár prebiotických molekul, které lze z formamidu syntetizovat je ohromný, avšak otázkou zůstává, jak z takto vzniklých základních stavebních života postavit samotný život. Toto téma je však nad rámec předkládané disertační práce.

Schematické znázornění výše uvedené role formamidu při impaktech je znázorněna na ***Obrázku 4.3.4***



Obrázek 4.3.4: *Schematické znázornění uceleného pohledu na roli formamidu při impaktech. Formamid přítomný na povrchu planety nebo přinášený dopadajícím tělesem je vystaven účinkům impaktního plazmatu. Tento proces vede k okamžité de novo radikálové syntéze nukleových bází a glycinu. Formamid může být rovněž vytvořen účinky plazmatu na formaldehyd či redukční atmosféry. Vzniklý horký impaktní kráter je schopen postupem času akumulovat kapalnou fázi, která může obsahovat i formamid. Tepelné účinky a přítomnost jílových minerálů a nanočástic mohou podporovat prebotickou termochemii na bázi formamidu v průběhu následujících tisíců let. Autor ilustrace: David Černý David*

4.4 Souhrn

Porozumění vývoji planetárních prostředí je klíčovým předpokladem pro možné objasnění vzniku života na Zemi a vodítkem při jeho hledání na jiných kosmických tělesech. Impakty meziplanetární hmoty jsou jedním z hlavních procesů ovlivňujících planetární evoluci, přičemž jejich role je spjata převážně s ranými vývojovými fázemi planet, kdy je předpokládaná četnost impaktů nejvyšší [15], [16].

V předkládané disertační práci jsou shrnuty výsledky experimentálního studia chemických důsledků impaktů na prebiotickou evoluci organických sloučenin v prostředí terestrických planet. Prezentovaný výzkum se zaměřuje na tři klíčové modelové aspekty spjaté s impakty:

a) laboratorní *in situ*[4] studium primitivní meziplanetární hmoty poskytující vhled do povahy těles, která mohla na povrch rané Země přinášet organický materiál, těkavé látky, kovy a minerály s katalytickými účinky,

b) studium vlivu experimentálně simulovaného impaktního plazmatu na okamžitou přeměnu chemického složení planetárního prostředí a

c) studium prebiotické syntézy na bázi formamidu v prostředí modelového horkého impaktního kráteru, který je schopno pohánět reakce prebiotické termochemie i po stovky tisíc let.

Studium těles meziplanetární hmoty **(a)** nám poskytuje cenná vodítka potřebná k pochopení evoluce rané Sluneční soustavy a zároveň umožňuje nahlédnout na povahu materiálu, z něhož se planety zprvu zformovaly, či materiálu, který byl ve fázi pozdní akrece přinášen na povrch rané Země i ostatních terestrických planet. Repertoár meziplanetárních materiálů je velmi pestrý [82]; pro účely této práce nabývají významu nejvíce primitivní chondritické materiály bohaté na obsah organické hmoty a těkavých sloučenin, jako je především skupina CI chondritů [21], [220]. Do té spadají i nedávno na Zemi zpětně dopravené vzorky asteroidů 162173 Ryugu [8], [33] a 101955 Bennu [9], [195].

V první části této práce (**Sekce 4.1**) bylo provedeno mikroanalytické *in situ* studium vzorku asteroidu Ryugu (zrno A0083) a meteoritu Ivuna (CI). Pomocí pokročilých mikroskopických technik bylo ukázáno, že tyto materiály jsou dominantně tvořeny matricí fylosilikátových minerálů (především serpentinu a saponitu). V této fylosilikátové matrici jsou rovnoměrně rozložena zrna magnetitu, Fe–sulfidů, uhličitanů, fosforečnanů a především všudypřítomnou organickou hmotu [33], [379]–[381].

[4] V této práci jde o laboratorní studium materiálu v jeho původní podobě. Nejde o klasické použití tohoto termínu, běžně chápaného ve smyslu analýzy „v místě“. Více v **Sekci 1.4.2.**

In situ mikroanalýza (**Sekce 4.1.1**) rovněž ukázala, že organická hmota je v těchto vzorcích přítomna ve dvou základních formách. První formou jsou submikronové až mikronové organické částice pravidelných i nepravidelných tvarů, jednoznačně oddělitelné od okolních minerálů. Přítomnost těchto organických částic lze jednoznačně určit jak pomocí elementárních map uhlíku (C-XANES, C-EELS i C-EDS), tak i pomocí SEM a TEM snímků. Druhou formou je takzvaná difúzní organická hmota, která je rozptýlena skrze fylosilikátovou matrici a jejíž identifikaci lze provést pouze pomocí prvkových map uhlíku, ale nikoli prostým SEM či TEM snímkováním.

C-XANES analýza odhalila, že zatímco organické částice jsou bohaté na aromatické sloučeniny a jejich povaha je spojována s nerozpustnou IOM, difúzní organická hmota (OM) je charakteristická přítomností alifatických řetězců a zejména karboxylových skupin. To naznačuje, že difúzní OM může představovat jak rozptýlené oxidované fragmenty IOM, tak menší molekuly SOM, které jsou v kontaktu s fylosilikátovými minerály. Přítomnost SOM rozptýlené ve fylosilikátech pak může naznačovat, že jde o produkty prebiotické syntézy katalyzované právě vrstevnatými fylosilikátovými minerály.

Pomocí FIB-SEM tomografie (**Podsekce 4.1.1**–*FIB-SEM tomografie*) bylo rovněž nahlédnuto do 3D struktury materiálu asteroidu Ryugu, a to včetně mapování výskytu organické hmoty. Rovněž byla poprvé zachycena 3D struktura organických částic o velikostech $\sim$1–2μm. Tyto částice navíc plně zapouzdřují fylosilikátovou matrici, což je cenný poznatek pro nadcházející studie, jelikož tyto částice mohly vzniknout precipitací hydrofobního organického materiálu v době, kdy mateřské těleso podléhalo alteračním procesům a tělesem protékalo vodné fluidum.

Budoucí výzkum v oblasti studia planetárních materiálů by se tak měl zaměřit na další rozvoj FIB-SEM tomografie, zejména na zvětšování objemu studovaných vzorků při co nejkratší době analýzy, a na tvorbu sdílené databáze 3D tomogramů různých planetárních materiálů. Důležitým krokem by bylo také spárování FIB-SEM tomografie se současnými metodami hmotnostní spektroskopie, což by umožnilo simultánní akvizici nejen tomogramů z BSE snímků a EDS prvkových map, ale také prostorového rozložení různých izotopů. Statistické porovnávání takto získaných tomogramů by mohlo přinést řadu nových cenných poznatků o rozložení anorganických minerálů a organické hmoty, a přispět tak k lepšímu pochopení vzájemné koevoluce organických sloučenin a anorganických minerálů v mateřských tělesech různých planetárních materiálů. Hmotnostně spektroskopická detekce (TOF detekce) je sice ve spojení s FIB-SEM již prováděna [295], simultánní akvizice BSE snímků a EDS a izotopových map na planetárních materiálech nicméně dosud provedena nebyla

Srovnávací mikroanalytické *in situ* studium organické hmoty ve vzorcích Ryugu a meteoritu Ivuna (CI) pomocí STXM-XANES a STEM-EELS (**Sekce 4.1.2**) naopak ukázalo, že charakterizace organického hmoty v planetárních materiálech

musí být prováděna s maximální opatrností. Transmisní elektronová mikroskopie sice poskytuje řádově lepší rozlišení nežli STXM, poškození organické hmoty elektronovým svazkem je však významné, a to i v případě použití nižšího urychlujícího napětí při SEM. Je-li tak předmětem studia planetárního materiálu organická hmota, měl by být vzorek během FIB-SEM přípravy co nejméně vystaven elektronovému svazku jakéhokoli urychlujícího napětí. Rovněž je doporučeno připravit pomocí ultratomie tenkou vrstvy materiálu sloužící jako slepý vzorek.

Při následující analýze by pak STXM-XANES měla vždy předcházet STEM-EDS-EELS, což znamená zachování doposud prováděného protokolu:

I) STXM je nejdříve použita k získání elementárních map (především absorpční K-hrany uhlíku) za účelem identifikace uhlíkatých materiálů a případného rozlišení organických částic od zrn uhličitanů (mírou koincidence map C a O, případně významné koincidence C s Ca, Mg nebo Fe).

II) Ve vybraném regionu je poté získána XANES charakteristika K-hrany uhlíku či jiného prvku spojeného s organickou hmotou (především N, o a S) s cílem charakterizace funkčních skupin organické hmoty.

III) Následně je vzorek podroben (S)TEM snímkování a STEM-EDS mapování za účelem získání vysoce rozlišených snímků a prvkových EDS map přítomných minerálů a organických částic.

STEM-EELS lze poté použít pro detailní mapování organické hmoty pomocí plošného rozlišení C-EELS charakteristik. Je však nutno mít na paměti, že získané C-EELS charakteristiky neodpovídají původním charakteristikám získaným pomocí C-XANES, a to z důvodu významné alterace organické hmoty elektronovým svazkem. Jako ochrana před touto alterací se dosud nejeví ani použití nižšího urychlujícího napětí primárního TEM svazku či zmražení vzorku v kryogenní elektronové mikroskopii. Naše výsledky (**Sekce 4.1.2**) i výsledky jiných autorů [177], [254], [255] nicméně ukazují, že C-EELS charakteristiky organických částic vykazují poměrně uniformní charakter připomínající amorfní uhlík, zatímco charakteristika difúzní OM vykazuje dominantní karbonátový signál. Na základě těchto pozorování je možné mapovat plošné rozložení organických částic a difúzní OM pomocí STEM-EELS, za skutečný charakter studovaného organického materiálu by však měly být brány pouze C-XANES charakteristiky získané před expozicí vzorku elektronovému svazku.

Dopady těles jako Ryugu a Ivuna tak mohou obohatit povrch planety přinesenými minerály, kovy, těkavými sloučeninami a organickým materiálem (a). Takto dopravené anorganické i organické sloučeniny představují jeden z klíčových zdrojů materiálu dostupného pro komplexní chemickou evoluci planetárního prostředí. Makromolekulární organická hmota (IOM) může být rozložena na jednodušší sloučeniny, které společně s menšími organickými molekulami (SOM) přítomnými v tělese mohou být zdrojem uhlíku v prebiotické syntéze základních

stavebních kamenů života. Dopravené kovy a fylosilikátové minerály pak mohou být významnými katalyzátory reakcí prebiotické syntézy.

Na tomto základě lze uvažovat o zavedení pojmu „chemická panspermie“, která, na rozdíl od klasické hypotézy panspermie, nepředpokládá transport primitivních forem života na povrch planety prostřednictvím dopadajících těles, ale zdůrazňuje význam transportu základních stavebních materiálů pro prebiotickou syntézu.

Mimo uvedený transport exogenního materiálu dopadajícím tělesem (a) mohly impakty ovlivnit rovněž okamžité (b) i dlouhodobé (c) endogenní pochody chemické evoluce na površích planet.

Jedním z okamžitých efektů je vliv impaktního plazmatu (b), které může představovat rázový zdroj energie nejen pro přeměnu jednoduchých složek atmosféry [330], [353], [354], ale dokonce i pro iniciaci energeticky nevýhodných reakcí prebiotické syntézy jednoduchých organických molekul [23], [24], [331].

V druhé části této práce (**Sekce 4.2**) bylo provedeno studium transformace modelových planetárních atmosfér v laboratorně simulovaném impaktním plazmatu [330], [353], [354]. Pro tento účel byla sestavena a použita multifunkční aparatura ELISE (**Sekce 3.2.1**) představující uzavřený izochorický reaktor s aktivním mícháním plynné fáze. Impaktní plazma bylo simulováno pomocí laserové jiskry, přičemž vzorkem může být modelová směs plynů (viz LIDB kyveta na ***Obrázku 3.2.2***) nebo pevný materiál představující hmotu dopadajícího tělesa či povrchu planety (viz ablační kyveta na ***Obrázku 3.2.3***). Složení plynné fáze monitorováni pomocí FTIR a kvantifikace probíhala metodou bezkalibračního vyhodnocení, což zajišťovalo rychlou akvizici velkého množství. Procesy odehrávající se v laserové jiskře mohou být monitorovány pomocí emisní UV–Vis spektroskopie.

Provedené experimenty byly zaměřeny na stabilitu (**Sekce 4.2.1**) a vznik (**Sekce 4.2.2**) atmosférického HCN v průběhu impaktu. Kyanovodík je jednou z významných molekul prebiotické syntézy [30], [148] a jeho role v planetární chemii je uspokojivě modelována v případě UV fotochemie či atmosférické elektřiny [435]. Uspokojivý model impaktní chemie HCN nicméně doposud vytvořen nebyl.

Jak v případě rozkladu HCN, tak v případě jeho impaktní syntézy byly provedené experimenty zaměřeny rovněž na vliv vody na kinetiku systému. Ačkoli je současná přítomnost významného množství vodní páry a redukovaných látek (například HCN a CH_4) v atmosféře nepravděpodobná [436], voda může být do redukované atmosféry přinesena dopadajícím tělesem, například výše zmíněným materiálem CI chondritů a asteroidu Ryugu vysoce alterovaným vodou.

Výsledky naší studie ukázaly, že atmosférický HCN je v konečném důsledku nestabilní vůči působení impaktního plazmatu [354], a to bez ohledu na přítomnost vody, které byla doposud brána jako limitující faktor stability HCN při impaktních událostech [334]. Přítomnost vody však zvyšuje rychlost rozkladu HCN a mění povahu rozkladných produktů. V bezvodém prostředí vzniká blíže

nespecifikované hnědočerná fáze, zatímco voda přítomná v systému vede ke vzniku CO a CO_2.

Impaktní *de novo* syntéza HCN je poté spjata spíše s redukovanými atmosférami, kdy velmi vhodným zdrojem je atmosférický CH_4. Přítomnost vody opět významně ovlivňuje povahu vznikajících produktů; výtěžnost syntézy HCN se s obsahem vody snižuje na úkor vznikajících CO a CO_2. Screeningové ablační experimenty (**Podsekce 4.2.2**–*Impaktní syntéza HCN při rozkladu organické hmoty*) pak ukázaly, že HCN je také jedním z produktů rozkladu organické hmoty potenciálně přítomné na povrchu planet nebo přinášené dopadajícím tělesem.

Naše výsledky tak ukazují, že kromě samotného vzniku impaktního plazmatu a jeho vlivu na transformaci planetárního prostředí je nezbytné zohlednit i povahu dopadajícího tělesa. V našem případě mohou impaktory bohaté na vodu způsobovat odlišnou transformaci planetární atmosféry ve srovnání s tělesy s nižším obsahem vody. Výsledky těchto experimentů pak mohou nalézt uplatnění při tvorbě atmosférických modelů HCN zahrnujících chemii šokové změny atmosféry vyvolané impaktním tělesem.

Atmosférické modely budou v nadcházejících dekádách sloužit k interpretaci dat získaných pozorováním exoplanetárních atmosfér, například pomocí kosmických teleskopů JWST a ARIEL [76]. Vzhledem k myslitelnému počtu takovýchto pozorování pro nás exoplanety představují téměř nevyčerpatelnou zásobu „přirozených laboratoří planetární chemie“, které nám mohou pomoci odhalit a identifikovat chemické procesy, jež jsou buď zcela běžné, nebo naopak vzácné až naprosto unikátní ve statisticky významném souboru exoplanet. Hypotetický soubor velkého množství pozorovaných Zemi podobných exoplanet (viz **Sekce 1.1.4**), spolu se znalostí složení jejich atmosfér, nám poté může poskytnout přímý vhled do rozmanitosti chemické evoluce terestrických planet různého stáří, a tím otevřít pomyslné okno do minulosti naší vlastní planety.

Výsledky další studie ukázaly, že impaktní plazma může v redukční atmosféře bohaté na CH_4 vést až k prebiotické syntéze nukleových bází a aminokyseliny glycinu, přičemž významným meziproduktem tohoto reakčního mechanismu je v plazmatu *de novo* vznikající HCN [331]. Tyto výsledky naznačují, že okolí proběhlého impaktu může být okamžitě obohaceno o produkty proběhlé plazmochemie (v tomto případě o HCN až jednoduché organické sloučeniny dostupné pro další chemickou evoluci).

Kromě vzniku impaktního plazmatu je mechanická energie dopadajícího tělesa při kontaktu s povrchem planety částečně spotřebována na vznik kráteru a dál postupně uvolňována jako zbytkové teplo. Vzniklý horký impaktní kráter pak může představovat komplexní prostředí, ve kterém může být přítomen jak materiál původního povrchu planety, tak i materiál z dopadnutého tělesa. Takovýto kráter je rovněž schopen akumulovat okolní kapalnou fázi obsahující organické prekurzory, jako je například formamid, jenž spolu s HCN patří k nejvýznamnějším výchozím molekulám prebiotické syntézy [26], [27]. Zbytkové postimpaktní teplo

je poté schopno v takto zatopeném kráteru udržovat hydrotermální aktivitu a s ní související prebiotickou termochemii v řádu tisíců až statisíců let [26], [27], [50], [343].

Ve třetí části této práce (**Sekce 4.3**) bylo proto provedeno studium reakčních mechanismů postimpaktní termochemie formamidu v přítomnosti jílových minerálů [27] a tyto výsledky byly dány do kontextu s předchozími studiem prebiotické syntézy na bázi formamidu iniciované impaktním plazmatem [23], [332]. Rovněž bylo provedeno pilotní studium katalytického účinku binárních kovových nanočástic na prebiotickou termochemii [485]. Přítomnost těchto nanočástic může souviset s erozními procesy materiálu dopadlého tělesa a působením UV záření. Ucelený pohled na roli formamidu při procesech probíhajících jak v impaktním plazmatu, tak v horkém impaktním kráteru je podrobně diskutován v **Sekci 4.3.3**.

Hypotéza horkého „prebiotického kráteru“ nabývá významu ve spojitosti se současným výzkumem povrchu Marsu. V **Sekci 1.1** byla zmíněna značná limitace výzkumu původních pozemských impaktních struktur pocházejících z doby raného bombardování. Důvodem je skutečnost, že zemská kůra je díky deskové tektonice neustále recyklována – množství uchovávaného materiálu je tím menší, čím hlouběji do minulosti se snažíme proniknout. Naopak Mars nikdy nevykazoval známky významných tektonických procesů a jeho povrch je v porovnání se Zemí daleko starší. Uvážíme-li, že raný Mars a raná Země si byly kdysi velmi podobné a na jejich površích pravděpodobně probíhaly stejné procesy, včetně těch spojených s impakty asteroidů a komet, mohl by současný povrch Marsu uchovávat „fosilizované“ stopy dávné prebiotické syntézy, které z povrchu Země zmizely recyklací zemské kůry.

Průzkum marťanských kráterů Gale a Jezero, který v současné době provádějí povrchová vozítka *Curiosity* (NASA) [97] a *Perseverance* (NASA) [463], ukázal, že oba tyto krátery v minulosti vykazovaly známky hydrotermální aktivity [343], [462]. Zároveň byla v obou kráterech nalezena organická hmota [6], [7], což ukazuje na určitou formu prebiotické chemie probíhající v těchto kráterech před >3,5 miliardami let. Poznatky o povaze tamní organické hmoty pocházejí z pyrolýzy jílovce odebraného sondou *Curiosity* a následné detekce rozkladných produktů pomocí GC-MS [6], respektive Ramanovou a fluorescenční spektrockopií povrchu kráteru sondou *Perseverance* (NASA) [7].

Hlubší porozumění vzniku a vývoji organické hmoty v kráteru Jezero (a případné spojitosti s hypotézou horkého kráteru) bude možno získat až v příštím desetiletí podrobným laboratorním studiem vzorků marťanského povrchu dopravených zpětnou kosmickou misí textitMars Sample Return (NASA) [85]. Klíčové bude kompletní studium zpětně dopravených vzorků, tak jak je prováděno v případě vzorků Ryugu a Bennu, a to od klasického studia SOM a případné IOM (**Sekce 1.4.1**) až po komplexní *in situ* studium (**Sekce 1.4.2**) včetně FIB-SEM tomografie poskytující 3D vhled do těchto materiálů.

5. Závěr

Disertační práce se zaměřila na experimentální a teoretický výzkum základních oblastí problematiky chemických účinků impaktů meziplanetární hmoty na ranou Zemi s cílem přinést argumenty podporující Impaktní hypotézu vzniku života na Zemi. Studovanými oblastmi byly:

I) laboratorní studium původního organického materiálu ve vzorcích meziplanetární hmoty,

II) simulace impaktního plazmatu v modelových planetárních atmosférách a

III) prebiotická syntéza v horkém impaktním kráteru.

První část (I) přinesla nové poznatky o povaze primitivní meziplanetární hmoty, jejíž mateřská tělesa mohla výrazně přispět k chemické evoluci rané Země [21]. Vybrané vzorky vzácného uhlíkatého chondritu Ivuna a zrna A0083 pojmenovaného Radegast, které bylo odebráno z asteroidu 162173 Ryugu během kosmické mise *Hayabusa-2*, byly podrobeny analýze pomocí pokročilých mikroskopických a mikroanalytických technik [33]. Výsledky ukázaly, že materiál je tvořen vodou alterovanou matricí fylosilikátových minerálů, ve které jsou rovnoměrně rozptýleny zrna magnetitu, Fe-sulfidů, uhličitanů, fosforečnanů a komplexních organických látek, které se vyskytují ve dvou základních formách: (a) submikronových až mikronových částicích pravidelného až nepravidelného tvaru, které jsou bohaté na aromatické sloučeniny; a (b) difúzní organické hmoty bohaté na alifatické a karboxylové skupiny, rozptýlené po celé fylosilikátové matrici. V případě organických částic byla v rámci naší studie poprvé zachycena 3D struktura organických částic plně zapouzdřujících fylosilikátovou matrici [33].

Druhá část (II) byla zaměřena na transformaci konstituentů planetárních atmosfér vyvolanou okamžitým účinkem impaktního plazmatu. Pro tyto účely byla použita aparatura vlastní konstrukce ELISE využívající laserovou jiskru k simulaci impaktního plazmatu a FTIR spektroskopii k monitorování složený plynné fáze. Pilotní experimenty byly zaměřeny na studium impaktní *de novo* syntézy [330], [353] a stability [354] prebioticky významného prekurzoru – HCN. Získané poznatky o kinetice vzniku a rozkladu HCN během impaktů bezvodých a na vodu bohatých těles slouží jako základ pro konstrukci atmosférického modelu HCN zahrnujícího impaktní chemii. Experimentální výsledky využité pro modelování chemie exoatmosfér a příslušných tranzitních spekter poslouží při hledání signatur impaktní chemie analýzou složení exoplanetárních atmosfér pomocí kosmických teleskopů, jako jsou například JWST a ARIEL.

Poslední část (III) byla zaměřena na studium prebiotické syntézy na bázi formamidu v prostředí horkého impaktního kráteru katalyzované jílovými minerály [27] a ZnCd kvantovými tečkami [485]. Získané výsledky jsou dány do kontextu

s předchozími poznatky o prebiotické syntéze iniciované impaktním plazmatem a jsou uceleny v celkový pohled na roli formamidu v průběhu impaktních událostí [27].

Dosažené výsledky jsou s dalšími teoretickými poznatky komplexně shrnuty v ucelený obraz přímé a nepřímé role dopadů asteroidů a komet na prebiotickou chemii raných planet, a to:

a) z hlediska transferu materiálu v podobě organických a těkavých látek, kovů a minerálů s katalytickými účinky,

b) iniciace chemických reakcí přímým následkem impaktního plazmatu a

c) postimpaktní prebiotickou termochemií v prostředí zatopeného horkého impaktním kráteru

Předložené výsledky v kontextu současného stupně poznání a souvisejících hypotéz implikují formulování souvisejících tezí „Impaktní hypotézy vzniku života“: (a) Živý chemický systém na bázi uhlíku vzniká na kamenných planetách komplexními na sebe navazujícími geochemickými pochody, přičemž nezbytně nutnou podmínkou jsou impakty meziplanetární hmoty, která vystupuje jako tzv. chemická panspermie, stává se exogenním zdrojem energie a chemických látek pro přímou (primární) a následnou (sekundární) endogenní prebiotickou syntézu. (b) Ke vzniku života dochází na souši, přičemž nikou prebiotických a protobiochemických procesů jsou impaktní krátery. (c) Proces vzniku života je za vhodných podmínek opakovatelný kdekoliv ve vesmíru. Opakovatelnost nelze při současném stupni poznání vyčíslit, neboť přerod jakkoliv komplexního chemického systému v živou entitu nebyl dosud pozorován v přírodě ani v laboratoři. (d) Impaktní hypotéza je v souladu s Teorií RNA světa [159], [492], avšak nevymezuje zcela striktně alternativní chemickou podstatu raného života. (e) Impaktní hypotéza je rovněž v souladu s teorií Horkých pramenů [13], [14], kterou však rozšiřuje.

Závěrem je nutno zmínit, že některé tyto teze Impaktní hypotézy vzniku života mohou být v budoucnosti upraveny či vyvráceny.

Komplexní výzkum předložený v této práci ukazuje jednu z cest, kterými se současná věda pomalu přibližuje k odkrytí původu fenoménu života na planetě Zemi.

Hlavní autorovy publikace uvedené v disertační práci

1) H.G. Changela, Y. Kebukawa, **L. Petera** a kol. (2024), „The evolution of organic material on Asteroid 162173 Ryugu and its delivery to Earth“, *Nature Communications*, DOI: 10.1038/s41467-024-50004-w

   Citace v textu: [33]

   Autorův příspěvek: Podíl nad dohledem a zajištěním experimentů, vyhodnocování a interpetace XANES dat, tvorba všech obrázků, podíl na sepisování publikace.

2) **L. Petera***, H.G. Changela*, J.C. Bridges a kol. (**v přípravě**), „A Comparative Carbon-XANES and -EELS study of Organic Material from Asteroid 162173 Ryugu and Ivuna“, *Meteoritics & Planetary Science*

   Citace v textu: [381]

   Konferenční abstrakt: [379], [380]

   Autorův příspěvek: Podíl nad dohledem a zajištěním experimentů, vyhodnocování a interpetace XANES a EELS dat, tvorba všech obrázků (viz tato práce), podíl na současném sepisování rukopisu.

3) **L. Petera***, A. Knížek*, V. Laitl a kol. (2023), „Decomposition of Benzene during Impacts in N2-dominated Atmospheres“, *The Astrophysical Journal*, DOI: 10.1038/s41467-024-50004-w

   Citace v textu: [353]

   Autorův příspěvek: Hlavní podíl na provedení experimentů, interpretace vyhodnocených FTIR dat (vyhodnocení provedeno spoluautory), tvorba většiny obrázků, podíl na sepisování publikace.

4) A. Knížek*, **L. Petera***, V. Laitl a kol. (2024), „Decomposition of HCN during Experimental Impacts in Dry and Wet Planetary Atmospheres“, *ACS Earth and Space Chemistry*, DOI: 10.3847/1538-4357/acbd48

   Citace v textu: [354]

   Autorův příspěvek: Hlavní podíl na provedení experimentů, interpretace vyhodnocených FTIR dat (vyhodnocení provedeno spoluautory), tvorba většiny obrázků, hlavní podíl na sepisování publikace.

5) **L. Petera***, A. Knížek*, V. Laitl a kol. (**V přípravě**), „Impact transformation of CH4 atmospheres: new experimental insights on LIDB-impact plasma simulation“, *ACS Earth and Space Chemistry*,

Citace v textu: [330]

Autorův příspěvek: Hlavní podíl na provedení experimentů, grafická interpretace vyhodnocených FTIR dat (vyhodnocení provedeno spoluautory), tvorba všech obrázků (viz tato práce), hlavní podíl na současném sepisování rukopisu.

6) M. Ferus, A. Knížek, **L. Petera** a kol. (2022), „Formamide-Based Post-impact Thermal Prebiotic Synthesis in Simulated Craters: Intermediates, Products and Mechanism“, *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* DOI: 10.3389/fspas.2022.882145

Citace v textu: [27]

Autorův příspěvek: Podíl na provedení experimentů, vyhodnocení a interpetaci dat, podíl na sepisování publikace.

7) M. Ferus, A. Knížek, **L. Petera** a kol. (2022), „Quantum Dots in Peroxidase-like Chemistry and Formamide-Based Hot Spring Synthesis of Nucleobases“, *Astrobiology* DOI: 10.1089/ast.2021.0099

Citace v textu: [485]

Autorův příspěvek: Hlavní podíl na provedení termolytických experimentů, podíl na vyhodnocení pomocí GC-MS, podíl na interpetaci dat, tvorba některých obrázků, podíl na sepisování publikace.

* Sdílené prvoautorství

Výše uvedené publikace tvoří základ této disertační práce. Přínos jednotlivých publikací pro tuto práci není rovnocenný, ale byl přizpůsoben konkrétním potřebám prezentovaného tématu.

Další autorovy publikace související s problematikou

1) O. Shorttle, H. Saeidfirozeh, P.B. Rimmer a kol. (2024), „Impact sculpting of the early martian atmosphere“, *Science Advances*, DOI: 10.1126/sciadv.adm9921

2) M. Ferus, P.B. Rimmer, A. Knížek, **L. Petera** a kol. (**V přípravě**), „Carbon disulfide can trace asteroid impacts on young volcanically active exoplanets“, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*

3) A.N. Heays, T. Kaiserová, P.B. Rimmer a kol. (2022), „Nitrogen Oxide Production in Laser-Induced Breakdown Simulating Impacts on the Hadean Atmosphere“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, DOI: 10.1029/2021JE006842

4) M. Ferus, P.B. Rimmer, G. Cassone a kol. (2020), „One-Pot Hydrogen Cyanide-Based Prebiotic Synthesis of Canonical Nucleobases and Glycine Initiated by High-Velocity Impacts on Early Earth“, *Astrobiology*, DOI: 10.1089/ast.2020.2231

5) M. Ferus, A. Knížek, G. Cassone, a kol (2023), „Morphology of Meteorite Surfaces Ablated by High-Power Lasers: Review and Applications“, *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, DOI: 10.3389/fspas.2023.1186172

6) A. Křivková, **L. Petera**, V. Laitl a kol (2021), „Application of a dielectric breakdown induced by high-power lasers for a laboratory simulation of meteor plasma“, *Experimental Astronomy*, DOI: 10.1007/s10686-020-09688-3

7) A. Křivková, V. Laitl, E. Chatzitheodoridis, **L. Petera** a kol (2021), „Morphology of Meteorite Surfaces Ablated by High-Power Lasers: Review and Applications“, *Applied Sciences*, DOI: 10.3390/app12104869

8) M. Ferus, V. Adam, G. Cassone a kol (2020), „Ariel – a window to the origin of life on early earth“, *Applied Sciences*, DOI: 10.1007/s10686-020-09681-w

9) M. Ferus, V. Adam, G. Cassone a kol (2021), „Prebiotic Route to Thymine from Formamide—A Combined Experimental–Theoretical Study“, *Molecules*, DOI: 10.3390/molecules26082248

Autorovy publikace uvedené výše rovněž souvisejí s tématem této disertační práce. Vzhledem k rozsahu disertace jsou však tyto zmíněny pouze okrajově, a to především pro úvod do problematiky nebo jako rozšíření výsledků hlavních publikací.

Seznam zkratek

AFM–IR *Atomic Force Microscopy – Infrared Spectroscopy*; infračervená spektroskopie ve spojení s mikroskopií atomárních sil..

AHAN 2-amino-2-hydroxyacetonitril, meziprodukt formamidové chemie.

AHMN 2-amino-2-hydroxymaleonitril, meziprodukt formamidové chemie.

AICN 4-amino-5-kyanoimidazol, meziprodukt formamidové chemie.

ARIEL *The Atmospheric Remote–Sensing Infrared Exoplanet Large–Survey*; vesmírný teleskop plánovaný pro studium exoplanetárních atmosfér..

AU *Astronomical Unit*; 149 597 871 000 m – vzdálenost Země od Slunce.

BF *Bright–Field*; označení detektoru/režimu zobrazování v (S)TEM. Jde o detekci eletronového svazku přímo prošlého vzorkem. Kontrast BF snímků: světlejší oblasti odpovídají větší intenzitě prošlých elektronů, tmavší oblasti odpovídají menší intenzitě prošlého svazku. Opakem je *Dark–Field* režim, při kterém jsou detekovány rozptýlené elektrony a kontrast takto získaných snímů je opačný než v BF.

BSE *Back Scattered Electrons*; zpětně odražené elektrony. Označení detektoru/režimu zobrazení v SEM (Často uváděno jako SEM–BSE nebo BSE–SEM.). Takto získané snímky vykazují vysokou citlivost na protonové číslo studovaného vzorku (prvkový kontrast). V porovnání se sekundárními elektrony vykazují BSE nižší citlivost vzhledem k tvaru povrchu..

CE *Capilar Electrophoresis*; kapilární elektroforéza..

CEITEC *Central European Institute of Technology*; středoevropský technologických institut v Brně.

CEMeNt *Central European Meteor Network*; středoevrposká síť pro pozorování meteorů.

CI *Carbonaceous Ivuna–like chondrite*; uhlíkatý chondrit typu Ivuna.

CM *Carbonaceous Mighei–like chondrite*; uhlíkatý chondrit typu Mighei.

CR *Carbonaceous Renazzo–like chondrite*; uhlíkatý chondrit typu Rennazo.

CY *Carbonaceous Yamato–like chondrite*; uhlíkatý chondrit typu Rennazo.

DAFN 2,3-diaminofumaronitril, meziprodukt formamidové chemie.

DAMN 2,3-diaminomaleonitril, meziprodukt formamidové chemie.

Difúzní OM *Diffuse Organic Matter*; difúzní organická hmota. Označení pro druh organické hmoty detekované pomocí *in situ* metod. Tento druh označuje rozptýlenou formu organické hmoty, která není spojena s výskytem lokalizovaných organických částic..

EC *Carbonaceous Vigarano–like chondrite, petrologic type 3*; uhlíkatý chondrit typu Vigarano, petrologický typ 3.

EC *Enstatite chondrite*; enstatické chondrity.

EDMONd *European viDeo Meteor Observation Network*; evropská observační síť pro pozorování meteorů.

EDS *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*; energiově disperzní rentgenová spektroskopie. Známa také jako EDX..

C–EELS *Carbon K–edge Electron Energy Loss Spectroscopy*; spektroskopie energetických ztrát elektronů v oblasti K hrany uhlíku.

EELS *Electron Energy Loss Spectroscopy*; spektroskopie energetických ztrát elektronů.

EHB *Early Heavy Bombardment*; rané velké bombardování.

ELISE *Experimental Laboratory Impact Simulation for Exoplanets*; experimentální aparatura pro laboratorní simulaci impaktů. Aparatura sestrojená v rámci předkládané práce..

EPR *Electron Paramagnetic Resonance*; elektronová paramagnetická rezonance.

ePSIC *electron Physical Science Imaging Centre*; výzkumné centrum (Spojené království)..

ESA *European Space Agency*; evropská kosmická agentura.

ESO *Eusropean Space Observatory*; evropská jížní observatoř..

ETD *Everhart–Thornley Detector*; druh detektoru sekundárních elektronů v SEM..

EXAFS *Extended X–Ray Absorption Fine Structure*; strukturní rentgenová analýza vzdálenejší oblasti absorpční hrany..

FFTC *Facility to Facility Transfer Container*; kontejner speciálně navržený pro převoz vzácných vzorků, jako jsou například vzorky asteroidu Ryugu..

FIB *Focused Ion Beam*; technika fokusovaných iontových svazků.

FIB–SEM instrumentální spojení technik FIB a SEM.

FTIR *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; infračervená spektroskopie s fourierovou transformací..

GC-MS *Gass Chromatography-Mass Spectrometry*; plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí..

HAADF *High-Angle Anular Dark field*; označení detektoru/režimu zobrazování ve STEM, při kterém jsou detekovány rozptýlené elektrony pod velkým úhlem. Na rozdíl od klasického DF (*Dark–Filed* režimu, je HAADF citlivější na atomovém čísle rozptylujícího prostředí – vysoký prvkový kontrast ve snímku).

HITRAN *High–Resolution Transmission Molecular Absorption Database*; databáze molekulárních přechodů..

HST *Hubble Space Telescope*; Hubbleův vesmírný teleskop..

IDP *Interplanetary Dust Particles*; meziplanetární prachové částice.

IOM *Insoluble Organic Matter*; nerozpustná organická hmota. Označení organické hmoty, kterou lze z planetárních materiálů získat jako frakci, která zbydde po demineralizaci vzorku pomocí HF a HCl. Jde o složitější makromolekulární strukturu organické hmoty podobnou pozemskému kerogenu..

IR *Infrared*; infračervený. Používáne ve smyslu infračervené spektroskopie, případne infrařervené spektroskopie ve spojení s Fourierovou transformací (FTIR)..

ISM *Interstellar Medium*; mezihvězdné prostředí..

JAXA *Japan Aerospace Exploration Agency*; japonská národní vesmírná agentura.

JWST *James Webb Space Telescope*; vesmírný telesko Jamese Webba..

LHB *Late Heavy Bombardment*; pozdní velké bombardování.

LIDB *Laser Induced Dielectric Breakdown*; laserem buzený průraz dielektrika..

LIP *Laser Induced Plasma*; laserem buzené plazma..

ly *light years*; světelný rok – 63 241 AU, $9{,}461\times10^{15}$ m.

MCT *Mercury–Cadmium–Tellur detector*; polovodičový detektor na bázi slitiny rtuti, kadmia a telluru používaný v infračervené spektroskopii..

MENDELU Mendelova univerzita v Brně.

NASA *National Aeronautics and Space Agency*; Národní úřad pro letectví a vesmír.

NEO *Near Earth Object*; blízkozemní objekty. Označení používaná především pro asteroidy pohybující se v blízkosti Země.

NMF *Non–negative Matrix Factorization*; algoritmus pro zpracovaní dat..

NMR *Nuclear Magnetic Resonance*; nukleární magnetická rezonance..

NRUA *National Technical University in Athens*; Národní technická univerzita v Athénách (Řecko).

PASL *Prague Asterix Laser System*; laserové středisko PALS..

PCA *Principal Component Analysis*; algoritmus pro zpracovaní dat..

QDs *Quantum Dots*; kvantové tečky.

RTG rentgen/rentgenový/rentgenová apod..

SCI *Small Carry–on Impactor*; modul sondy *Hayabusa–2* určený pro vytvoření umělého kráteru na povrchu asteroidu 162173 Ryugu za účelem následného odběru podpovrchových vzorků.

SE *Secondary Electrons*; sekundární elektrony. Označení detektoru/režimu zobrazení v SEM (Často uváděno jako SEM–SE nebo SE–SEM.). Takto získané snímky vykazují vysokou citlivost vůči topografii povrchu..

SEM *Scanning Electron Microscopy*; skenovací elektronová mikroskopie.

SEM–EDS EDS/EDX analýza ve spojení se SEM.

SERS *Surface–Enhanced Raman Spectroscopy*; povrchem zesílený Ramanův rozptyl.

nano–SIMS) *Secondary Ions Mass Spectrometry*; hmotnostní spektroskopie sekundárních iotnů v nanoměřítku.

SL9 kometa *Shoemaker–Levy 9*.

SOM *Soluble Organic Matter*; rozpustná organická hmota. Označení organické hmoty, kterou lze z planetárních materiálů získat ektrakcí rozpuštědel dané polarity. Jde o skupinu menších molekul, jako např. aminokyseliny, nukleové báze, karboxylové kyseliny atd..

TOF–SIMS) *Time of Flight–Secondary Ions Mass Spectrometry*; hmotnostní spektroskopie sekundárních iotnů ve spojení s detektorem doby letu částic..

(S)TEM–EDS–EELS analýzy EDS a EELS prováděné v průběhu (S)TEM snímkování.

(S)TEM *(Scanning) Transmission Electron Microscopy*; (skenovací)transmisní elektronová mikroskopie. V závislosti na použitém módu se uvádí TEM nebo STEM..

STXM *Scanning Transmission X-ray Microscopy*; skenovací transmisní rentgenová mikroskopie. Někdy uváděna také jako *synchrotron–based* STXM zdůrazňující použití synchrotronního záření.

STXM–XANES instrumentální spojení STXM a XANES.

TAG *Touch–and–go*; metoda odběr vzorků asteroidu 163173 Ryugu provedená sondou *Hayabusa–2*. Tato metoda spočívá pouze v krátkém kontaktu sondy s asteroidem v průběhu odběru..

TERS *Tip–Enhanced Raman Spectroscopy*; hrotem zesílený Ramanův rozptyl.

TLD *Through–the–Lense Detector*; druh detektoru sekundárních elektronů v SEM..

TNT 2,4,6–trinitrotoluen.

TOC *Total Organic Carbon*; celkové množství organického uhlíku. Označení pro organického uhlíku v celkovém množství uhlíku stanoveném ve vzorku..

UKMON *United Kingdoom Meteor Observatio Network*; britská síť pro pozorování meteorů.

UOL *The University of Leicester*; Univerzita v Leicesteru (UK).

UV–Vis *Ultraviolet–Visible*; ultrafialová až viditelná oblast/spektroskopie..

WDS *Wave Dispersive X-ray Spectroscopy*; vlnově disperzní rentgenová spektroskopie. Známa také jako EDX..

C–XANES *Carbon K–edge X-ray Absorption Near Edge Structure*; strukturní rentgenová analýza poblíž absorpční K hrany uhlíku.

XANES *X-ray Absorption Near Edge Structure*; strukturní rentgenová analýza poblíž absorpční hrany.

YNU *Yokohama National University*; Yokohamská národní univerzita (Japonsko).

ÚFCHJH Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i..

Literatura

[1] M. J. van Kranendonk, H. R. Smithies a V. C. Bennett, ed., *Earth's Oldest Rocks*, 2nd, ř. Developments in Precambrian Geology. Elsevier, 2018, sv. 15, ISBN: 978-0-444-63901-1.

[2] N. Abreu, ed., *Primitive Meteorites and Asteroids*. Elsevier, 2018, ISBN: 9780128133255. DOI: 10.1016/c2016-0-05001-5.

[3] D. P. Glavin, C. M. Alexander, J. C. Aponte et al., „The Origin and Evolution of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites and Links to Their Parent Bodies“, in. Elsevier, 2018, s. 205–271. DOI: 10.1016/b978-0-12-813325-5.00003-3.

[4] M. A. Sephton, „Organic compounds in carbonaceous meteorites“, *Natural Product Reports*, roč. 19, s. 292–311, 3 květ. 2002, ISSN: 02650568. DOI: 10.1039/b103775g.

[5] C. Alexander, M. Fogel, H. Yabuta a G. Cody, „The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 71, s. 4380–4403, 17 zář. 2007, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2007.06.052.

[6] J. L. Eigenbrode, R. E. Summons, A. Steele et al., „Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars“, *Science*, roč. 360, s. 1096–1101, 6393 červ. 2018, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aas9185.

[7] S. Sharma, R. D. Roppel, A. E. Murphy et al., „Diverse organic-mineral associations in Jezero crater, Mars“, *Nature*, roč. 619, s. 724–732, 7971 čvc 2023, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/s41586-023-06143-z.

[8] T. Yada, M. Abe, T. Okada et al., „Preliminary analysis of the Hayabusa2 samples returned from C-type asteroid Ryugu“, *Nature Astronomy*, roč. 6, s. 214–220, 2 pros. 2021, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-021-01550-6.

[9] D. S. Lauretta, H. C. Connolly, J. E. Aebersold et al., „Asteroid (101955) Bennu in the laboratory: Properties of the sample collected by OSIRIS-REx“, *Meteoritics & Planetary Science*, červ. 2024, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.14227.

[10] M. Guélin a J. Cernicharo, „Organic Molecules in Interstellar Space: Latest Advances“, *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, roč. 9, 787567, s. 787 567, březen. 2022. DOI: 10.3389/fspas.2022.787567. arXiv: 2201.06106 [astro-ph.GA].

[11] S. L. Miller, „A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions“, *Science*, roč. 117, s. 528–529, 3046 květ. 1953, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.117.3046.528.

[12] F. Saija a G. Cassone, „Prebiotic Photochemistry: From Urey–Miller-like Experiments to Recent Findings“, in. The Royal Society of Chemistry, 2021, kap. 12, ISBN: 978-1-83916-435-4. DOI: https://doi.org/10.1039/9781839164354-00239.

[13] D. Deamer, B. Damer a V. Kompanichenko, „Hydrothermal Chemistry and the Origin of Cellular Life“, *Astrobiology*, roč. 19, č. 12, s. 1523–1537, 2019, PMID: 31596608. DOI: 10.1089/ast.2018.1979. eprint: https://doi.org/10.1089/ast.2018.1979. WWW: https://doi.org/10.1089/ast.2018.1979.

[14] B. Damer a D. Deamer, „The Hot Spring Hypothesis for an Origin of Life“, *Astrobiology*, roč. 20, č. 4, s. 429–452, 2020, PMID: 31841362. DOI: 10.1089/ast.2019.2045. eprint: https://doi.org/10.1089/ast.2019.2045. WWW: https://doi.org/10.1089/ast.2019.2045.

[15] R. Gomes, H. F. Levison, K. Tsiganis a A. Morbidelli, „Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets“, *Nature*, roč. 435, s. 466–469, 7041 květ. 2005, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature03676.

[16] W. F. Bottke a M. D. Norman, „The Late Heavy Bombardment“, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, roč. 45, s. 619–647, 1 srp. 2017, ISSN: 0084-6597. DOI: 10.1146/annurev-earth-063016-020131.

[17] C. F. Chyba, P. J. Thomas, L. Brookshaw a C. Sagan, „Cometary Delivery of Organic Molecules to the Early Earth“, *Science*, roč. 249, s. 366–373, 4967 čvc 1990, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.11538074.

[18] C. Chyba a C. Sagan, „Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life“, *Nature*, roč. 355, s. 125–132, 6356 led. 1992, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/355125a0.

[19] E. A. Bell, P. Boehnke, T. M. Harrison a W. L. Mao, „Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 112, s. 14 518–14 521, 47 lis. 2015, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1517557112.

[20] M. S. Dodd, D. Papineau, T. Grenne et al., „Evidence for early life in Earth's oldest hydrothermal vent precipitates“, *Nature*, roč. 543, s. 60–64, 7643 břez. 2017, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature21377.

[21] C. M. O. Alexander, R. Bowden, M. L. Fogel et al., „The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets“, *Science*, roč. 337, s. 721–723, 6095 srp. 2012, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1223474.

[22] C. P. McKay a W. J. Borucki, „Organic Synthesis in Experimental Impact Shocks“, *Science*, roč. 276, s. 390–392, 5311 dub. 1997, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.276.5311.390.

[23] M. Ferus, D. Nesvorný, J. Šponer et al., „High-energy chemistry of formamide: A unified mechanism of nucleobase formation“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 112, s. 657–662, 3 led. 2015, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1412072111.

[24] M. Ferus, F. Pietrucci, A. M. Saitta et al., „Formation of nucleobases in a Miller-Urey reducing atmosphere“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 114, s. 4306–4311, 17 dub. 2017, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1700010114.

[25] C. S. Cockell, „The origin and emergence of life under impact bombardment“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, roč. 361, č. 1474, s. 1845–1855, 2006, Discussion on p. 1856. DOI: 10.1098/rstb.2006.1908. WWW: https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1908.

[26] A. Pastorek, J. Hrnčířová, L. Jankovič et al., „Prebiotic synthesis at impact craters: the role of Fe-clays and iron meteorites“, *Chemical Communications*, roč. 55, s. 10 563–10 566, 71 2019, ISSN: 1359-7345. DOI: 10.1039/c9cc04627e.

[27] M. Ferus, A. Knížek, L. Petera et al., „Formamide-Based Post-impact Thermal Prebiotic Synthesis in Simulated Craters: Intermediates, Products and Mechanism“, *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, roč. 9, květ. 2022, ISSN: 2296-987x. DOI: 10.3389/fspas.2022.882145.

[28] J. D. Sutherland, „The Origin of Life-Out of the Blue“, *Angewandte Chemie International Edition*, roč. 55, s. 104–121, 1 led. 2016, ISSN: 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.201506585.

[29] C. P. McKay a C. R. Stoker, „The early environment and its evolution on Mars: Implication for life“, *Reviews of Geophysics*, roč. 27, s. 189–214, 2 květ. 1989, ISSN: 8755-1209. DOI: 10.1029/RG027i002p00189.

[30] D. D. Sasselov, J. P. Grotzinger a J. D. Sutherland, „The origin of life as a planetary phenomenon“, *Science Advances*, roč. 6, 6 ún. 2020, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.aax3419.

[31] J. Petránek, J. Březina, E. Břízová et al., *Encyklopedie geologie*, cze. Praha: Česká geologická služba, 2016, ISBN: 978-80-7075-901-1.

[32] M. Hirabayashi a Y. Tsuda, ed., *Hayabusa2 Asteroid Sample Return Mission*. Elsevier, 2022, ISBN: 9780323997317. DOI: 10.1016/c2020-0-01651-8.

[33] H. G. Changela, Y. Kebukawa, L. Petera et al., „The evolution of organic material on Asteroid 162173 Ryugu and its delivery to Earth“, *Nature Communications*, roč. 15, s. 6165, 1 čvc 2024, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-024-50004-w.

[34] Nasa, *Comet Shoemaker-Levy 9 Collision with Jupiter*, ún. 2005.

[35] ——, *The Lasting Impacts of Comet Shoemaker-Levy 9*, květ. 2023. WWW: https://science.nasa.gov/science-research/planetary-science/the-lasting-impacts-comet-shoemaker-levy-9/.

[36] A. Marten, D. Gautier, M. J. Griffin et al., „The collision of comet Shoemaker-Levy 9 with Jupiter: Detection and evolution of HCN in the stratosphere of the planet“, *Geophysical Research Letters*, roč. 22, s. 1589–1592, 12 červ. 1995, ISSN: 0094-8276. DOI: 10.1029/95gl00949.

[37] E. Lellouch, G. Paubert, R. Moreno et al., „Chemical and thermal response of Jupiter's atmosphere following the impact of comet Shoemaker-Levy 9“, *Nature*, roč. 373, s. 592–595, 6515 ún. 1995, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/373592a0.

[38] E. Lellouch, B. Bézard, R. Moreno et al., „Carbon monoxide in Jupiter after the impact of comet Shoemaker-Levy 9“, *Planetary and Space Science*, roč. 45, s. 1203–1212, 10 říj. 1997, ISSN: 00320633. DOI: 10.1016/s0032-0633(97)00043-3.

[39] E. Lellouch, B. Bezard, D. Strobel et al., „On the HCN and CO2 abundance and distribution in Jupiter's stratosphere“, *Icarus*, roč. 184, s. 478–497, 2 říj. 2006, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2006.05.018.

[40] C. C. Patterson, „The isotopic composition of meteoritic, basaltic, and oceanic leads, and the age of the Earth“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 3, č. 4, s. 241–254, 1953.

[41] G. Manhes, C. J. Allègre, B. Dupré a B. Hamelin, „Lead isotope study of basic-ultrabasic layered complexes: Speculations about the age of the earth and primitive mantle characteristics“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 47, s. 370–382, 3 květ. 1980, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/0012-821x(80)90024-2.

[42] G. B. Dalrymple, „The age of the Earth in the twentieth century: a problem (mostly) solved“, *Geological Society, London, Special Publications*, roč. 190, s. 205–221, 1 led. 2001, ISSN: 0305-8719. DOI: 10.1144/gsl.sp.2001.190.01.14.

[43] J. D. Walker, J. W. Geissman, S. A. Bowring a L. E. Babcock, „The Geological Society of America Geologic Time Scale“, *Geological Society of America Bulletin*, roč. 125, s. 259–272, 3-4 břez. 2013, ISSN: 0016-7606. DOI: 10.1130/b30712.1.

[44] A. H. Knoll, *A Brief History of Earth: Four Billion Years in Eight Chapters*. Mariner Books, dub. 2021, ISBN: 978-0062853912.

[45] R. W. Carlson, E. Garnero, T. M. Harrison et al., „How Did Early Earth Become Our Modern World?“, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, roč. 42, s. 151–178, 1 květ. 2014, ISSN: 0084-6597. DOI: 10.1146/annurev-earth-060313-055016.

[46] N. H. Sleep, K. J. Zahnle, J. F. Kasting a H. J. Morowitz, „Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth“, *Nature*, roč. 342, s. 139–142, 6246 lis. 1989, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/342139a0.

[47] L. T. Elkins-Tanton a B. H. Hager, „Giant meteoroid impacts can cause volcanism“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 239, s. 219–232, 3-4 lis. 2005, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.07.029.

[48] V. M. Canuto, J. S. Levine, T. R. Augustsson a C. L. Imhoff, „UV radiation from the young Sun and oxygen and ozone levels in the prebiological palaeoatmosphere“, *Nature*, roč. 296, s. 816–820, 5860 dub. 1982, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/296816a0.

[49] E. N. Trifonov, „Vocabulary of Definitions of Life Suggests a Definition“, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, roč. 29, s. 259–266, 2 říj. 2011, ISSN: 0739-1102. DOI: 10.1080/073911011010524992.

[50] L. Petera, „Důsledky éry velkého bombardování pro chemickou a prebiotickou evoluci raného Marsu a Země“, Charles University in Prague, Faculty of Science, ún. 2020.

[51] J. J. Petkowski, W. Bains a S. Seager, „On the Potential of Silicon as a Building Block for Life“, *Life*, roč. 10, s. 84, 6 červ. 2020, ISSN: 2075-1729. DOI: 10.3390/life10060084.

[52] C. McKay a H. Smith, „Possibilities for methanogenic life in liquid methane on the surface of Titan“, *Icarus*, roč. 178, s. 274–276, 1 lis. 2005, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2005.05.018.

[53] N. R. Pace, „The universal nature of biochemistry“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 98, s. 805–808, 3 led. 2001, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.98.3.805.

[54] F. U. Battistuzzi, A. Feijao a S. B. Hedges, „A genomic timescale of prokaryote evolution: insights into the origin of methanogenesis, phototrophy, and the colonization of land“, *BMC Evolutionary Biology*, roč. 4, s. 44, 1 2004, ISSN: 14712148. DOI: 10.1186/1471-2148-4-44.

[55] C. R. Woese, „On the evolution of cells“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 99, s. 8742–8747, 13 červ. 2002, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.132266999.

[56] E.-i. Imai, H. Honda, K. Hatori, AndreBírack a K. Matsuno, „Elongation of Oligopeptides in a Simulated Submarine Hydrothermal System“, *Science*, roč. 283, s. 831–833, 5403 ún. 1999, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.283.5403.831.

[57] M. Yadav, R. Kumar a R. Krishnamurthy, „Chemistry of Abiotic Nucleotide Synthesis“, *Chemical Reviews*, roč. 120, s. 4766–4805, 11 červ. 2020, ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00546.

[58] D. Tepfer, „The origin of life, panspermia and a proposal to seed the Universe“, *Plant Science*, roč. 175, s. 756–760, 6 pros. 2008, ISSN: 01689452. DOI: 10.1016/j.plantsci.2008.08.007.

[59] F. Crick a L. Orgel, „Directed panspermia“, *Icarus*, roč. 19, s. 341–346, 3 čvc 1973, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/0019-1035(73)90110-3.

[60] D. R. Lowe, „Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga“, *Geology*, roč. 22, s. 387, 5 1994, ISSN: 0091-7613. DOI: 10.1130/0091-7613(1994)022<0387:aoodso>2.3.co;2.

[61] D. C. Catling a J. F. Kasting, *Atmospheric Evolution on Inhabited and Lifeless Worlds*. Cambridge University Press, led. 2017, ISBN: 9781139020558. DOI: 10.1017/9781139020558.

[62] W. M. White, *Geochemistry*, 2. vyd. John Wiley & Sons, 2020, ISBN: 9781119438052.

[63] Britannica, *Plate tectonics*, čvc 2024. WWW: https://www.britannica.com/science/plate-tectonics.

[64] R. M. Palin a M. Santosh, „Plate tectonics: What, where, why, and when?“, *Gondwana Research*, roč. 100, s. 3–24, pros. 2021, ISSN: 1342937x. DOI: 10.1016/j.gr.2020.11.001.

[65] Z. Wang, J. Zhang, K. Zong, T. M. Kusky a Y. Wang, „Plate Tectonics: The Stabilizer of Earth's Habitability“, *Journal of Earth Science*, roč. 34, s. 1645–1662, 6 pros. 2023, ISSN: 1674-487x. DOI: 10.1007/s12583-023-1864-9.

[66] S. A. Bowring a I. S. Williams, „Priscoan (4.00-4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada“, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, roč. 134, s. 3–16, 1 led. 1999, ISSN: 0010-7999. DOI: 10.1007/s004100050465.

[67] S. A. Wilde, J. W. Valley, W. H. Peck a C. M. Graham, „Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago“, *Nature*, roč. 409, s. 175–178, 6817 led. 2001, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/35051550.

[68] R. W. Carlson, M. Garçon, J. O'Neil, J. Reimink a H. Rizo, „The nature of Earth's first crust“, *Chemical Geology*, roč. 530, s. 119 321, 2019, ISSN: 0009-2541. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119321. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254119304280.

[69] A. Morbidelli, D. Nesvorny, V. Laurenz et al., „The timeline of the lunar bombardment: Revisited“, *Icarus*, roč. 305, s. 262–276, květ. 2018, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2017.12.046.

[70] A. Cavosie, J. Valley, S. Wilde a E.I.M.F., „Magmatic δ18O in 4400-3900 Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 235, s. 663–681, 3-4 čvc 2005, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.04.028.

[71] X. Yang, F. Gaillard a B. Scaillet, „A relatively reduced Hadean continental crust and implications for the early atmosphere and crustal rheology“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 393, s. 210–219, květ. 2014, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2014.02.056.

[72] B. Debret, B. Ménez, B. Walter et al., „High-pressure synthesis and storage of solid organic compounds in active subduction zones“, *Science Advances*, roč. 8, 37 zář. 2022, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.abo2397.

[73] H. Hu, L. Zhang, C. Lan a Z. Liu, „Petrological evidence for deep subduction of organic carbon to subarc depths“, *Communications Earth & Environment*, roč. 4, s. 418, 1 lis. 2023, ISSN: 2662-4435. DOI: 10.1038/s43247-023-01085-w.

[74] M. G. Trainer, A. A. Pavlov, H. L. DeWitt et al., „Organic haze on Titan and the early Earth“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 103, s. 18 035–18 042, 48 lis. 2006, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.0608561103.

[75] G. Arney, S. D. Domagal-Goldman, V. S. Meadows et al., „The Pale Orange Dot: The Spectrum and Habitability of Hazy Archean Earth“, *Astrobiology*, roč. 16, s. 873–899, 11 lis. 2016, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2015.1422.

[76] M. Ferus, V. Adam, G. Cassone et al., „Ariel -a window to the origin of life on early earth?“, *Experimental Astronomy*, roč. 53, dub. 2022. DOI: 10.1007/s10686-020-09681-w.

[77] D. A. Williams, L. P. Keszthelyi, D. A. Crown et al., „Volcanism on Io: New insights from global geologic mapping“, *Icarus*, roč. 214, s. 91–112, 1 čvc 2011, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2011.05.007.

[78] S. M. Hörst, „Titan's atmosphere and climate“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, roč. 122, s. 432–482, 3 břez. 2017, ISSN: 2169-9097. DOI: 10.1002/2016je005240.

[79] F. Raulin, C. Brassé, O. Poch a P. Coll, „Prebiotic-like chemistry on Titan“, *Chemical Society Reviews*, roč. 41, s. 5380, 16 2012, ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/c2cs35014a.

[80] F. Author a S. Author, „NASA spacecraft to probe possibility of life in Europa's salty ocean“, *Science*, 2024, Accessed: September 21, 2024. WWW: https://www.science.org/content/article/nasa-spacecraft-probe-possibility-life-europa-s-salty-ocean.

[81] F. Postberg, N. Khawaja, B. Abel et al., „Macromolecular organic compounds from the depths of Enceladus“, *Nature*, roč. 558, č. 7711, s. 564–568, 2018. DOI: 10.1038/s41586-018-0246-4. WWW: https://doi.org/10.1038/s41586-018-0246-4.

[82] M. Weisberg, T. J. McCoy a A. Krot, „Systematics and evaluation of meteorite classification“, in, D. S. Lauretta a H. Y. J. Sween, ed. University of Arizona, 2006, s. 19–52.

[83] L. Grossman, „Condensation in the primitive solar nebula“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 36, č. 5, s. 597–619, 1972, ISSN: 0016-7037. DOI: https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90078-6. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703772900786.

[84] E. R. Scott, „Chondrites and the protoplanetary disk“, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, roč. 35, č. 1, s. 577–620, 2007.

[85] NASA, *Mars Sample Return*. WWW: https://www.mmx.jaxa.jp/en/.

[86] S. S. Russell, M. D. Suttle a A. J. King, „Abundance and importance of petrological type 1 chondritic material“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 57, s. 277–301, 2 ún. 2022, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13753.

[87] H. Palme a J. Zipfel, „The composition of CI chondrites and their contents of chlorine and bromine: Results from instrumental neutron activation analysis“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 57, s. 317–333, 2 ún. 2022, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13720.

[88] S. Pizzarello, „The Chemistry of Life's Origin: A Carbonaceous Meteorite Perspective“, *Accounts of Chemical Research*, roč. 39, s. 231–237, 4 dub. 2006, ISSN: 0001-4842. DOI: 10.1021/ar050049f.

[89] T. Morota, S. Sugita, Y. Cho et al., „Sample collection from asteroid (162173) Ryugu by Hayabusa2: Implications for surface evolution“, *Science*, roč. 368, s. 654–659, 6491 květ. 2020, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aaz6306.

[90] E. Nakamura, K. Kobayashi, R. Tanaka et al., „On the origin and evolution of the asteroid Ryugu: A comprehensive geochemical perspective“, *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, roč. 98, Pja9806b–01, 6 červ. 2022, ISSN: 0386-2208. DOI: 10.2183/pjab.98.015.

[91] A. King, K. Phillips, S. Strekopytov, C. Vita-Finzi a S. Russell, „Terrestrial modification of the Ivuna meteorite and a reassessment of the chemical composition of the CI type specimen“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 268, s. 73–89, led. 2020, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2019.09.041.

[92] N. R. Council, „Mars: Evolution of an Earth-like World“, in. National Academies Press, pros. 2011, s. 138–174, ISBN: 978-0-309-22464-2. DOI: 10.17226/13117.

[93] B. Sauterey, B. Charnay, A. Affholder, S. Mazevet a R. Ferrière, „Early Mars habitability and global cooling by H2-based methanogens“, *Nature Astronomy*, roč. 6, s. 1263–1271, 11 říj. 2022, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-022-01786-w.

[94] A. Špičák et al., *Geologické procesy zapsané v horninách Geopark Spořilov*. Praha: Geofyzikální ústav AV ČR, 2008, s. 39, barev. il., mapy, ISBN: 978-80-904072-1-3.

[95] J. E. P. Connerney, M. H. Acuña, N. F. Ness et al., „Tectonic implications of Mars crustal magnetism“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 102, s. 14 970–14 975, 42 říj. 2005, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.0507469102.

[96] J. A. P. Rodriguez, E. N. Dobrea, J. S. Kargel et al., „The Oldest Highlands of Mars May Be Massive Dust Fallout Deposits“, *Scientific Reports*, roč. 10, s. 10 347, 1 červ. 2020, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-64676-z.

[97] Nasa, *Mars Science Laboratory: Curiosity Rover*, 2012. WWW: https://science.nasa.gov/mission/msl-curiosity/.

[98] M. Perryman, *The Exoplanet Handbook*. Cambridge University Press, 2018, ISBN: 9781107171749. DOI: 10.1017/9781108304160. WWW: https://doi.org/10.1017/9781108304160.

[99] M. Mayor a D. Queloz, „A Jupiter-mass companion to a solar-type star“, *Nature*, roč. 378, č. 6555, s. 355–359, lis. 1995. DOI: 10.1038/378355a0.

[100] D. N. C. Lin, P. Bodenheimer a D. C. Richardson, „Orbital migration of the planetary companion of 51 Pegasi to its present location“, *Nature*, roč. 380, č. 6575, s. 606–607, dub. 1996. DOI: 10.1038/380606a0.

[101] L. P. A. Knížek, „Exploration of extraterrestrial body impact and UV-driven transformation of atmospheres of terrestrial planets“, Charles University in Prague, Faculty of Science, lis. 2023.

[102] NASA Exoplanet Archive, *NASA Exoplanet Archive*, Accessed: 09-09-2024, 2024. WWW: https://exoplanetarchive.ipac.caltech.edu/.

[103] D. Soderblom, L. Hillenbrand, R. Jeffries, E. Mamajek a T. Naylor, „Ages of Young Stars“, lis. 2013. DOI: 10.2458/azu_uapress_9780816531240-ch010.

[104] G. Anglada-Escudé, P. J. Amado, J. Barnes et al., „A terrestrial planet candidate in a temperate orbit around Proxima Centauri“, *Nature*, roč. 536, č. 7617, s. 437–440, srp. 2016. DOI: 10.1038/nature19106. arXiv: 1609.03449 [astro-ph.EP].

[105] E. Swedenborg, *Opera Philosophica et Minerallia*. 1734, sv. I-iii.

[106] I. Kant, *Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels*. Johann Friedrich Petersen, 1755.

[107] P. S. Laplace, *Exposition du système du Monde*. Imprimerie du Cercle-Social, 1796.

[108] S. M. Andrews, „Observations of Protoplanetary Disk Structures“, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, roč. 58, s. 483–528, 1 srp. 2020, ISSN: 0066-4146. DOI: 10.1146/annurev-astro-031220-010302.

[109] P. Woods, „Extended family portraits“, *Nature Astronomy*, roč. 4, s. 452–452, 5 květ. 2020, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-020-1108-1.

[110] B. Claire, *NASA's Webb to Explore Forming Planetary Systems*, 2021. WWW: https://www.nasa.gov/universe/nasas-webb-to-explore-forming-planetary-systems/.

[111] C. Lorenz, M. Ivanova, A. Krot a V. Shuvalov, „Formation of disk- and bowl-shaped igneous Ca,Al-rich inclusions: Constraints from their morphology, textures, mineralogy and modelling“, *Geochemistry*, roč. 79, s. 125 523, 4 pros. 2019, ISSN: 00092819. DOI: 10.1016/j.chemer.2019.07.005.

[112] A. Bouvier a M. Wadhwa, „The age of the Solar System redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoritic inclusion“, *Nature Geoscience*, roč. 3, s. 637–641, 9 zář. 2010, ISSN: 1752-0894. DOI: 10.1038/ngeo941.

[113] M. Brož a M. Šolc, „Fyzika sluneční soustavy“, in. Matfyzpress, 2013, s. 196–200, ISBN: 9788073782368.

[114] ——, „Fyzika sluneční soustavy“, in. Matfyzpress, 2013, s. 191–236, ISBN: 9788073782368.

[115] V. Safronov, *Evolution of the protoplanetary cloud and formation of the earth and planets*. Israle Program for Scientific Translations, 1972.

[116] K. W. Jansson a A. Johansen, „Formation of pebble-pile planetesimals“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 570, A47, říj. 2014, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201424369.

[117] C. Hayashi, K. Nakazawa a H. Mizuno, „Earth's melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 43, s. 22–28, 1 led. 1979, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/0012-821x(79)90152-3.

[118] W. Lyra, A. Johansen, M. H. Cañas a C.-C. Yang, „An Analytical Theory for the Growth from Planetesimals to Planets by Polydisperse Pebble Accretion“, *The Astrophysical Journal*, roč. 946, s. 60, 2 dub. 2023, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.3847/1538-4357/acaf5b.

[119] W. Neumann, D. Breuer a T. Spohn, „Differentiation and core formation in accreting planetesimals“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 543, A141, čvc 2012, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201219157.

[120] K. H. Dodds, J. F. J. Bryson, J. A. Neufeld a R. J. Harrison, „The Thermal Evolution of Planetesimals During Accretion and Differentiation: Consequences for Dynamo Generation by Thermally-Driven Convection“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, roč. 126, 3 břez. 2021, ISSN: 2169-9097. DOI: 10.1029/2020je006704.

[121] M. Brož a M. Šolc, *Fyzika Sluneční soustav*. Matfyzpress, 2013, s. 223–226, ISBN: 9788073782368.

[122] A. Johansen, T. Ronnet, M. Schiller, Z. Deng a M. Bizzarro, „Anatomy of rocky planets formed by rapid pebble accretion“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 671, A75, břez. 2023, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/202142142.

[123] K. Mezger, M. Schönbächler a A. Bouvier, „Accretion of the Earth–Missing Components?“, *Space Science Reviews*, roč. 216, s. 27, 2 břez. 2020, ISSN: 0038-6308. DOI: 10.1007/s11214-020-00649-y.

[124] T. N. Tingle, „Accretion and differentiation of carbon in the early Earth“, *Chemical Geology*, roč. 147, s. 3–10, 1-2 květ. 1998, ISSN: 00092541. DOI: 10.1016/s0009-2541(97)00168-x.

[125] M. M. Hirschmann, E. A. Bergin, G. A. Blake, F. J. Ciesla a J. Li, „Early volatile depletion on planetesimals inferred from C-S systematics of iron meteorite parent bodies“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 118, 13 břez. 2021, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.2026779118.

[126] I. Blanchard, D. Rubie, E. Jennings et al., „The metal-silicate partitioning of carbon during Earth's accretion and its distribution in the early solar system“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 580, s. 117 374, ún. 2022, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2022.117374.

[127] M. Leemker, M. L. R. van't Hoff, L. Trapman et al., „Chemically tracing the water snowline in protoplanetary disks with HCO^+“, *Astronomy & Astrophysic*, roč. 646, A3, A3, ún. 2021. DOI: 10.1051/0004-6361/202039387.

[128] C. Walsh, T. J. Millar, H. Nomura et al., „Complex organic molecules in protoplanetary disks“, *Astronomy & Astrophysic*, roč. 563, A33, A33, břez. 2014. DOI: 10.1051/0004-6361/201322446.

[129] C.-J. Liu, Z. Yao a W.-B. Ding, „The snowline in the protoplanetary disk and extrasolar planets“, *Research in Astronomy and Astrophysics*, roč. 17, č. 8, s. 078, srp. 2017. DOI: 10.1088/1674-4527/17/8/78. WWW: https://dx.doi.org/10.1088/1674-4527/17/8/78.

[130] B. Marty, „The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 313-314, s. 56–66, 2012, ISSN: 0012-821X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.040. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X11006388.

[131] M. Javoy, E. Kaminski, F. Guyot et al., „The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 293, č. 3, s. 259–268, 2010, ISSN: 0012-821X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.033. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X10001445.

[132] P. H. Warren, „Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 311, č. 1, s. 93–100, 2011, ISSN: 0012-821X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.08.047. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X11005115.

[133] N. Dauphas, „The isotopic nature of the Earth's accreting material through time“, *Nature*, roč. 541, č. 7638, s. 521–524, led. 2017. DOI: 10.1038/nature20830.

[134] J. J. Barnes, D. A. Kring, R. Tartèse et al., „An asteroidal origin for water in the Moon“, *Nature Communications*, roč. 7, s. 11 684, 1 květ. 2016, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms11684.

[135] L. Piani, Y. Marrocchi, T. Rigaudier et al., „Earth's water may have been inherited from material similar to enstatite chondrite meteorites“, *Science*, roč. 369, č. 6507, s. 1110–1113, 2020. DOI: 10.1126/science.aba1948. WWW: https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aba1948.

[136] F. Albarède, „Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications“, *Nature*, roč. 461, č. 7268, s. 1227–1233, říj. 2009. DOI: 10.1038/nature08477.

[137] ——, „Late Veneer“, in *Encyclopedia of Astrobiology*, M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla et al., ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, s. 913–914, ISBN: 978-3-642-11274-4. DOI: 10.1007/978-3-642-11274-4_870. WWW: https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_870.

[138] F. Albarede, C. Ballhaus, J. Blichert-Toft et al., „Asteroidal impacts and the origin of terrestrial and lunar volatiles“, *Icarus*, roč. 222, s. 44–52, 1 led. 2013, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2012.10.026.

[139] G. Neukum, B. A. Ivanov a W. K. Hartmann, „Cratering records in the inner solar system in relation to the lunar reference system“, in *Chronology and Evolution of Mars: Proceedings of an ISSI Workshop, 10–14 April 2000, Bern, Switzerland*, Springer, 2001, s. 55–86.

[140] R. M. Canup a E. Asphaug, „Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation“, *Nature*, roč. 412, č. 6848, s. 708–712, 2001.

[141] H. Genda, R. Brasser a S. Mojzsis, „The terrestrial late veneer from core disruption of a lunar-sized impactor“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 480, s. 25–32, 2017, ISSN: 0012-821X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.09.041. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X17305435.

[142] E. D. Young, I. E. Kohl, P. H. Warren et al., „Oxygen isotopic evidence for vigorous mixing during the Moon-forming giant impact“, *Science*, roč. 351, č. 6272, s. 493–496, 2016.

[143] M. Touboul, T. Kleine, B. Bourdon, H. Palme a R. Wieler, „Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals“, *Nature*, roč. 450, č. 7173, s. 1206–1209, 2007. DOI: https://doi.org/10.1038/nature06428.

[144] M. Santosh, T. Arai a S. Maruyama, „Hadean Earth and primordial continents: The cradle of prebiotic life“, *Geoscience Frontiers*, roč. 8, č. 2, s. 309–327, 2017, Frontiers in Early Earth History and Primordial Life-Part I, ISSN: 1674-9871. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.07.005. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674987116300834.

[145] D. Nesvorny a A. Morbidelli, „Statistical study of the early solar system's instability with four, five, and six giant planets“, *The Astronomical Journal*, roč. 144, č. 4, s. 117, 2012. DOI: 10.1088/0004-6256/144/4/117.

[146] K. Tsiganis, R. Gomes, A. Morbidelli a H. F. Levison, „Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System“, *Nature*, roč. 435, č. 7041, s. 459–461, 2005. DOI: https://doi.org/10.1038/nature03539.

[147] F. E. DeMeo a B. Carry, „Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt“, *Nature*, roč. 505, s. 629–634, 7485 led. 2014, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature12908.

[148] M. Ferus, P. Kubelík, A. Knížek et al., „High Energy Radical Chemistry Formation of HCN-rich Atmospheres on early Earth“, *Scientific Reports*, roč. 7, s. 6275, 1 čvc 2017, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-017-06489-1.

[149] J. Cartwright, K. Hodges a M. Wadhwa, „Evidence against a Late Heavy Bombardment event on Vesta“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 590, s. 117 576, 2022, ISSN: 0012-821X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117576. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X22002126.

[150] W. F. Bottke, D. Vokrouhlický, D. P. Rubincam a D. Nesvorný, „THE YARKOVSKY AND YORP EFFECTS: Implications for Asteroid Dynamics“, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, roč. 34, s. 157–191, 1 květ. 2006, ISSN: 0084-6597. DOI: 10.1146/annurev.earth.34.031405.125154.

[151] A. N. Heays, T. Kaiserová, P. B. Rimmer et al., „Nitrogen Oxide Production in Laser-Induced Breakdown Simulating Impacts on the Hadean Atmosphere“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, roč. 127, 3 břez. 2022, ISSN: 2169-9097. DOI: 10.1029/2021je006842.

[152] P. B. Rimmer, M. Ferus, I. P. Waldmann et al., „Identifiable Acetylene Features Predicted for Young Earth-like Exoplanets with Reducing Atmospheres Undergoing Heavy Bombardment“, *The Astrophysical Journal*, roč. 888, s. 21, 1 led. 2020, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.3847/1538-4357/ab55e8.

[153] E. V. Quintana, T. Barclay, W. J. Borucki, J. F. Rowe a J. E. Chambers, „The Frequency of Giant Impacts on Earth-like Worlds“, *The Astrophysical Journal*, roč. 821, s. 126, 2 dub. 2016, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.3847/0004-637x/821/2/126.

[154] R. T. Daly a P. H. Schultz, „The delivery of water by impacts from planetary accretion to present“, *Science Advances*, roč. 4, 4 dub. 2018, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.aar2632.

[155] L. Petera, „Analýza pevných vzorků pomocí metody bezkalibrační spektroskopie laserem indukovaného průrazu - aplikace pro stanovení metalurgie meteoritů“, Charles University in Prague, Faculty of Science, červ. 2018.

[156] ——, *Příloha C - podrobná klasifikace meteoritů*, červ. 2018.

[157] J. W. Larimer a E. Anders, „Chemical fractionations in meteorites–II. Abundance patterns and their interpretation“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 31, s. 1239–1270, 8 led. 1967, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/s0016-7037(67)80014-0.

[158] E. Jarosewich, „Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses“, *Meteoritics*, roč. 25, s. 323–337, 4 pros. 1990, ISSN: 0026-1114. DOI: 10.1111/j.1945-5100.1990.tb00717.x.

[159] F. Robert a S. Epstein, „The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 46, s. 81–95, 1 led. 1982, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(82)90293-9.

[160] R. N. Clayton, N. Onuma a T. K. Mayeda, „A classification of meteorites based on oxygen isotopes“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 30, s. 10–18, 1 dub. 1976, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/0012-821x(76)90003-0.

[161] A. E. Rubin, „Mineralogy of meteorite groups“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 32, s. 231–247, 2 břez. 1997, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.1997.tb01262.x.

[162] A. King, P. Schofield a S. Russell, „Thermal alteration of CM carbonaceous chondrites: Mineralogical changes and metamorphic temperatures“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 298, s. 167–190, dub. 2021, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2021.02.011.

[163] A. King, P. Schofield, K. Howard a S. Russell, „Modal mineralogy of CI and CI-like chondrites by X-ray diffraction“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 165, s. 148–160, zář. 2015, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2015.05.038.

[164] A. Stephant, L. A. J. Garvie, P. Mane, R. Hervig a M. Wadhwa, „Terrestrial exposure of a fresh Martian meteorite causes rapid changes in hydrogen isotopes and water concentrations“, *Scientific Reports*, roč. 8, s. 12 385, 1 srp. 2018, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-018-30807-w.

[165] M. A. Velbel, D. T. Long a J. L. Gooding, „Terrestrial weathering of Antarctic stone meteorites: Formation of Mg-carbonates on ordinary chondrites“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 55, s. 67–76, 1 led. 1991, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90400-y.

[166] M. Gounelle a M. E. Zolensky, „A terrestrial origin for sulfate veins in CI1 chondrites“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 36, s. 1321–1329, 10 říj. 2001, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2001.tb01827.x.

[167] S. Pizzarello, G. Cooper a G. Flynn, „The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles“, in. University of Arizona Press, 2006, s. 625–651.

[168] T. M. Society, *Meteoritical Bulletin Database*. WWW: https://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php.

[169] R. L. Korotev, *Meteorite statistics*. WWW: https://sites.wustl.edu/meteoritesite/items/some-meteorite-statistics/.

[170] M. Ferus, L. Petera, J. Koukal et al., „Elemental composition, mineralogy and orbital parameters of the Porangaba meteorite“, *Icarus*, roč. 341, s. 113 670, květ. 2020, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2020.113670.

[171] A. J. King, L. Daly, J. Rowe et al., „The Winchcombe meteorite, a unique and pristine witness from the outer solar system“, *Science Advances*, roč. 8, 46 lis. 2022, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.abq3925.

[172] M. D. Suttle, L. Daly, R. H. Jones et al., „The Winchcombe meteorite-A regolith breccia from a rubble pile CM chondrite asteroid“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 59, s. 1043–1067, 5 květ. 2024, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13938.

[173] P. Schmitt-Kopplin, Z. Gabelica, R. D. Gougeon et al., „High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 107, s. 2763–2768, 7 ún. 2010, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.0912157107.

[174] T. Koga a H. Naraoka, „A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite“, *Scientific Reports*, roč. 7, s. 636, 1 dub. 2017, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-017-00693-9.

[175] Z. Martins, O. Botta, M. L. Fogel et al., „Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 270, s. 130–136, 1-2 červ. 2008, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.03.026.

[176] M. A. Sephton, Q. H. S. Chan, J. S. Watson et al., „Insoluble macromolecular organic matter in the Winchcombe meteorite“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 59, s. 1131–1144, 5 květ. 2024, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13952.

[177] C. Vollmer, D. Kepaptsoglou, J. Leitner et al., „High-spatial resolution functional chemistry of nitrogen compounds in the observed UK meteorite fall Winchcombe“, *Nature Communications*, roč. 15, s. 778, 1 led. 2024, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-024-45064-x.

[178] E. Drolshagen, T. Ott, D. Koschny et al., „Velocity distribution of larger meteoroids and small asteroids impacting Earth“, *Planetary and Space Science*, roč. 184, s. 104 869, květ. 2020, ISSN: 00320633. DOI: 10.1016/j.pss.2020.104869.

[179] E. J. Opik, *Physics of Meteor Flight in the Atmosphere*, Dover Phoenix. Dover Publications, srp. 2024, ISBN: 978-0486438856.

[180] E. A. Silber, M. Boslough, W. K. Hocking, M. Gritsevich a R. W. Whitaker, „Physics of meteor generated shock waves in the Earth's atmosphere - A review“, *Advances in Space Research*, roč. 62, s. 489–532, 3 srp. 2018, ISSN: 02731177. DOI: 10.1016/j.asr.2018.05.010.

[181] J. Fritz, A. Greshake a V. A. Fernandes, „Revising the shock classification of meteorites“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 52, s. 1216–1232, 6 červ. 2017, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.12845.

[182] D. Stöffler, K. Keil a S. E. R.D, „Shock metamorphism of ordinary chondrites“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 55, s. 3845–3867, 12 pros. 1991, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90078-j.

[183] J. Parnell, S. A. Bowden, D. Muirhead et al., „Preservation of organic matter in the STONE 6 artificial meteorite experiment“, *Icarus*, roč. 212, s. 390–402, 1 břez. 2011, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2010.11.029.

[184] C. Mehta, A. Perez, G. Thompson a M. A. Pasek, „Caveats to Exogenous Organic Delivery from Ablation, Dilution, and Thermal Degradation“, *Life*, roč. 8, s. 13, 2 květ. 2018, ISSN: 2075-1729. DOI: 10.3390/life8020013.

[185] K. Mimura, S. Toyama a K. Sugitani, „Shock-induced dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons with or without serpentine: Implications for planetary accretion“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 232, s. 143–156, 1-2 břez. 2005, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.01.003.

[186] E. Peterson, F. Horz a S. Chang, „Modification of amino acids at shock pressures of 3.5 to 32 GPa“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 61, s. 3937–3950, 18 zář. 1997, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/s0016-7037(97)00192-0.

[187] Nasa, *Lunar Rocks and Soils from Apollo Missions*. WWW: https://curator.jsc.nasa.gov/lunar/.

[188] A. A. Siddiqi, *Stardust/Stardust NExT*, 2018. WWW: https://science.nasa.gov/mission/stardust/.

[189] Jaxa, *Hayabusa*. WWW: https://www.isas.jaxa.jp/en/missions/spacecraft/past/hayabusa.html.

[190] A. Tsuchiyama, M. Uesugi, T. Matsushima et al., „Three-Dimensional Structure of Hayabusa Samples: Origin and Evolution of Itokawa Regolith“, *Science*, roč. 333, s. 1125–1128, 6046 srp. 2011, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1207807.

[191] T. Nakamura, T. Noguchi, M. Tanaka et al., „Itokawa Dust Particles: A Direct Link Between S-Type Asteroids and Ordinary Chondrites“, *Science*, roč. 333, s. 1113–1116, 6046 srp. 2011, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1207758.

[192] A. Fujiwara, J. Kawaguchi, D. K. Yeomans et al., „The Rubble-Pile Asteroid Itokawa as Observed by Hayabusa“, *Science*, roč. 312, s. 1330–1334, 5778 červ. 2006, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1125841.

[193] S.-i. Watanabe, Y. Tsuda, M. Yoshikawa et al., „Hayabusa2 Mission Overview“, *Space Science Reviews*, roč. 208, s. 3–16, 1-4 čvc 2017, ISSN: 0038-6308. DOI: 10.1007/s11214-017-0377-1.

[194] Jaxa, *Asteroid Explorer Hayabusa2*. WWW: https://www.isas.jaxa.jp/en/missions/spacecraft/current/hayabusa2.html.

[195] K. Fox, E. Morton a S. Vereen, *NASA's Bennu Asteroid Sample Contains Carbon, Water*, říj. 2023. WWW: https://www.nasa.gov/news-release/nasas-bennu-asteroid-sample-contains-carbon-water/.

[196] A. A. Siddiqi, *OSIRIS-REx In Depth Summary*. WWW: https://science.nasa.gov/mission/osiris-rex/in-depth/.

[197] JAXA, *Martian Moons exploration*. WWW: https://science.nasa.gov/mission/mars-sample-return/.

[198] C. W. Ormel, J. N. Cuzzi a A. G. G. M. Tielens, „Co-Accretion of Chondrules and Dust in the Solar Nebula“, *The Astrophysical Journal*, roč. 679, s. 1588–1610, 2 červ. 2008, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.1086/587836.

[199] A. W. Harris, „A Thermal Model for Near-Earth Asteroids“, *Icarus*, roč. 131, s. 291–301, 2 ún. 1998, ISSN: 00191035. DOI: 10.1006/icar.1997.5865.

[200] S. Henke, H.-P. Gail, M. Trieloff, W. H. Schwarz a T. Kleine, „Thermal evolution and sintering of chondritic planetesimals“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 537, A45, led. 2012, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201117177.

[201] A. N. Nguyen, F. J. Stadermann, E. Zinner et al., „Characterization of Presolar Silicate and Oxide Grains in Primitive Carbonaceous Chondrites“, *The Astrophysical Journal*, roč. 656, s. 1223–1240, 2 ún. 2007, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.1086/510612.

[202] M. Endre a A. Bischoff, „Carbonates in CI chondrites: Clues to parent body evolution“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 60, s. 489–507, 3 ún. 1996, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00399-1.

[203] M. E. Zolensky, N. M. Abreu, M. A. Velbel et al., „Physical, Chemical, and Petrological Characteristics of Chondritic Materials and Their Relationships to Small Solar System Bodies“, in. Elsevier, 2018, s. 59–204. DOI: 10.1016/b978-0-12-813325-5.00002-1.

[204] A. King, H. Bates, D. Krietsch et al., „The Yamato-type (CY) carbonaceous chondrite group: Analogues for the surface of asteroid Ryugu?“, *Geochemistry*, roč. 79, s. 125 531, 4 pros. 2019, ISSN: 00092819. DOI: 10.1016/j.chemer.2019.08.003.

[205] K. Amano, M. Matsuoka, T. Nakamura et al., „Reassigning CI chondrite parent bodies based on reflectance spectroscopy of samples from carbonaceous asteroid Ryugu and meteorites“, *Science Advances*, roč. 9, 49 pros. 2023, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.adi3789.

[206] C. R. CHAPMAN, „S-type asteroids, ordinary chondrites, and space weathering: The evidence from Galileo 's fly-bys of Gaspra and Ida“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 31, s. 699–725, 6 lis. 1996, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.1996.tb02107.x.

[207] T. Burbine, „Asteroids“, in. Elsevier, 2014, s. 365–415. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00129-7.

[208] A. Morbidelli a D. Vokrouhlický, „The Yarkovsky-driven origin of near-Earth asteroids“, *Icarus*, roč. 163, s. 120–134, 1 květ. 2003, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/s0019-1035(03)00047-2.

[209] E. N. Slyuta, „Physical and mechanical properties of stony meteorites“, *Solar System Research*, roč. 51, s. 64–85, 1 led. 2017, ISSN: 0038-0946. DOI: 10.1134/s0038094617010051.

[210] R. J. Macke, G. J. Consolmagno a D. T. Britt, „Density, porosity, and magnetic susceptibility of carbonaceous chondrites“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 46, s. 1842–1862, 12 pros. 2011, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2011.01298.x.

[211] S. Mukherjee, „Physical Properties of Clay and Soil Mechanics“, in. Springer Netherlands, 2013, s. 54–68. DOI: 10.1007/978-94-007-6683-9_5.

[212] L. L. Wilkening, „Asteroids II. Richard P. Binzel, Tom Gehrels, and Mildred Shapley Matthews, Eds. University of Arizona Press, Tucson, 1989. xii, 1258 pp., illus. 50. Space Science Series. Based on a conference, Tucson, AZ, March 1988“, *Science*, roč. 249, s. 1053–1053, 4972 srp. 1990, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.249.4972.1053.

[213] J. M. Trigo-Rodríguez, J. Dergham, M. Gritsevich et al., „A Numerical Approach to Study Ablation of Large Bolides: Application to Chelyabinsk“, *Advances in Astronomy*, roč. 2021, s. 1–13, břez. 2021, ISSN: 1687-7977. DOI: 10.1155/2021/8852772.

[214] O. Popova, „Meteoroid Ablation Models“, in. Springer-Verlag, 2005, s. 303–319. DOI: 10.1007/1-4020-5075-5_32.

[215] E. Anders a N. Grevesse, „Abundances of the elements: Meteoritic and solar“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 53, s. 197–214, 1 led. 1989, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90286-x.

[216] H. S. C. O'Neill, „The Smoothness and Shapes of Chondrite-normalized Rare Earth Element Patterns in Basalts“, *Journal of Petrology*, roč. 57, s. 1463–1508, 8 srp. 2016, ISSN: 1460-2415. DOI: 10.1093/petrology/egw047.

[217] C. M. O. Alexander, A. P. Boss a R. W. Carlson, „The Early Evolution of the Inner Solar System: A Meteoritic Perspective“, *Science*, roč. 293, s. 64–68, 5527 čvc 2001, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1052872.

[218] H. Vollstaedt, K. Mezger a Y. Alibert, „Carbonaceous Chondrites and the Condensation of Elements from the Solar Nebula“, *The Astrophysical Journal*, roč. 897, s. 82, 1 čvc 2020, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.3847/1538-4357/ab97b4.

[219] J. F. Kerridge, „Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 49, s. 1707–1714, 8 srp. 1985, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90141-3.

[220] C. Alexander, G. Cody, B. D. Gregorio, L. Nittler a R. Stroud, „The nature, origin and modification of insoluble organic matter in chondrites, the major source of Earth's C and N“, *Geochemistry*, roč. 77, s. 227–256, 2 květ. 2017, ISSN: 00092819. DOI: 10.1016/j.chemer.2017.01.007.

[221] W. V. Schmus a J. Wood, „A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 31, s. 747–765, 5 led. 1967, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/s0016-7037(67)80030-9.

[222] K. Fredriksson a J. F. Kerridge, „Carbonates and Sulfates in CI Chondrites: Formation by Aqueous Activity on the Parent Body“, *Meteoritics*, roč. 23, s. 35–44, 1 břez. 1988, ISSN: 0026-1114. DOI: 10.1111/j.1945-5100.1988.tb00894.x.

[223] T. Yokoyama, K. Nagashima, I. Nakai et al., „Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites“, *Science*, roč. 379, 6634 ún. 2023, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.abn7850.

[224] W. Fujiya, P. Hoppe, T. Ushikubo et al., „Migration of D-type asteroids from the outer Solar System inferred from carbonate in meteorites“, *Nature Astronomy*, roč. 3, s. 910–915, 10 čvc 2019, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-019-0801-4.

[225] M. Yasui, T. Tazawa, R. Hashimoto, M. Arakawa a K. Ogawa, „Impacts may provide heat for aqueous alteration and organic solid formation on asteroid parent bodies“, *Communications Earth & Environment*, roč. 2, s. 95, 1 květ. 2021, ISSN: 2662-4435. DOI: 10.1038/s43247-021-00159-x.

[226] P. J. Hevey a I. S. Sanders, „A model for planetesimal meltdown by (26)Al and its implications for meteorite parent bodies“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 41, s. 95–106, 1 led. 2006, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2006.tb00195.x.

[227] N. Holm, C. Oze, O. Mousis, J. Waite a A. Guilbert-Lepoutre, „Serpentinization and the Formation of H2 and CH4 on Celestial Bodies (Planets, Moons, Comets)“, *Astrobiology*, roč. 15, s. 587–600, 7 čvc 2015, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2014.1188.

[228] N. H. Sleep, A. Meibom, T. Fridriksson, R. G. Coleman a D. K. Bird, „H¡sub¿2¡/sub¿-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 101, č. 35, s. 12 818–12 823, 2004. DOI: 10.1073/pnas.0405289101. WWW: https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0405289101.

[229] M. Zolensky, R. Barrett a L. Browning, „Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 57, s. 3123–3148, 13 čvc 1993, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(93)90298-b.

[230] K. Kitazato, R. E. Milliken, T. Iwata et al., „The surface composition of asteroid 162173 Ryugu from Hayabusa2 near-infrared spectroscopy“, *Science*, roč. 364, s. 272–275, 6437 dub. 2019, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aav7432.

[231] S. Watanabe, M. Hirabayashi, N. Hirata et al., „Hayabusa2 arrives at the carbonaceous asteroid 162173 Ryugu–A spinning top-shaped rubble pile“, *Science*, roč. 364, s. 268–272, 6437 dub. 2019, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aav8032.

[232] S. Sugita, R. Honda, T. Morota et al., „The geomorphology, color, and thermal properties of Ryugu: Implications for parent-body processes“, *Science*, roč. 364, 6437 dub. 2019, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aaw0422.

[233] „Rumbling rubble-pile asteroids“, *Nature Geoscience*, roč. 15, s. 429–429, 6 červ. 2022, ISSN: 1752-0894. DOI: 10.1038/s41561-022-00976-5.

[234] K. Otto, T.-M. Ho, S. Ulamec et al., „MASCOT's in situ analysis of asteroid Ryugu in the context of regolith samples and remote sensing data returned by Hayabusa2“, *Earth, Planets and Space*, roč. 75, s. 51, 1 dub. 2023, ISSN: 1880-5981. DOI: 10.1186/s40623-023-01805-8.

[235] T. Michikami, C. Honda, H. Miyamoto et al., „Boulder size and shape distributions on asteroid Ryugu“, *Icarus*, roč. 331, s. 179–191, říj. 2019, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2019.05.019.

[236] M. Hirabayashi, R. Nakano, E. Tatsumi et al., „Spin-driven evolution of asteroids' top-shapes at fast and slow spins seen from (101955) Bennu and (162173) Ryugu“, *Icarus*, roč. 352, s. 113 946, pros. 2020, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2020.113946.

[237] Jaxa, *Ryugu Gallery*. WWW: https://www.isas.jaxa.jp/en/gallery/feature/ryugu/.

[238] JAXA, *Images of the samples from Ryugu*, břez. 2021. WWW: https://www.hayabusa2.jaxa.jp/en/topics/20201225%5C_samples/.

[239] ——, *Ryugu Sample Database System*, 2020. WWW: https://darts.isas.jaxa.jp/app/curation/ryugu/.

[240] Jaxa, *The sample from asteroid Ryugu: summary early 2023*, čvc 2023. WWW: https://cosmos.isas.jaxa.jp/the-sample-from-asteroid-ryugu-summary-early-2023/.

[241] M. Arakawa, T. Saiki, K. Wada et al., „An artificial impact on the asteroid (162173) Ryugu formed a crater in the gravity-dominated regime“, *Science*, roč. 368, s. 67–71, 6486 dub. 2020, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aaz1701.

[242] Jaxa, *Hayabusa2 Curation*. WWW: https://curation.isas.jaxa.jp/en/sample-curation/ryugu/.

[243] H. Campins, J. P. Emery, M. Kelley et al., „Spitzer observations of spacecraft target 162173 (1999 JU3)“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 503, s. L17–l20, 2 srp. 2009, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/200912374.

[244] R. Binzel, „Spectral Properties of Near-Earth Objects: Palomar and IRTF Results for 48 Objects Including Spacecraft Targets (9969) Braille and (10302) 1989 ML“, *Icarus*, roč. 151, s. 139–149, 2 červ. 2001, ISSN: 00191035. DOI: 10.1006/icar.2001.6613.

[245] T. Nakamura, M. Matsumoto, K. Amano et al., „Formation and evolution of carbonaceous asteroid Ryugu: Direct evidence from returned samples“, *Science*, roč. 379, 6634 ún. 2023, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.abn8671.

[246] T. Noguchi, T. Matsumoto, A. Miyake et al., „A dehydrated space-weathered skin cloaking the hydrated interior of Ryugu“, *Nature Astronomy*, pros. 2022, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-022-01841-6.

[247] M. M. Grady, I. P. Wright a C. T. Pillinger, „Carbon in howardite, eucrite and diogenite basaltic achondrites“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 32, s. 863–868, 6 lis. 1997, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.1997.tb01576.x.

[248] L. Becker, B. Popp, T. Rust a J. L. Bada, „The origin of organic matter in the Martian meteorite ALH84001“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 167, s. 71–79, 1-2 břez. 1999, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/s0012-821x(99)00014-x.

[249] A. Jull, J. Beck a G. Burr, „Isotopic evidence for extraterrestrial organic material in the Martian meteorite, Nakhla“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 64, s. 3763–3772, 21 lis. 2000, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/s0016-7037(00)00458-0.

[250] P. Schmitt-Kopplin, M. Matzka, A. Ruf et al., „Complex carbonaceous matter in Tissint martian meteorites give insights into the diversity of organic geochemistry on Mars“, *Science Advances*, roč. 9, 2 led. 2023, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.add6439.

[251] G. Flynn, L. Keller, M. Feser, S. Wirick a C. Jacobsen, „The origin of organic matter in the solar system: evidence from the interplanetary dust particles“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 67, s. 4791–4806, 24 pros. 2003, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2003.09.001.

[252] S. A. Sandford, J. Aleón, C. M. O. Alexander et al., „Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft“, *Science*, roč. 314, s. 1720–1724, 5806 pros. 2006, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1135841.

[253] G. D. Cody, H. Ade, M. O. Alexander et al., „Quantitative organic and light-element analysis of comet 81P/Wild 2 particles using C-, N-, and O-μ-XANES“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 43, s. 353–365, 1-2 ún. 2008, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2008.tb00627.x.

[254] H. Yabuta, G. D. Cody, C. Engrand et al., „Macromolecular organic matter in samples of the asteroid (162173) Ryugu“, *Science*, roč. 379, 6634 ún. 2023, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.abn9057.

[255] R. M. Stroud, J. Barosch, L. Bonal et al., „Electron microscopy observations of the diversity of Ryugu organic matter and its relationship to minerals at the micro- to nano-scale“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 59, s. 2023–2043, 8 srp. 2024, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.14128.

[256] Y. Oba, T. Koga, Y. Takano et al., „Uracil in the carbonaceous asteroid (162173) Ryugu“, *Nature Communications*, roč. 14, s. 1292, 1 břez. 2023, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-023-36904-3.

[257] C. Alexander, S. Newsome, M. Fogel et al., „Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material–Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 74, s. 4417–4437, 15 srp. 2010, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2010.05.005.

[258] S. Derenne a F. Robert, „Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 45, s. 1461–1475, 9 zář. 2010, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2010.01122.x.

[259] G. D. Cody a C. M. Alexander, „NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 69, s. 1085–1097, 4 ún. 2005, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2004.08.031.

[260] F.-R. Orthous-Daunay, E. Quirico, L. Lemelle et al., „Speciation of sulfur in the insoluble organic matter from carbonaceous chondrites by XANES spectroscopy“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 300, s. 321–328, 3-4 pros. 2010, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2010.10.012.

[261] L. Piani, Y. Marrocchi, L. G. Vacher, H. Yurimoto a M. Bizzarro, „Origin of hydrogen isotopic variations in chondritic water and organics“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 567, s. 117 008, srp. 2021, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2021.117008.

[262] G. Danger, A. Ruf, T. Javelle et al., „The transition from soluble to insoluble organic matter in interstellar ice analogs and meteorites“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 667, A120, lis. 2022, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/202244191.

[263] V. Vinogradoff, C. L. Guillou, S. Bernard et al., „Influence of phyllosilicates on the hydrothermal alteration of organic matter in asteroids: Experimental perspectives“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 269, s. 150–166, led. 2020, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2019.10.029.

[264] L. Chimiak a J. Eiler, „Prebiotic synthesis on meteorite parent bodies: Insights from hydrogen and carbon isotope models“, *Chemical Geology*, roč. 644, s. 121 828, led. 2024, ISSN: 00092541. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2023.121828.

[265] E. T. Degens a M. Bajor, „Amino acids and sugars in the bruderheim and Murray meteorite“, *Die Naturwissenschaften*, roč. 49, s. 605–606, 24 pros. 1962, ISSN: 0028-1042. DOI: 10.1007/bf01178050.

[266] J. G. Lawless, K. A. Kvenvolden, E. Peterson, C. Ponnamperuma a C. Moore, „Amino Acids Indigenous to the Murray Meteorite“, *Science*, roč. 173, s. 626–627, 3997 srp. 1971, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.173.3997.626.

[267] J. Oro, J. Gilbert, H. Lichteinstein, S. Wikstrom a D. A. Flory, „Amino-acids, Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in the Murchison Meteorite“, *Nature*, roč. 230, s. 105–106, 5289 břez. 1971, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/230105a0.

[268] D. N. Simkus, J. C. Aponte, J. E. Elsila et al., „Methodologies for Analyzing Soluble Organic Compounds in Extraterrestrial Samples: Amino Acids, Amines, Monocarboxylic Acids, Aldehydes, and Ketones“, *Life*, roč. 9, s. 47, 2 červ. 2019, ISSN: 2075-1729. DOI: 10.3390/life9020047.

[269] G. Holzer a J. Oro, „The organic composition of the Allan Hills carbonaceous chondrite (77306) as determined by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and other methods“, *Journal of Molecular Evolution*, roč. 13, s. 265–270, 3 zář. 1979, ISSN: 0022-2844. DOI: 10.1007/bf01739485.

[270] M. Sephton, G. Love, J. Watson et al., „Hydropyrolysis of insoluble carbonaceous matter in the Murchison meteorite: new insights into its macromolecular structure 1 1Associate editor: G. D. Cody“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 68, s. 1385–1393, 6 břez. 2004, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2003.08.019.

[271] F. Okumura a K. Mimura, „Gradual and stepwise pyrolyses of insoluble organic matter from the Murchison meteorite revealing chemical structure and isotopic distribution“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 75, s. 7063–7080, 22 lis. 2011, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2011.09.015.

[272] R. Hayatsu, S. Matsuoka, R. G. Scott, M. H. Studier a E. Anders, „Origin of organic matter in the early solar system–VII. The organic polymer in carbonaceous chondrites“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 41, s. 1325–1339, 9 zář. 1977, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(77)90076-x.

[273] R. Hayatsu, R. E. Winans, R. G. Scott et al., „Phenolic Ethers in the Organic Polymer of the Murchison Meteorite“, *Science*, roč. 207, s. 1202–1204, 4436 břez. 1980, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.207.4436.1202.

[274] L. Remusat, S. Derenne a F. Robert, „New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 69, s. 4377–4386, 17 zář. 2005, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2005.05.003.

[275] D. Gourier, L. Binet, A. Scrzypczak, S. Derenne a F. Robert, „Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rocks“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, roč. 60, s. 1349–1357, 6 květ. 2004, ISSN: 13861425. DOI: 10.1016/j.saa.2003.10.033.

[276] Y. Kebukawa, C. M. O. Alexander a G. D. Cody, „Comparison of FT-IR spectra of bulk and acid insoluble organic matter in chondritic meteorites: An implication for missing carbon during demineralization“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 54, s. 1632–1641, 7 čvc 2019, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13302.

[277] H. Busemann, M. O. Alexander a L. R. Nittler, „Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 42, s. 1387–1416, 7-8 srp. 2007, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2007.tb00581.x.

[278] L. A. Garvie a P. R. Buseck, „Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 224, s. 431–439, 3-4 srp. 2004, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2004.05.024.

[279] L. A. J. Garvie, G. Baumgardner a P. R. Buseck, „Scanning electron microscopical and cross sectional analysis of extraterrestrial carbonaceous nanoglobules“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 43, s. 899–903, 5 květ. 2008, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2008.tb01088.x.

[280] L. A. J. Garvie a P. R. Buseck, „Carbonaceous materials in the acid residue from the Orgueil carbonaceous chondrite meteorite“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 41, s. 633–642, 4 dub. 2006, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2006.tb00486.x.

[281] E. Levin, S. Bud'ko, J. Mao, Y. Huang a K. Schmidt-Rohr, „Effect of magnetic particles on NMR spectra of Murchison meteorite organic matter and a polymer-based model system“, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, roč. 31, s. 63–71, 2 dub. 2007, ISSN: 09262040. DOI: 10.1016/j.ssnmr.2007.01.002.

[282] L. Binet, D. Gourier, S. Derenne a F. Robert, „Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 66, s. 4177–4186, 23 pros. 2002, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/s0016-7037(02)00983-3.

[283] Y. Kebukawa, C. M. Alexander a G. D. Cody, „Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 75, s. 3530–3541, 12 červ. 2011, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2011.03.037.

[284] C. L. Guillou, S. Bernard, A. J. Brearley a L. Remusat, „Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: In situ investigations“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 131, s. 368–392, dub. 2014, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2013.11.020.

[285] H. G. Changela, C. L. Guillou, S. Bernard a A. J. Brearley, „Hydrothermal evolution of the morphology, molecular composition, and distribution of organic matter in CR (Renazzo-type) chondrites“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 53, s. 1006–1029, 5 květ. 2018, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13045.

[286] J. Rehr a A. Ankudinov, „Progress in the theory and interpretation of XANES“, *Coordination Chemistry Reviews*, roč. 249, s. 131–140, 1-2 led. 2005, ISSN: 00108545. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.014.

[287] B. Debret, M. Andreani, A. Delacour et al., „Assessing sulfur redox state and distribution in abyssal serpentinites using XANES spectroscopy“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 466, s. 1–11, květ. 2017, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2017.02.029.

[288] M. Wilke, F. Farges, P.-E. Petit, G. E. Brown a F. Martin, „Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K XANES spectroscopic study“, *American Mineralogist*, roč. 86, s. 714–730, 5-6 květ. 2001, ISSN: 0003-004x. DOI: 10.2138/am-2001-5-612.

[289] D. A. Shapiro, S. Babin, R. S. Celestre et al., „An ultrahigh-resolution soft x-ray microscope for quantitative analysis of chemically heterogeneous nanomaterials“, *Science Advances*, roč. 6, 51 pros. 2020, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.abc4904.

[290] O. Krivanek, T. Lovejoy a N. Dellby, „Aberration-corrected STEM for atomic-resolution imaging and analysis“, *Journal of Microscopy*, roč. 259, s. 165–172, 3 zář. 2015, ISSN: 0022-2720. DOI: 10.1111/jmi.12254.

[291] „In recognition of aberration-corrected TEM“, *Nature Nanotechnology*, roč. 15, s. 417–417, 6 červ. 2020, ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/s41565-020-0721-6.

[292] E. G. Rightor, A. P. Hitchcock, H. Ade et al., „Spectromicroscopy of Poly(ethylene terephthalate): Comparison of Spectra and Radiation Damage Rates in X-ray Absorption and Electron Energy Loss“, *The Journal of Physical Chemistry B*, roč. 101, s. 1950–1960, 11 břez. 1997, ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp9622748.

[293] T. Noguchi, M. Takase, R. Matsumoto et al., „An Another Protocol to Make Sulfur Embedded Ultrathin Sections of Extraterrestrial Small Samples“, *Life*, roč. 10, s. 135, 8 srp. 2020, ISSN: 2075-1729. DOI: 10.3390/life10080135.

[294] L. Gu, N. Wang, X. Tang a H. G. Changela, „Application of FIB-SEM Techniques for the Advanced Characterization of Earth and Planetary Materials“, *Scanning*, roč. 2020, s. 1–15, čvc 2020, ISSN: 0161-0457. DOI: 10.1155/2020/8406917.

[295] T. F. Scientific, *Secondary Ion Mass Spectrometry*. WWW: https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/sims.html.

[296] T. analytics, *ToF-SIMS principle*. WWW: https://www.tescan-analytics.com/en-us/nos-techniques/tof-sims.

[297] P. Hoppe, „NanoSIMS: A new tool in cosmochemistry“, *Applied Surface Science*, roč. 252, s. 7102–7106, 19 čvc 2006, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.02.129.

[298] P. Hoppe, S. Cohen a A. Meibom, „NanoSIMS : Technical Aspects and Applications in Cosmochemistry and Biological Geochemistry“, *Geostandards and Geoanalytical Research*, roč. 37, s. 111–154, 2 červ. 2013, ISSN: 1639-4488. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00239.x.

[299] Cameca, *NanoSIMS 50L*. WWW: https://www.cameca.com/products/sims/nanosims.

[300] L. R. Nittler, R. M. Stroud, J. M. Trigo-Rodríguez et al., „A cometary building block in a primitive asteroidal meteorite“, *Nature Astronomy*, roč. 3, s. 659–666, 7 dub. 2019, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-019-0737-8.

[301] L. R. Nittler, J. Barosch, K. Burgess et al., „Microscale hydrogen, carbon, and nitrogen isotopic diversity of organic matter in asteroid Ryugu“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 637, s. 118 719, čvc 2024, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2024.118719.

[302] Y. Kebukawa, M. Ito, M. E. Zolensky et al., „A novel organic-rich meteoritic clast from the outer solar system“, *Scientific Reports*, roč. 9, s. 3169, 1 ún. 2019, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-019-39357-1.

[303] Z. Dionnet, A. Aleon-Toppani, D. Baklouti et al., „Organic and mineralogic heterogeneity of the Paris meteorite followed by FTIR hyperspectral imaging“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 53, s. 2608–2623, 12 pros. 2018, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13178.

[304] J. Mathurin, L. Bejach, E. Dartois et al., „AFM-IR nanospectroscopy of nanoglobule-like particles in Ryugu samples returned by the Hayabusa2 mission“, *Astronomy & Astrophysic*, dub. 2024.

[305] Y. Kebukawa, H. Kobayashi, N. Urayama et al., „Nanoscale infrared imaging analysis of carbonaceous chondrites to understand organic-mineral interactions during aqueous alteration“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 116, s. 753–758, 3 led. 2019, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1816265116.

[306] Y. Kebukawa, J. Mathurin, E. Dartois et al., „Complex mixture of organic matter in a xenolithic clast from the Zag meteorite revealed by coordinated analyses using AFM-IR, NanoSIMS and STXM/XANES“, *Icarus*, roč. 400, s. 115 582, srp. 2023, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2023.115582.

[307] M. Yesiltas, T. D. Glotch a B. Sava, „Nano-FTIR spectroscopic identification of prebiotic carbonyl compounds in Dominion Range 08006 carbonaceous chondrite“, *Scientific Reports*, roč. 11, s. 11 656, 1 červ. 2021, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-021-91200-8.

[308] Z. Zhang, S. Sheng, R. Wang a M. Sun, „Tip-Enhanced Raman Spectroscopy“, *Analytical Chemistry*, roč. 88, s. 9328–9346, 19 říj. 2016, ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b02093.

[309] O. P. Popova, P. Jenniskens, V. Emel'yanenko et al., „Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery, and Characterization“, *Science*, roč. 342, s. 1069–1073, 6162 lis. 2013, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1242642.

[310] P. A. Bland a N. A. Artemieva, „The rate of small impacts on Earth“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 41, s. 607–631, 4 dub. 2006, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2006.tb00485.x.

[311] B. Dinelli, S. Miller, N. Achilleos et al., „UKIRT Observations of the Impact and Consequences of Comet Shoemaker-Levy 9 on Jupiter“, *Icarus*, roč. 126, s. 107–125, 1 břez. 1997, ISSN: 00191035. DOI: 10.1006/icar.1996.5630.

[312] T. Z. Martin, G. S. Orton, L. D. Travis, L. K. Tamppari a I. Claypool, „Observation of Shoemaker-Levy Impacts by the Galileo Photopolarimeter Radiometer“, *Science*, roč. 268, s. 1875–1879, 5219 červ. 1995, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.268.5219.1875.

[313] H. B. Hammel, R. F. Beebe, A. P. Ingersoll et al., „HST Imaging of Atmospheric Phenomena Created by the Impact of Comet Shoemaker-Levy 9“, *Science*, roč. 267, s. 1288–1296, 5202 břez. 1995, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.7871425.

[314] D. A. Crawford, „Comet Shoemaker-Levy 9 Fragment Size Estimates: How Big Was the Parent Body?“, *Annals of the New York Academy of Sciences*, roč. 822, s. 155–173, 1 květ. 1997, ISSN: 0077-8923. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1997.tb48340.x.

[315] NASA, *Comet Shoemaker-Levy 9 Fragments (1994)*, srp. 2023. WWW: https://science.nasa.gov/resource/comet-shoemaker-levy-9-fragments-1994/.

[316] ——, *Shoemaker Lavy 9 - Mount Stromolo and Siding Spring*, čvc 2000. WWW: https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/sl9/html/mssso_images.html.

[317] ——, *Hubble Images From Comet P/Shoemaker-Levy 9 Collision with Jupiter*, čvc 2000. WWW: https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/sl9/html/hubble_images.html.

[318] ESO, *Comet Shoemaker–Levy 9 impacting Jupiter in 1994*, břez. 2021. WWW: https://www.eso.org/public/ireland/images/1994-sl9-irac-ii/?lang.

[319] R. Moreno, A. Marten, H. Matthews a Y. Biraud, „Long-term evolution of CO, CS and HCN in Jupiter after the impacts of comet Shoemaker-Levy 9“, *Planetary and Space Science*, roč. 51, s. 591–611, 9-10 srp. 2003, ISSN: 00320633. DOI: 10.1016/s0032-0633(03)00072-2.

[320] J. Schneider, „Future exoplanet research: science questions and how to address them“, *arXiv preprint arXiv:1712.07479*, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-30648-3_163-2.

[321] M. Paine. (pros. 2006). Can we detect asteroid impacts with rocky extrasolar planets?, WWW: https://www.thespacereview.com/article/761/1 (cit. 16. 09. 2024).

[322] A. S. Bonomo, L. Zeng, M. Damasso et al., „A giant impact as the likely origin of different twins in the Kepler-107 exoplanet system“, *Nature Astronomy*, roč. 3, č. 5, s. 416–423, 2019. DOI: https://doi.org/10.1038/s41550-018-0684-9.

[323] N. Madhusudhan, S. Sarkar, S. Constantinou et al., „Carbon-bearing Molecules in a Possible Hycean Atmosphere“, *The Astrophysical Journal Letters*, roč. 956, č. 1, L13, s. L13, říj. 2023. DOI: 10.3847/2041-8213/acf577. arXiv: 2309.05566 [astro-ph.EP].

[324] J. Lustig-Yaeger, G. Fu, E. May et al., „A JWST transmission spectrum of the nearby Earth-sized exoplanet LHS 475 b“, *Nature Astronomy*, roč. 7, č. 11, s. 1317–1328, 2023. DOI: https://doi.org/10.1038/s41550-023-02064-z.

[325] M. Ferus, P. Rimmer, G. Cassone et al., „Carbon disulfide can trace asteroid impacts on young volcanically active exoplanets“, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (In preparation)*,

[326] C. Koeberl, W. U. Reimold, I. McDonald a M. Rosing, „Search for petrographic and geochemical evidence for the late heavy bombardment on earth in early archean rocks from Isua, Greenland“, in. Springer-Verlag, 2005, s. 73–97. DOI: 10.1007/BFb0027757.

[327] D. de Niem, E. Kührt, A. Morbidelli a U. Motschmann, „Atmospheric erosion and replenishment induced by impacts upon the Earth and Mars during a heavy bombardment“, *Icarus*, roč. 221, s. 495–507, 2 lis. 2012, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2012.07.032.

[328] R. Brasser, S. Mojzsis, S. Werner, S. Matsumura a S. Ida, „Late veneer and late accretion to the terrestrial planets“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 455, s. 85–93, pros. 2016, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2016.09.013.

[329] D. Bockelée-Morvan a N. Biver, „The composition of cometary ices“, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, roč. 375, s. 20 160 252, 2097 čvc 2017, ISSN: 1364-503x. DOI: 10.1098/rsta.2016.0252.

[330] L. Petera, A. Knížek, V. Laitl a M. Ferus, „Impact transformation of CH4 atmospheres: new experimental insights on LIDB-impact plasma simulation“, *ACS Earth and Space Chemistry (In preparation)*,

[331] M. Ferus, P. Rimmer, G. Cassone et al., „One-Pot Hydrogen Cyanide-Based Prebiotic Synthesis of Canonical Nucleobases and Glycine Initiated by High-Velocity Impacts on Early Earth“, *Astrobiology*, roč. 20, s. 1476–1488, 12 pros. 2020, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2020.2231.

[332] M. Ferus, S. Civiš, A. Mládek et al., „On the Road from Formamide Ices to Nucleobases: IR-Spectroscopic Observation of a Direct Reaction between Cyano Radicals and Formamide in a High-Energy Impact Event“, *Journal of the American Chemical Society*, roč. 134, s. 20 788–20 796, 51 pros. 2012, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja310421z.

[333] R. Saladino, C. Crestini, S. Pino, G. Costanzo a E. Di Mauro, „Formamide and the origin of life“, *Physics of Life Reviews*, roč. 9, č. 1, s. 84–104, 2012, ISSN: 1571-0645. DOI: https://doi.org/10.1016/j.plrev.2011.12.002. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1571064511001473.

[334] Z. R. Todd a K. I. Öberg, „Cometary Delivery of Hydrogen Cyanide to the Early Earth“, *Astrobiology*, roč. 20, s. 1109–1120, 9 zář. 2020, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2019.2187.

[335] F. Goesmann, H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft et al., „Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry“, *Science*, roč. 349, 6247 čvc 2015, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aab0689.

[336] H. J. Melosh a A. M. Vickery, „Impact erosion of the primordial atmosphere of Mars“, *Nature*, roč. 338, s. 487–489, 6215 dub. 1989, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/338487a0.

[337] J. C. Walker, „Impact erosion of planetary atmospheres“, *Icarus*, roč. 68, s. 87–98, 1 říj. 1986, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/0019-1035(86)90076-x.

[338] O. Shorttle, H. Saeidfirozeh, P. B. Rimmer et al., „Impact sculpting of the early martian atmosphere“, *Science Advances*, roč. 10, č. 37, eadm9921, 2024. DOI: 10.1126/sciadv.adm9921. WWW: https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.adm9921.

[339] K. J. Zahnle, R. Lupu, D. C. Catling a N. Wogan, „Creation and Evolution of Impact-generated Reduced Atmospheres of Early Earth“, *The Planetary Science Journal*, roč. 1, s. 11, 1 červ. 2020, ISSN: 2632-3338. DOI: 10.3847/PSJ/ab7e2c.

[340] N. F. Wogan, D. C. Catling, K. J. Zahnle a R. Lupu, „Origin-of-life Molecules in the Atmosphere after Big Impacts on the Early Earth“, *The Planetary Science Journal*, roč. 4, s. 169, 9 zář. 2023, ISSN: 2632-3338. DOI: 10.3847/PSJ/aced83.

[341] E. P. G. R. Osinski, *Impact Cratering: Processes and Products*. Wiley-Blackwell, 2012, ISBN: 978-1-405-19829-5.

[342] K. Kirsimäe a G. R. Osinski, „Impact-Induced Hydrothermal Activity“, in *Impact Cratering*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012, kap. Six, s. 76–89, ISBN: 9781118447307. DOI: https://doi.org/10.1002/9781118447307.ch6. eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118447307.ch6. WWW: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118447307.ch6.

[343] S. Schwenzer, O. Abramov, C. Allen et al., „Gale Crater: Formation and post-impact hydrous environments“, *Planetary and Space Science*, roč. 70, s. 84–95, 1 zář. 2012, ISSN: 00320633. DOI: 10.1016/j.pss.2012.05.014.

[344] O. Abramov a D. A. Kring, „Impact-induced hydrothermal activity on early Mars“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, roč. 110, E12 pros. 2005, ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2005je002453.

[345] K. Mimura, „Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene by impact shock: Its reaction mechanism and cosmochemical significance“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 59, s. 579–591, 3 ún. 1995, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00326-u.

[346] M. J. Burchell, S. A. Bowden, M. Cole, M. C. Price a J. Parnell, „Survival of Organic Materials in Hypervelocity Impacts of Ice on Sand, Ice, and Water in the Laboratory“, *Astrobiology*, roč. 14, s. 473–485, 6 červ. 2014, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2013.1007.

[347] M. Nishizawa, Y. Matsui, K. Suda et al., „Experimental Simulations of Hypervelocity Impact Penetration of Asteroids Into the Terrestrial Ocean and Benthic Cratering“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, roč. 125, 12 pros. 2020, ISSN: 2169-9097. DOI: 10.1029/2019je006291.

[348] R. Hibbert, M. Cole, M. Price a M. Burchell, „The Hypervelocity Impact Facility at the University of Kent: Recent Upgrades and Specialized Capabilities.“, *Procedia Engineering*, roč. 204, s. 208–214, 2017, ISSN: 18777058. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.09.775.

[349] E. E. Flowers a C. F. Chyba, „Shock Synthesis of Organic Molecules by Meteoroids in the Atmosphere of Titan“, *The Planetary Science Journal*, roč. 4, s. 127, 7 čvc 2023, ISSN: 2632-3338. DOI: 10.3847/PSJ/acdfc9.

[350] S. V. Singh, J. Vishakantaiah, J. K. Meka et al., „Three-dimensional complex architectures observed in shock processed amino acid mixtures“, *Experimental Results*, roč. 3, e8, ún. 2022, ISSN: 2516-712x. DOI: 10.1017/exp.2021.17.

[351] S. Loehle, F. Zander, T. Hermann et al., „Experimental Simulation of Meteorite Ablation during Earth Entry Using a Plasma Wind Tunnel“, *The Astrophysical Journal*, roč. 837, s. 112, 2 břez. 2017, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.3847/1538-4357/aa5cb5.

[352] A. Drouard, P. Vernazza, S. Loehle et al., „Probing the use of spectroscopy to determine the meteoritic analogues of meteors“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 613, A54, květ. 2018, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201732225.

[353] L. Petera, A. Knížek, V. Laitl a M. Ferus, „Decomposition of Benzene during Impacts in N2-dominated Atmospheres“, *The Astrophysical Journal*, roč. 945, s. 149, 2 břez. 2023, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.3847/1538-4357/acbd48.

[354] A. Knížek, L. Petera, V. Laitl a M. Ferus, „Decomposition of HCN during Experimental Impacts in Dry and Wet Planetary Atmospheres“, *ACS Earth and Space Chemistry*, roč. 8, s. 1246–1258, 6 červ. 2024, ISSN: 2472-3452. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.4c00064.

[355] J. Rae a A. Hertzberg, *On the Possibility of Simulating Meteoroid Impact by the Use of Lasers*. Cornell Aeronautical Lab, 1964.

[356] B. Hapke, W. Cassidy a E. Wells, „Effects of vapor-phase deposition processes on the optical, chemical, and magnetic properties OE the lunar regolith“, *The Moon*, roč. 13, s. 339–353, 1-3 1975, ISSN: 0027-0903. DOI: 10.1007/bf00567525.

[357] M. Ferus, A. Knížek, G. Cassone et al., „Simulating asteroid impacts and meteor events by high-power lasers: from the laboratory to spaceborne missions“, *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, roč. 10, zář. 2023, ISSN: 2296-987x. DOI: 10.3389/fspas.2023.1186172.

[358] C. Hamann, S. Bläsing, L. Hecht et al., „The reaction of carbonates in contact with laser-generated, superheated silicate melts: Constraining impact metamorphism of carbonate-bearing target rocks“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 53, s. 1644–1686, 8 srp. 2018, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13133.

[359] H. Zhang, B. F. Shen, W. P. Wang et al., „Crater-like structures induced by intense laser“, *Applied Physics Letters*, roč. 111, 18 říj. 2017, ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.5010050.

[360] A. Křivková, V. Laitl, E. Chatzitheodoridis et al., „Morphology of Meteorite Surfaces Ablated by High-Power Lasers: Review and Applications“, *Applied Sciences*, roč. 12, s. 4869, 10 květ. 2022, ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app12104869.

[361] M. Ferus, P. Kubelík, L. Petera et al., „Main spectral features of meteors studied using a terawatt-class high-power laser“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 630, A127, říj. 2019, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201935816.

[362] A. Křivková, L. Petera, V. Laitl et al., „Application of a dielectric breakdown induced by high-power lasers for a laboratory simulation of meteor plasma“, *Experimental Astronomy*, roč. 51, s. 425–451, 2 dub. 2021, ISSN: 0922-6435. DOI: 10.1007/s10686-020-09688-3.

[363] M. Villagrán-Muniz, H. Sobral, R. N.-G. lez, P. F. V. zquez a A. C. Raga, „Experimental simulation of lightning, interacting explosions and astrophysical jets with pulsed lasers“, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, roč. 45, s. 571–584, 5 květ. 2003, ISSN: 0741-3335. DOI: 10.1088/0741-3335/45/5/305.

[364] H. Sobral, M. Villagrán-Muniz, R. Navarro-González a E. Camps, „Experimental simulation of a double return-stroke lightning flash by lasers“, *Geophysical Research Letters*, roč. 29, 23 pros. 2002, ISSN: 0094-8276. DOI: 10.1029/2002gl015715.

[365] W. Borucki, R. M. Kenzie, C. McKay, N. Duong a D. Boac, „Spectra of simulated lightning on Venus, Jupiter, and Titan“, *Icarus*, roč. 64, s. 221–232, 2 lis. 1985, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/0019-1035(85)90087-9.

[366] W. Borucki, L. Giver, C. McKay, T. Scattergood a J. Parris, „Lightning production of hydrocarbons and HCN on Titan: Laboratory measurements“, *Icarus*, roč. 76, s. 125–134, 1 říj. 1988, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/0019-1035(88)90145-5.

[367] G. Revet, B. Khiar, J. Béard et al., „Laser experiment for the study of accretion dynamics of Young Stellar Objects: Design and scaling“, *High Energy Density Physics*, roč. 33, s. 100 711, lis. 2019, ISSN: 15741818. DOI: 10.1016/j.hedp.2019.100711.

[368] J. Hawreliak, J. Colvin, J. Eggert et al., „Modeling Planetary Interiors in Laser Based Experiments Using Shockless Compression“, in. Springer Netherlands, 2007, s. 285–289. DOI: 10.1007/978-1-4020-6055-7_52.

[369] T. Kadono a A. Fujiwara, „Observation of expanding vapor cloud generated by hypervelocity impact“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, roč. 101, s. 26 097–26 109, E11 lis. 1996, ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/96je02795.

[370] A. Fletcher, S. Close a D. Mathias, „Simulating plasma production from hypervelocity impacts“, *Physics of Plasmas*, roč. 22, 9 zář. 2015, ISSN: 1070-664x. DOI: 10.1063/1.4930281.

[371] D. A. Crawford a P. H. Schultz, „Electromagnetic properties of impact-generated plasma, vapor and debris“, *International Journal of Impact Engineering*, roč. 23, s. 169–180, 1 pros. 1999, ISSN: 0734743x. DOI: 10.1016/s0734-743x(99)00070-6.

[372] C. G. Morgan, „Laser-induced breakdown of gases“, *Reports on Progress in Physics*, roč. 38, s. 621–665, 5 květ. 1975, ISSN: 0034-4885. DOI: 10.1088/0034-4885/38/5/002.

[373] J. Noack a A. Vogel, „Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density“, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, roč. 35, s. 1156–1167, 8 1999, ISSN: 00189197. DOI: 10.1109/3.777215.

[374] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli a R. Velotta, „Characterization of laser-ablation plasmas“, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, roč. 32, R131–r172, 14 čvc 1999, ISSN: 0953-4075. DOI: 10.1088/0953-4075/32/14/201.

[375] M. Murri, A. Bossi, T. Recca a M. Campione, „Experimental simulations of cosmic impacts on rubrene nanoparticles in the water environment reveal the potentiality of condensed phases of polycyclic aromatic hydrocarbons to generate prebiotic molecules“, *Icarus*, roč. 406, s. 115 727, pros. 2023, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2023.115727.

[376] D. Babánková, S. Civiš a L. Juha, „Chemical consequences of laser-induced breakdown in molecular gases“, *Progress in Quantum Electronics*, roč. 30, s. 75–88, 2-3 2006, ISSN: 00796727. DOI: 10.1016/j.pquantelec.2006.09.001.

[377] M. S. Stark, J. T. H. Harrison a C. Anastasi, „Formation of nitrogen oxides by electrical discharges and implications for atmospheric lightning“, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, roč. 101, s. 6963–6969, D3 břez. 1996, ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/95jd03008.

[378] R. Navarro-González, C. P. McKay a D. N. Mvondo, „A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning“, *Nature*, roč. 412, s. 61–64, 6842 čvc 2001, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/35083537.

[379] H. Changela, L. Petera, J. Bridges et al., „A Comparative Carbon-XANES and -EELS study of Organic Material from Asteroid 162173 Ryugu and Ivuna“, in *Hayabusa-2 Symposium 2023*, zář. 2023.

[380] L. Petera, H. Changela, J. Bridges et al., „A Comparative Carbon XANES and EELS Study of Organic Matter in the Ivuna CI Chondrite“, in *EGU 2023*, dub. 2023.

[381] L. Petera, H. Changela, J. Bridges et al., „A Comparative Carbon-XANES and -EELS study of Organic Material from Asteroid 162173 Ryugu and Ivuna“, V přípravě.

[382] G. S. Collins, H. J. Melosh a G. R. Osinski, „The impact-cratering process“, *Elements*, roč. 8, č. 1, s. 25–30, 2012.

[383] M. Ito, N. Tomioka, K. Uesugi et al., „The universal sample holders of microanalytical instruments of FIB, TEM, NanoSIMS, and STXM-NEXAFS for the coordinated analysis of extraterrestrial materials“, *Earth, Planets and Space*, roč. 72, s. 133, 1 pros. 2020, ISSN: 1880-5981. DOI: 10.1186/s40623-020-01267-2.

[384] Tescan, *TESCAN SOLARIS X: Rocking stage for high-quality polishing of cross section surfaces*, břez. 2020.

[385] I. Belevich, M. Joensuu, D. Kumar, H. Vihinen a E. Jokitalo, „Microscopy Image Browser: A Platform for Segmentation and Analysis of Multidimensional Datasets“, *PLOS Biology*, roč. 14, e1002340, 1 led. 2016, ISSN: 1545-7885. DOI: 10.1371/journal.pbio.1002340.

[386] T. Fischer, *Amira Software for cell biology*. WWW: https://www.thermofisher.com/cz/en/home/electron-microscopy/products/software-em-3d-vis/amira-software/cell-biology.html?cid=msd%5C_vds%5C_ls%5C_none%5C_amr%5C_123456%5C_gl%5C_pso%5C_gaw%5C_escchz%5C&gad%5C_source=1%5C&gclid=EAIaIQobChMI0M-5j9KehQMV7WlBAh2nagEDEAAYASAAEgJi6%5C_D%5C_BwE.

[387] PALS, *PALS – Prague Asterix Laser System*, 2010. WWW: https://www.pals.cas.cz/ (cit. 10. 09. 2024).

[388] I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves et al., „The HITRAN2020 molecular spectroscopic database“, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, roč. 277, led. 2022, ISSN: 0022-4073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.

[389] A. N. Heays, *spectr*, https://github.com/aheays/spectr.git, 2022.

[390] T. Delahaye, R. Armante, N. Scott et al., „The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database“, *Journal of Molecular Spectroscopy*, roč. 380, s. 111 510, 2021, ISSN: 0022-2852. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111510. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285221000928.

[391] G. H. Peters, W. Abbey, G. H. Bearman et al., „Mojave Mars simulant—Characterization of a new geologic Mars analog“, *Icarus*, roč. 197, č. 2, s. 470–479, 2008, ISSN: 0019-1035. DOI: https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.05.004. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0019103508002017.

[392] The Martian Garden, *Tech Specs*, https://www.themartiangarden.com/tech-specs, Accessed: 2024-09-30, 2024.

[393] J. Oró, A. Lazcano a P. Ehrenfreund, „Comets and the Origin and Evolution of Life“, in. Springer Berlin Heidelberg, 2006, s. 1–28. DOI: 10.1007/3-540-33088-7_1.

[394] D. Cruikshank, C. Materese, Y. Pendleton et al., „Prebiotic Chemistry of Pluto“, *Astrobiology*, roč. 19, s. 831–848, 7 čvc 2019, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2018.1927.

[395] M. Levy, „Prebiotic Synthesis of Adenine and Amino Acids Under Europa-like Conditions“, *Icarus*, roč. 145, s. 609–613, 2 červ. 2000, ISSN: 00191035. DOI: 10.1006/icar.2000.6365.

[396] A. Kahana, P. Schmitt-Kopplin a D. Lancet, „Enceladus: First Observed Primordial Soup Could Arbitrate Origin-of-Life Debate“, *Astrobiology*, roč. 19, s. 1263–1278, 10 říj. 2019, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2019.2029.

[397] C. Freissinet, D. P. Glavin, P. R. Mahaffy et al., „Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars“, *Journal of Geophysical Research: Planets*, roč. 120, s. 495–514, 3 břez. 2015, ISSN: 2169-9097. DOI: 10.1002/2014je004737.

[398] G. Osinski, C. Cockell, A. Pontefract a H. Sapers, „The Role of Meteorite Impacts in the Origin of Life“, *Astrobiology*, roč. 20, s. 1121–1149, 9 zář. 2020, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2019.2203.

[399] S. A. Sandford a J. P. Bradley, „Interplanetary dust particles collected in the stratosphere: Observations of atmospheric heating and constraints on their interrelationship and sources“, *Icarus*, roč. 82, s. 146–166, 1 lis. 1989, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/0019-1035(89)90028-6.

[400] N. Tomioka, A. Yamaguchi, M. Ito et al., „A history of mild shocks experienced by the regolith particles on hydrated asteroid Ryugu“, *Nature Astronomy*, roč. 7, s. 669–677, 6 dub. 2023, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-023-01947-5.

[401] M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi et al., „A pristine record of outer Solar System materials from asteroid Ryugu's returned sample“, *Nature Astronomy*, roč. 6, s. 1163–1171, 10 srp. 2022, ISSN: 2397-3366. DOI: 10.1038/s41550-022-01745-5.

[402] T. Yoshimura, Y. Takano, H. Naraoka et al., „Chemical evolution of primordial salts and organic sulfur molecules in the asteroid 162173 Ryugu“, *Nature Communications*, roč. 14, s. 5284, 1 zář. 2023, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-023-40871-0.

[403] A. Ruf, B. Kanawati, N. Hertkorn et al., „Previously unknown class of metalorganic compounds revealed in meteorites“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 114, s. 2819–2824, 11 břez. 2017, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1616019114.

[404] K. E. Smith, C. H. House, R. D. Arevalo, J. P. Dworkin a M. P. Callahan, „Organometallic compounds as carriers of extraterrestrial cyanide in primitive meteorites“, *Nature Communications*, roč. 10, s. 2777, 1 červ. 2019, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-019-10866-x.

[405] A. Grunenwald, C. Keyser, A. Sautereau et al., „Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: a validated FTIR methodology“, *Journal of Archaeological Science*, roč. 49, s. 134–141, zář. 2014, ISSN: 03054403. DOI: 10.1016/j.jas.2014.05.004.

[406] S. Bernard a B. Horsfield, „Thermal Maturation of Gas Shale Systems“, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, roč. 42, s. 635–651, 1 květ. 2014, ISSN: 0084-6597. DOI: 10.1146/annurev-earth-060313-054850.

[407] Y. Kebukawa, A. L. D. Kilcoyne a G. D. Cody, „Exploring The Potential Formation Of Organic Solids In Chondrites And Comets Through Polymerization Of Interstellar Formaldehyde“, *The Astrophysical Journal*, roč. 771, s. 19, 1 červ. 2013, ISSN: 0004-637x. DOI: 10.1088/0004-637x/771/1/19.

[408] N. Bassim, B. D. Gregorio, A. Kilcoyne et al., „Minimizing damage during FIB sample preparation of soft materials“, *Journal of Microscopy*, roč. 245, s. 288–301, 3 břez. 2012, ISSN: 0022-2720. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2011.03570.x.

[409] Gatan, *EELS - overview*. WWW: https://www.gatan.com/techniques/eels.

[410] EELS.info, *What is EELS*. WWW: https://eels.info/about/overview.

[411] R. F. Egerton, „Electron energy-loss spectroscopy in the TEM“, *Reports on Progress in Physics*, roč. 72, s. 016 502, 1 led. 2009, ISSN: 0034-4885. DOI: 10.1088/0034-4885/72/1/016502.

[412] D. Bolser a T. Zega, „A Comparative Study of Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) and X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopy for Probing the Oxidation State of Transition Metals in Planetary Materials“, *Microscopy and Microanalysis*, roč. 20, s. 1706–1707, S3 srp. 2014, ISSN: 1431-9276. DOI: 10.1017/s1431927614010265.

[413] L. P. Keller a S. Messenger, „On the origins of GEMS grains“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 75, s. 5336–5365, 18 zář. 2011, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2011.06.040.

[414] N. Topping, J. C. Bridges, L. J. Hicks et al., „Multi-Technique Characterization of Sulfur-Bearing Serpentine in Carbonaceous Chondrites“, in *LPI Contributions*, ř. LPI Contributions, sv. 3036, čvc 2024, s. 6302.

[415] C. Vollmer, D. Kepaptsoglou, J. Leitner et al., „Fluid-induced organic synthesis in the solar nebula recorded in extraterrestrial dust from meteorites“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 111, s. 15 338–15 343, 43 říj. 2014, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1408206111.

[416] K. N. Kushita a K. Hojou, „In situ EELS observation of graphite structure modification due to hydrogen ion irradiation“, *Ultramicroscopy*, roč. 35, s. 289–293, 3-4 červ. 1991, ISSN: 03043991. DOI: 10.1016/0304-3991(91)90081-g.

[417] O. Stéphan, M. Kociak, L. Henrard et al., „Electron energy-loss spectroscopy on individual nanotubes“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, roč. 114-116, s. 209–217, břez. 2001, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/s0368-2048(00)00376-5.

[418] S. Urbonaite, S. Wachtmeister, C. Mirguet et al., „EELS studies of carbide derived carbons“, *Carbon*, roč. 45, s. 2047–2053, 10 zář. 2007, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.05.022.

[419] L. Ponsonnet, C. Donnet, K. Varlot et al., „EELS analysis of hydrogenated diamond-like carbon films“, *Thin Solid Films*, roč. 319, s. 97–100, 1-2 dub. 1998, ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/s0040-6090(97)01094-8.

[420] A. P. Hitchcock, J. J. Dynes, G. Johansson, J. Wang a G. Botton, „Comparison of NEXAFS microscopy and TEM-EELS for studies of soft matter“, *Micron*, roč. 39, s. 311–319, 3 dub. 2008, ISSN: 09684328. DOI: 10.1016/j.micron.2007.09.008.

[421] W. Zhang, L. G. de A. Melo, A. P. Hitchcock a N. Bassim, „Electron beam damage of epoxy resin films studied by scanning transmission X-ray spectromicroscopy“, *Micron*, roč. 120, s. 74–79, květ. 2019, ISSN: 09684328. DOI: 10.1016/j.micron.2019.02.003.

[422] A. Braun, F. Huggins, N. Shah et al., „Advantages of soft X-ray absorption over TEM-EELS for solid carbon studies – a comparative study on diesel soot with EELS and NEXAFS“, *Carbon*, roč. 43, s. 117–124, 1 2005, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.08.029.

[423] L. Zarraoa, M. U. González a Á. S. Paulo, „Imaging low-dimensional nanostructures by very low voltage scanning electron microscopy: ultra-shallow topography and depth-tunable material contrast“, *Scientific Reports*, roč. 9, s. 16 263, 1 lis. 2019, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-019-52690-9.

[424] B. J. Griffin, „A comparison of conventional Everhart-Thornley style and in-lens secondary electron detectors–a further variable in scanning electron microscopy“, *Scanning*, roč. 33, s. 162–173, 3 květ. 2011, ISSN: 0161-0457. DOI: 10.1002/sca.20255.

[425] F. de la Peña, D. N. Leonov, T. Ostasevicius et al., *HyperSpy: Multidimensional data analysis toolbox*, ver. v1.7, Accessed: 2023-09-07, 2023. DOI: 10.5281/zenodo.7679243. WWW: https://doi.org/10.5281/zenodo.7679243.

[426] HyperSpy Developers. (2023). HyperSpy User Guide - Multivariate Analysis. Accessed: 2024-09-07, WWW: https://hyperspy.org/hyperspy-doc/v1.1/user_guide/mva.html.

[427] E. Db, *EELS spectra*. WWW: https://eelsdb.eu/spectra/.

[428] L. A. J. Garvie a P. R. Buseck, „Prebiotic carbon in clays from Orgueil and Ivuna (CI), and Tagish Lake (C2 ungrouped) meteorites“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 42, s. 2111–2117, 12 pros. 2007, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2007.tb01011.x.

[429] C. Vollmer, J. Leitner, D. Kepaptsoglou et al., „Isotopic compositions, nitrogen functional chemistry, and low-loss electron spectroscopy of complex organic aggregates at the nanometer scale in the carbonaceous chondrite Renazzo“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 55, s. 1293–1319, 6 červ. 2020, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13389.

[430] A. Braun, A. Kubatova, S. Wirick a S. Mun, „Radiation damage from EELS and NEXAFS in diesel soot and diesel soot extracts“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, roč. 170, s. 42–48, 1-3 břez. 2009, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/j.elspec.2007.08.002.

[431] G. Cody, C. Alexander, H. Yabuta et al., „Organic thermometry for chondritic parent bodies“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 272, s. 446–455, 1-2 čvc 2008, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.05.008.

[432] P. R. Buseck a O. Beyssac, „From Organic Matter to Graphite: Graphitization“, *Elements*, roč. 10, s. 421–426, 6 pros. 2014, ISSN: 1811-5209. DOI: 10.2113/gselements.10.6.421.

[433] V. T. H. Phan, R. Rebois, P. Beck et al., „Nanoscale mineralogy and organic structure in Orgueil (CI) and EET 92042 (CR) carbonaceous chondrites studied with AFM-IR spectroscopy“, *Meteoritics & Planetary Science*, roč. 57, s. 3–21, 1 led. 2022, ISSN: 1086-9379. DOI: 10.1111/maps.13773.

[434] N. Madhusudhan, M. Agúndez, J. I. Moses a Y. Hu, „Exoplanetary Atmospheres—Chemistry, Formation Conditions, and Habitability“, *Space Science Reviews*, roč. 205, č. 1-4, s. 285–348, pros. 2016. DOI: 10.1007/s11214-016-0254-3. arXiv: 1604.06092 [astro-ph.EP].

[435] P. Rimmer a S. Rugheimer, „Hydrogen cyanide in nitrogen-rich atmospheres of rocky exoplanets“, *Icarus*, roč. 329, s. 124–131, zář. 2019, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2019.02.020.

[436] Q. Li, P. I. Palmer, H. C. Pumphrey, P. Bernath a E. Mahieu, „What drives the observed variability of HCN in the troposphere and lower stratosphere?“, *Atmospheric Chemistry and Physics*, roč. 9, s. 8531–8543, 21 lis. 2009, ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-9-8531-2009.

[437] W. F. Bottke, A. Cellino, P. Paolicchi, R. P. Binzel a T. Hegrels, *Asteroids III*, W. F. Bottke, A. Cellino, P. Paolicchi a R. P. Binzel, ed. University of Arizona Press, pros. 2002, ISBN: 9780816546510. DOI: 10.2307/j.ctv1v7zdn4.

[438] R. M. Walker a A. G. W. Cameron, *Meteorites and the Early Solar System II*, D. S. Lauretta a H. Y. McSween, ed. University of Arizona Press, čvc 2006, ISBN: 9780816546596. DOI: 10.2307/j.ctv1v7zdmm.

[439] B. N. Khare, C. Sagan, W. R. Thompson et al., „Optical properties of poly-HCN and their astronomical applications“, *Canadian Journal of Chemistry*, roč. 72, s. 678–694, 3 břez. 1994, ISSN: 0008-4042. DOI: 10.1139/v94-093.

[440] V. Vuitton, J.-Y. Bonnet, M. Frisari et al., „Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins“, *Faraday Discussions*, roč. 147, s. 495, 2010, ISSN: 1359-6640. DOI: 10.1039/c003758c.

[441] C. Y. Wang, S. Zhang a Q. S. Li, „Ab initio study of rate constants of the reaction: HCN + OH, CN + H 2 O“, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, roč. 108, s. 341–346, 6 pros. 2002, ISSN: 1432-881x. DOI: 10.1007/s00214-002-0395-1.

[442] J. A. Miller a C. F. Melius, „A theoretical analysis of the reaction between hydroxyl and hydrogen cyanide at high temperature“, *Symposium (International) on Combustion*, roč. 21, s. 919–927, 1 led. 1988, ISSN: 00820784. DOI: 10.1016/s0082-0784(88)80324-2.

[443] S. V. Shabanov a I. B. Gornushkin, „Modeling chemical reactions in laser-induced plasmas“, *Applied Physics A*, roč. 121, s. 1087–1107, 3 lis. 2015, ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/s00339-015-9445-0.

[444] H. Nassar, S. Pellerin, K. Musiol et al., „N 2(+)/N2 ratio and temperature measurements based on the first negative N2(+) and second positive N2 overlapped molecular emission spectra“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, roč. 37, s. 1904–1916, 14 čvc 2004, ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/37/14/005.

[445] T. Scattergood, „Production of organic compounds in plasmas: A comparison among electric sparks, laser-induced plasmas, and UV light“, *Icarus*, roč. 81, s. 413–428, 2 říj. 1989, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/0019-1035(89)90061-4.

[446] Y. L. Yung, M. Allen a J. P. Pinto, „Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations“, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, roč. 55, s. 465, čvc 1984, ISSN: 0067-0049. DOI: 10.1086/190963.

[447] M. S. Tiscareno, C. J. Mitchell, C. D. Murray et al., „Observations of Ejecta Clouds Produced by Impacts onto Saturn's Rings“, *Science*, roč. 340, s. 460–464, 6131 dub. 2013, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1233524.

[448] A. Guzmán-Marmolejo, A. Segura a E. Escobar-Briones, „Abiotic Production of Methane in Terrestrial Planets“, *Astrobiology*, roč. 13, s. 550–559, 6 červ. 2013, ISSN: 1531-1074. DOI: 10.1089/ast.2012.0817.

[449] M. Ruiz-Bermejo, J. L. de la Fuente, C. Pérez-Fernández a E. Mateo-Martí, „A Comprehensive Review of HCN-Derived Polymers“, *Processes*, roč. 9, s. 597, 4 břez. 2021, ISSN: 2227-9717. DOI: 10.3390/pr9040597.

[450] J. Oró, „Mechanism of Synthesis of Adenine from Hydrogen Cyanide under Possible Primitive Earth Conditions“, *Nature*, roč. 191, s. 1193–1194, 4794 zář. 1961, ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/1911193a0.

[451] W. J. Borucki, C. P. McKay, R. S. Rogers et al., „Power meter for optical efficiency measurements of laser-induced plasmas“, *Applied Optics*, roč. 26, s. 4319, 19 říj. 1987, ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/ao.26.004319.

[452] N. Vasilyev, „The Tunguska Meteorite problem today“, *Planetary and Space Science*, roč. 46, s. 129–150, 2-3 ún. 1998, ISSN: 00320633. DOI: 10.1016/s0032-0633(97)00145-1.

[453] G. S. Collins, J. Morgan, P. Barton et al., „Dynamic modeling suggests terrace zone asymmetry in the Chicxulub crater is caused by target heterogeneity“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 270, s. 221–230, 3-4 červ. 2008, ISSN: 0012821x. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.03.032.

[454] N. Biver, J. Crovisier, D. Bockelée-Morvan et al., „Ammonia and other parent molecules in comet 10P/Tempel 2 from ¡i¿Herschel¡/i¿ /HIFI and ground-based radio observations“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 539, A68, břez. 2012, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201118447.

[455] S. Delagrance a Y. Schuurman, „HCN synthesis from methane and ammonia over platinum“, *Catalysis Today*, roč. 121, s. 204–209, 3-4 břez. 2007, ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.05.089.

[456] „Extraterrestrial amino acids and amines identified in asteroid Ryugu samples returned by the Hayabusa2 mission“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 347, s. 42–57, 2023, ISSN: 0016-7037. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.02.017. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703723000923.

[457] J. Toner a D. Catling, „Alkaline lake settings for concentrated prebiotic cyanide and the origin of life“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 260, s. 124–132, 2019, ISSN: 0016-7037. DOI: https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.031. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703719303801.

[458] D. Janecky a W. Seyfried, „Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry“, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, roč. 50, s. 1357–1378, 7 čvc 1986, ISSN: 00167037. DOI: 10.1016/0016-7037(86)90311-x.

[459] R. M. Hazen, D. A. Sverjensky, D. Azzolini et al., „Clay mineral evolution“, *American Mineralogist*, roč. 98, s. 2007–2029, 11-12 lis. 2013, ISSN: 0003-004x. DOI: 10.2138/am.2013.4425.

[460] Nasa, *A Guide to Gale Crater*, srp. 2017. WWW: https://science.nasa.gov/resource/a-guide-to-gale-crater/.

[461] T. F. Bristow, E. B. Rampe, C. N. Achilles et al., „Clay mineral diversity and abundance in sedimentary rocks of Gale crater, Mars“, *Science Advances*, roč. 4, 6 červ. 2018, ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.aar3330.

[462] B. H. Horgan, R. B. Anderson, G. Dromart, E. S. Amador a M. S. Rice, „The mineral diversity of Jezero crater: Evidence for possible lacustrine carbonates on Mars“, *Icarus*, roč. 339, s. 113 526, břez. 2020, ISSN: 00191035. DOI: 10.1016/j.icarus.2019.113526.

[463] NASA, *Pluto and the Developing Landscape of Our Solar System*, 2024. WWW: https://science.nasa.gov/mission/mars-2020-perseverance/ (cit. 10. 09. 2024).

[464] V. Erastova, M. T. Degiacomi, D. G. Fraser a H. C. Greenwell, „Mineral surface chemistry control for origin of prebiotic peptides“, *Nature Communications*, roč. 8, s. 2033, 1 pros. 2017, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-017-02248-y.

[465] A. Brack, „Clay Minerals and the Origin of Life“, in. Elsevier, 2013, s. 507–521. DOI: 10.1016/b978-0-08-098258-8.00016-x.

[466] R. Saladino, C. Crestini, F. Ciciriello, G. Costanzo a E. Di Mauro, „Formamide Chemistry and the Origin of Informational Polymers“, *Chemistry & Biodiversity*, roč. 4, s. 694–720, 4 dub. 2007, ISSN: 1612-1872. DOI: 10.1002/cbdv.200790059.

[467] A. López-Sepulcre, N. Balucani, C. Ceccarelli et al., „Interstellar Formamide (NH2CHO), a Key Prebiotic Precursor“, *ACS Earth and Space Chemistry*, roč. 3, s. 2122–2137, 10 říj. 2019, ISSN: 2472-3452. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00154.

[468] C. Kahane, C. Ceccarelli, A. Faure a E. Caux, „Detection Of Formamide, The Simplest But Crucial Amide, In A Solar-type Protostar“, *The Astrophysical Journal*, roč. 763, s. L38, 2 led. 2013, ISSN: 2041-8205. DOI: 10.1088/2041-8205/763/2/l38.

[469] J. E. Šponer, J. Šponer, O. Nováková et al., „Emergence of the First Catalytic Oligonucleotides in a Formamide-Based Origin Scenario“, *Chemistry - A European Journal*, roč. 22, s. 3572–3586, 11 břez. 2016, ISSN: 0947-6539. DOI: 10.1002/chem.201503906.

[470] Z. R. Adam, Y. Hongo, H. J. Cleaves et al., „Estimating the capacity for production of formamide by radioactive minerals on the prebiotic Earth“, *Scientific Reports*, roč. 8, s. 265, 1 led. 2018, ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-017-18483-8.

[471] M. Ferus, F. Pietrucci, A. M. Saitta et al., „Prebiotic synthesis initiated in formaldehyde by laser plasma simulating high-velocity impacts“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 626, A52, červ. 2019, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201935435.

[472] M. Ferus, V. Laitl, A. Knizek et al., „HNCO-based synthesis of formamide in planetary atmospheres“, *Astronomy & Astrophysics*, roč. 616, A150, srp. 2018, ISSN: 0004-6361. DOI: 10.1051/0004-6361/201833003.

[473] M. Ferus, R. Michalčíková, V. Shestivská et al., „High-Energy Chemistry of Formamide: A Simpler Way for Nucleobase Formation“, *The Journal of Physical Chemistry A*, roč. 118, s. 719–736, 4 led. 2014, ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/jp411415p.

[474] R. Saladino, C. Crestini, F. Ciciriello, E. D. Mauro a G. Costanzo, „Origin of Informational Polymers“, *Journal of Biological Chemistry*, roč. 281, s. 5790–5796, 9 břez. 2006, ISSN: 00219258. DOI: 10.1074/jbc.M512545200.

[475] C. Ruiz-Zambrana, A. Gutiérrez-Blanco, S. Gonell, M. Poyatos a E. Peris, „Redox-Switchable Cycloisomerization of Alkynoic Acids with Napthalenediimide-Derived N-Heterocyclic Carbene Complexes“, *Angewandte Chemie International Edition*, roč. 60, s. 20 003–20 011, 36 zář. 2021, ISSN: 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.202107973.

[476] V. S. Nguyen, H. L. Abbott, M. M. Dawley et al., „Theoretical Study of Formamide Decomposition Pathways“, *The Journal of Physical Chemistry A*, roč. 115, s. 841–851, 5 ún. 2011, ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/jp109143j.

[477] M. Ferus, P. Kubelík, K. Kawaguchi et al., „HNC/HCN Ratio in Acetonitrile, Formamide, and BrCN Discharge“, *The Journal of Physical Chemistry A*, roč. 115, s. 1885–1899, 10 břez. 2011, ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/jp1107872.

[478] Q. Cao, S. Berski, Z. Latajka, M. Räsänen a L. Khriachtchev, „Reaction of atomic hydrogen with formic acid“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, roč. 16, s. 5993, 13 2014, ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/c3cp55265a.

[479] F. Cataldo, G. Patanè a G. Compagnini, „Synthesis of HCN Polymer from Thermal Decomposition of Formamide“, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, roč. 46, s. 1039–1048, 11 zář. 2009, ISSN: 1060-1325. DOI: 10.1080/10601320903245342.

[480] A. Pastorek, V. H. Clark, S. N. Yurchenko, M. Ferus a S. Civiš, „New physical insights: Formamide discharge decomposition and the role of fragments in the formation of large biomolecules“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, roč. 278, s. 121 322, říj. 2022, ISSN: 13861425. DOI: 10.1016/j.saa.2022.121322.

[481] R. Saladino, G. Botta, M. Delfino a E. Di Mauro, „Meteorites as catalysts for prebiotic chemistry.“, *Chemistry-A European Journal*, roč. 19, č. 50, 2013. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.201303690.

[482] R. M. Vichietti, R. F. K. Spada, A. B. F. da Silva, F. B. C. Machado a R. L. A. Haiduke, „Could HCN Be Responsible for the Formamide Synthesis in Earth's Primitive Atmosphere?“, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, roč. 245, č. 1, s. 11, lis. 2019. DOI: 10.3847/1538-4365/ab4991. WWW: https://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/ab4991.

[483] S. Civiš, A. Pastorek, M. Ferus, S. N. Yurchenko a N.-I. Boudjema, „Infrared Spectra of Small Radicals for Exoplanetary Spectroscopy: OH, NH, CN and CH: The State of Current Knowledge“, *Molecules*, roč. 28, č. 8, 2023, ISSN: 1420-3049. DOI: 10.3390/molecules28083362. WWW: https://www.mdpi.com/1420-3049/28/8/3362.

[484] D. G. Horvath a J. C. Andrews-Hanna, „The hydrology of the Jezero crater paleolake: Implications for the climate and limnology of the lake system from hydrological modeling“, *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 635, s. 118 690, 2024, ISSN: 0012-821X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118690. WWW: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X24001237.

[485] L. Nejdl, L. Petera, J. Šponer et al., „Quantum Dots in Peroxidase-like Chemistry and Formamide-Based Hot Spring Synthesis of Nucleobases“, *Astrobiology*, roč. 22, č. 5, s. 541–551, 2022. DOI: https://doi.org/10.1089/ast.2021.0099.

[486] A. Meunier, S. Petit, C. S. Cockell, A. El Albani a D. Beaufort, „The Fe-rich clay microsystems in basalt-komatiite lavas: importance of Fe-smectites for pre-biotic molecule catalysis during the Hadean eon“, *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, roč. 40, č. 3, s. 253–272, 2010.

[487] A. Aithal, S. Dagar a S. Rajamani, „Metals in prebiotic catalysis: a possible evolutionary pathway for the emergence of metalloproteins“, *ACS omega*, roč. 8, č. 6, s. 5197–5208, 2023. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07635.

[488] D. Pavlov, A. Bobrov, N. Malekhonova, A. Pirogov a A. Nezhdanov, „Self-assembled nanocrystals discovered in Chelyabinsk meteorite“, *Scientific Reports*, roč. 4, č. 1, s. 4280, 2014. DOI: https://doi.org/10.1038/srep04280.

[489] A. Zherebker, Y. Kostyukevich, D. S. Volkov et al., „Speciation of organo-sulfur compounds in carbonaceous chondrites“, *Scientific Reports*, roč. 11, č. 1, s. 7410, 2021. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-021-86576-6.

[490] E. P. Reeves, J. M. McDermott a J. S. Seewald, „The origin of methanethiol in midocean ridge hydrothermal fluids“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 111, č. 15, s. 5474–5479, 2014. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-021-86576-6.

[491] R. Saladino, E. Carota, G. Botta et al., „Meteorite-catalyzed syntheses of nucleosides and of other prebiotic compounds from formamide under proton irradiation“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, roč. 112, 21 květ. 2015, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1422225112.

[492] P. G. Higgs a N. Lehman, „The RNA World: Molecular Cooperation at the Origins of Life“, *Nature Reviews Genetics*, roč. 16, s. 7–17, 2015. DOI: 10.1038/nrg3841.