

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Lukáš Petera

DŮSLEDKY ÉRY VELKÉHO BOMBARDOVÁNÍ PRO
CHEMICKOU A PREBIOTICKOU EVOLUCI RANÉHO
MARSU A ZEMĚ

Consequences of heavy bombardment for chemical and
prebiotic evolution on early Mars and Earth

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Martin Ferus, Ph.D.

Praha 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 14. srpna 2020

Bc. Lukáš Petera

Abstrakt

Tato práce shrnuje pilotní výsledky laboratorního výzkumu vlivu impaktů meziplanetární hmoty na možnou prebiotickou syntézu na raném Marsu. Diskutován je rovněž význam porozumnění rané chemii Marsu pro studium chemické evoluce pozemského prostředí, vzniku života na Zemi a přínos studia exoplanet pro tento obor. Navržený scénář prebiotické syntézy dává do souvislosti hypotézu o stěžejní roli impaktů meziplanetární hmoty na chemickou evoluci planet a procesy prebiotické syntézy. Impakt asteroidu je napodoben laserovými jiskrami a post-impaktní termochemie v horkém kráteru je simulována laboratorní termolýzou vzorků v přítomnosti meteoritů, jílu obohacených o železo a dalších minerálů či hornin a jejich směsí vyskytujících se pravděpodobně v impaktních strukturách. Tento výzkum může mít zajímavou souvislost např. se současnými a budoucími výzkumy kráteru Gale. Mineralogie impaktorů je popsána na konkrétním příkladu studia vzácného meteoritu Porangaba, který díky výzkumu uveřejněnému této práci a vědecké publikaci nyní patří mezi vzácných 32 případů meteoritů s rodokmenem. Bylo zjištěno, že meteorit Porangaba je klasický L chondrit bohatý na železo. Patří tedy mezi typické zástupce skupiny meteoritů, jejichž alterací mohou vzniknout na železo bohaté smektity, jejichž zajímavá katalytická aktivita se ukázala v rámci této práce při experimentech s termolýzami formamidu simulujících hydrotermální a tepelné procesy v kráteru po impaktu. Experimentální simulací impaktem iniciované transformace modelových vulkanických atmosfér byly identifikovány jako hlavní produkty impaktní chemie molekuly OCS a CS₂. Následně byla studována stabilita těchto plynů na povrchích a bylo zjištěno, že probíhá konverze OCS na CS₂ a CO₂. Pilotní experimenty s navazující prebiotickou syntézou odhalily možnou introdukci síry z těchto sloučenin do prebiotických látek v podobě nekanonické báze 6-merkaptopurinu. V práci je rovněž diskutován význam výzkumu exoplanet spektroskopickými metodami pro moderní prebiotickou chemii.

Klíčová slova

Impakty, pozdní velké bombardování, meteority, jíly, prebiotická syntéza, vznik života, exoplanety, spektroskopie

Abstract

The diploma thesis refers to the results of laboratory research dedicated to the influence of extraterrestrial matter impacts onto a possible prebiotic synthesis on early Mars. The influence of understanding of early Mars chemistry for proceeding studies of terrestrial chemical habitus evolution and origin of life is discussed, as well as certain advantages to be made of this research within exoplanetary science. The prebiotic synthesis scenario proposed connects the hypothesis comprising a key role of extraplanetary bodies impacts played in the chemical evolution of an early Earth-like planet to the important processes studied within chemical evolution of life. Asteroid impacts are simulated by laser sparks, while post-impact thermochemical processes are mimetized in the laboratory by a controlled termolysis of certain key species in presence of meteorites, iron-rich clays and several other minerals and rocks presumably present in real impact craters. This particular field of research carried is likely to have an interesting application within current and future investigations of the Gale crater. Impactor mineralogy is described on a particular example of a rare Porangaba meteorite, which, thanks to this research, has recently been addressed as a member of unique (comprising 32 bodies) family tree meteorites group. Porangaba meteorite was found to be an ordinary iron-rich L chondrite, as we refer to in an original research article. Therefore, it belongs to a typical group of meteorites likely to undergo slow water alteration to produce iron-rich smectites, an interesting catalytic activity of which has been unravelled during the thermolytic experiments simulating the behaviour of a prebiotic precursor formamide upon exposure to certain thermal and hydrothermal post-impact processes. Experimental simulations on the impact-driven transformations of model volcanic atmospheres allowed to identify OCS and CS₂ as two main products of related chemistry while a later investigation on their chemical stability on several surface environments indicated on an OCS conversion yielding CO₂ and CS₂ to occur. Pilot experiments dedicated to the proceeding prebiotic synthesis shed light on a plausible introduction of sulphur atoms into biomolecules precursors in the form of a non-canonic nucleic acid base 6-mercaptapurine. Last but not least, an influence of modern spectroscopic studies of exoplanets on current prebiotic chemistry research is also discussed in the thesis.

Keywords

impacts, late heavy bombardment, meteorites, clays, prebiotic synthesis, origin of life, exoplanets, spectroscopy

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat svému školiteli RNDr. Martinu Fergusovi, PhD., za jeho ochotu, vstřícnost a trpělivost při vedení mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Svatopluku Civišovi, DSc. za jeho odborné rady týkající se provedení experimentů, Ing. Ondřeji Ivankovi, CSc. za jeho odborné rady týkající se analýzy GC-MS. Děkuji Ing. Báře Drtinové, Ph.D. za provedení analýzy AAS, Mgr. Tomáši Vaculovičovi, Ph.D. a Ing. Liboru Lenžovi za provedení analýz LA-ICP-MS a ICP-MS a Mgr. Jakubu Halodovi, Ph.D. za provedení analýzy SEM EDS/WDS meteoritu Porangaba, prof. Eliasi Chatzitheodoridisovi za mineralogickou analýzu, Ing. Miroslavu Krúsovi, PhD. a Ing. Liboru Juhovi, CSc. za pomoc při experimentech na zařízení PALS, Paulu Rimmerovi, PhD. a Judit E. Šponer, Ph.D. za pomoc při zpracování dat a také Ing. Lukáši Nejdlovi, PhD. a doc. Mgr. Markétě Vaculovičové, Ph.D. za analýzy termolytických vzorků.

Mé největší díky však patří mým dvěma kolegům Mgr. Antonínu Knížkovi a Vojtěchu Laitlovi, kteří mi vždy pomohli při řešení problémů, které se naskytly, ať už v rámci experimentů či při sepisování této práce. V poslední řadě bych chtěl poděkovat Bc. Anně Krivkové, Ing. Adamu Pastorkovi a ostatním kolegům za jejich rady a za vytvoření přátelského kolektivu na našem pracovišti.

Na závěr bych chtěl poděkovat své rodině, která mě po celou dobu mého studia vždy podporovala.

Tato práce byla podpořena GAČR projektem reg. č. 19-03314S a MŠMT ERDF/ESF, Centrem pokročilých aplikovaných věd, reg.č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/000077

Obsah

1. Úvod.....	11
2. Teoretická část	13
2.1. Vznik a vývoj sluneční soustavy.....	13
2.2. Exoplanety	17
2.2.1. Detekce exoplanet.....	19
2.2.2. Obyvatelnost planet	25
2.4. Evoluce raného Marsu a Země.....	33
2.5. Život.....	43
2.5.1. Definice a vlastnosti života.....	43
2.5.2. Studium vzniku života	45
2.5.3. Teorie o vzniku života na rané Zemi a na Marsu	47
2.6. Navrhovaný scénář.....	51
2.6.1. Teoretický podklad navrhovaného scénáře.....	53
2.6. Simulanty mart'anského regolitu.....	61
2.7. Laser Asterix IV.....	63
3. Cíl práce.....	69
4. Experimentální část.....	70
4.1. Metody	70
4.1.1. Prvková a mineralogická analýza meteoritu Porangaba.....	70
4.1.2. Interakční experimenty	73
4.1.3. Analýza plynné fáze vzorků	74
4.1.4. Analýza kondenzované fáze vzorků	75
4.2. Návrh a instrumentace experimentů.....	77
4.2.1. Prvková a mineralogická analýza meteoritu Porangaba.....	77

4.2.2.	Impaktem iniciovaná transformace planetární atmosféry.....	78
4.2.3.	Studium stability OCS na povrchu minerálů	79
4.2.4.	Termolytické experimenty	84
4.3.	Charakteristika použitých chemikálií a materiálů.....	88
4.3.1.	Meteorit Porangaba.....	91
4.3.2.	Charakterizace použitých jílových minerálů	93
4.3.3.	Použité simulanty mart'anského regolitu	96
5.	Výsledky a diskuze	99
5.1.	Analýza impaktoru	100
5.2.	Vliv impaktu na chemické složení atmosféry	110
5.2.1.	Transformace modelových vulkanických atmosfér	110
5.2.2.	Chemie formování OCS a CS ₂	113
5.2.3.	OCS a CS ₂ v kontextu planetárních atmosfér a jejich možná detekce ...	114
5.2.4.	Studium stability OCS na površích minerálů	120
5.3.	Post-impaktní syntéza	129
5.3.1.	Termálně iniciovaná prebiotická syntéza	129
5.3.2.	Inkorporace síry do prebiotických molekul	136
6.	Závěr	140
7.	Seznam autorových odborných publikací.....	143
	Reference	144

Seznam symbolů a zkratek

AAS – Atomic Absorption Spectroscopy, atomová absorpční spektroskopie

ICP–MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem

LA-ICP-MS – Laser Ablation Inductively Plasma Mass Spectroscopy, laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

SEM – Scanning Electron Microscope, Skenovací elektronová mikroskopie

EDS/WDS – Energy dispersive/wavelength dispersive X-Rays spectroscopy, energeticky disperzivní/vlnově disperzivní rentgenová mikroanalýza

EBSD – Electron Back Scattered Diffraction, Difrakce zpětně odražených elektronů

CF-LIBS – Calibration Free-Laser Induced Plasma Spectroscopy, bezkalibrační metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu

EDMON – European video Meteor Network Database, databáze evropské sítě pro pozorování meteorů

CEMeNt – Central European Meteor Network, středoevropská síť pro pozorování meteorů

BRAMON – Brazilian Observation Meteor Network, brazilská síť pro pozorování meteorů

CE – Capillary Electrophoresis, kapilární elektroforéza

GC-MS – Gas Chromatography-Mass Spectrometry, plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detkcí

NIST – National Institut of Standarts and Technology, národní institut pro standarty a technologie

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

NIR – Near Infrared Region, blízká infračervená oblast

MIR – Midle Infrared Region, střední infračervená oblast

MCT – Mercury-Cadmium-Telur detector, polovodičový detektor infračerveného záření na bázi slitiny rtuti, kadmia a telluru

InSb – Indium-Antimon detector, polovodičový detektor infračerveného záření na bázi slitiny antimonu a bismutu

EHB – Early Heavy Bombardment, rané velké bombardování

LHB – Late Heavy Bombardment, pozdní velké bombardování

ESI – Earth Similarity Index, index podobnosti Zemi

PALS – Prague Asterix Laser System

ARIEL – Atmospheric Remote-sensing Infrared Exoplanet Large-survey

JWST – James Web Space Telescope

HabEx – Habitable exoplanet Observatory

LUVOIR – Large Ultraviolet Optical Infrared Surveyor

MMS – Mars Mojave Simulant

“Планета есть колыбель разума, но нельзя вечно жить в колыбели“

Константин Эдуардович Циолковский

“Planeta je kolébkou mysli, avšak nikdo nezůstává v kolébce věčně“

Konstantin Eduardovič Ciolkovskij

“A planet is the cradle of mind, but one cannot live in a cradle forever”
Konstantin Eduardovich Tsiolkovsky

1. Úvod

„Existuje život mimo Zemi?“ Otázka, kterou si lidé kladou již od starověku. Možná stejně stará, jako lidstvo samo. Po tisíciletí byla spíše záležitostí filozofickou, avšak současná věda se možná blíží k jejímu zodpovězení. Nastoupila první generace vědců, jež je schopna nejen jednoznačně prokázat existenci světů kolem cizích hvězd, ale zároveň disponující nástroji pro jejich podrobný výzkum. Současná technika, ale zejména nové kosmické dalekohledy JWST, ARIEL či jejich následovníci HabEx a LUVOIR, v příštích desetiletích odhalí mnohé detaily o klimatu a chemickém složení atmosfér exoplanet. Lze také očekávat, že tím otevřeme okno do minulosti našeho vlastního světa a dozvíme se mnohé o procesech provázejících jeho vznik a evoluci. Řada odpovědí však může ležet mnohem blíže, než na vzdálených exoplanetách [1]. Mnozí vědci se přiklání k názoru, že život možná kdysi vznikl také na planetě Mars. Z jeho povrchu se však ztratila voda a celá planeta je dnes mrazivou pouští, pod jejímž příkrovem se mohou nalézat v jistém smyslu slova „zakonzervované“ důkazy o prebiotické syntéze a snad také fosilní mikroorganismy – nepočítáme-li dosud nevyvrácenou fascinující možnost, že živé formy pod povrchem Marsu stále existují.

Pro účely této práce postulujeme tři základní pilíře současného výzkumu chemické evoluce živých forem ve vesmíru:

- I) Laboratorní a teoretický výzkum
- II) Výzkum těles sluneční soustavy
- III) Dálkový průzkum exoplanet

Toto rozdělení vychází z odlišné filozofie, technologie, časové náročnosti metod a historie vědeckého poznání. Z historického hlediska je **laboratorní výzkum** prebiotické syntézy tradičním konceptem vycházejícím z původní teoretické práce ruského biochemika Alexandra Ivanoviče Oparina [2] a pionýrských laboratorních experimentů amerického chemika Stanleyho Lloyda Millera [3],[4]. **Výzkum těles sluneční soustavy** je úzce spjat s rozvojem kosmonautiky, v současné době dálkovým výzkumem sondami. Nepočítáme-li zkoumání vzorků meteoritů, je tento směr v současné době jediný, který může odhalit detaily o prebiotické evoluci v mimozemském prostředí (na Marsu, pod

ledem Jupiterova měsíce Europy a jinde). Poslední pilíř se liší od předchozích dvou tím, že je a v budoucnosti zřejmě bude založen výhradně na **dálkové detekci**. V této oblasti hrají výhradní a nezastupitelnou úlohu spektroskopické techniky a matematické modely. Může však odhalit řadu detailů o evoluci chemického prostředí na raných planetách.

Je však důležité zdůraznit, že námi postulované pilíře spolu vzájemně souvisí. Ačkoliv těžiště této práce zaměřené na laboratorní výzkum prebiotické syntézy na planetách zemského typu se zaměřením na problematiku Marsu se nalézá zejména v bodech I) a II), diskutován je též příspěvek výsledků k průzkumu exoplanet zejména v souvislosti s českou účastí na misi teleskopu ARIEL. Specificky bylo vybráno zhodnocení vlivu impaktů těles meziplanetární hmoty na evoluci prostředí raných terestrických planet, a to zejména v souvislosti s mladým Marsem a Zemí. Cílem práce bylo popsat aspekty modelového scénáře chemických a fyzikálních účinků impaktu asteroidu na povrch rané terestrické planety a následné chemické evoluce v prostředí impaktní struktury. Tento scénář má přímou souvislost s výsledky dosaženými při průzkumu Gaelova kráteru na Marsu, ve kterém byly možná nalezeny doklady probíhající prebiotické syntézy či existence primitivního života [5], [6]. V návaznosti na roli našeho pracoviště v misi kosmického dalekohledu ARIEL pak práce hodnotí možnosti rozpoznání těchto dějů na exoplanetách terestrického typu.

2. Teoretická část

Cílem této práce je pilotní výzkum zaměřený na aspekty procesů prebiotické syntézy v prostředí raných terestrických planet. Nejnovější poznatky týkající se zejména výzkumu Marsu a budoucího spektrálního studia exoplanet mohou zodpovědět řadu otázek týkajících se vývoje chemického prostředí rané Země a evoluci prebiotické chemie až vzniku života. Související problematika je velice široká. V teoretické části práce budou představeny nejdůležitější témata týkající se zmíněného výzkumu. Diskutován je současný náhled na vznik a vývoj sluneční soustavy a terestrických planet se zaměřením na Mars a Zemi, stručně jsou také shrnuty základní poznatky o prebiotické syntéze, jejíž detaily jsou podrobně popsány v předchozí práci zabývající se jejími podrobnými mechanismy [7]. Dále jsou popsány současné poznatky o detekci a klasifikaci exoplanet.

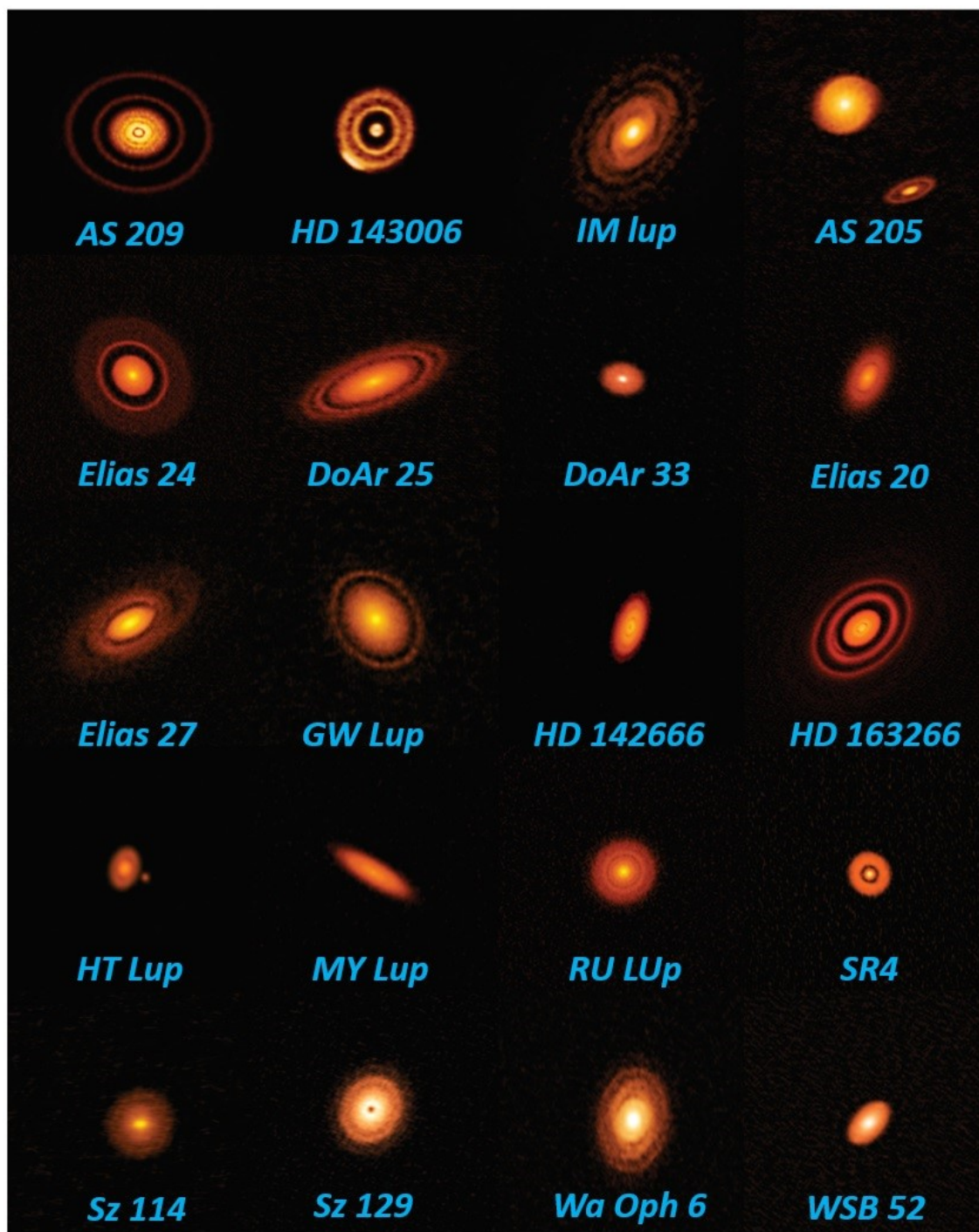
2.1. Vznik a vývoj sluneční soustavy

Podle mlhovinové hypotézy navržené již v roce 1734 švédským vědcem Emanuelem Swedenborgem [8], vznikla sluneční soustava kondenzací plynů a prachu z molekulárního mračna. Podle dosavadních poznatků jsou za doposud nejstarší identifikovaný materiál ve sluneční soustavě považovány refraktorní vápenato-hlinité inkluze (*Calcium-Aluminium-Rich Inclusion*, CAI), které se nachází převážně v primitivních uhlíkatých meteoritech. Na základě radiometrického datování ^{207}Pb - ^{206}Pb CAI v uhlíkatém chondritu NWA 2367 (třída CV₃), bylo stáří sluneční soustavy určeno na 4.5682 ± 0.0002 miliard let [9]. Podle současných představ v této době došlo ke gravitačnímu kolapsu mateřské mlhoviny a vznikla oblast nových rodičů se hvězd (tzv. hvězdná porodnice). Mezi formujícími se hvězdami bylo i mladé Protoslunce, jež bylo obklopeno rotujícím protoplanetárním diskem plynu a prachových částic. V disku docházelo ke kolizím prachových zrn za vzniku postupně rostoucích agregátů až větších těles. V průběhu akrece postupně vznikly planetesimály, které se vzájemnými srážkami buďto tříští na menší tělesa či naopak dochází k jejich další kumulaci. Fyzika protoplanetárních disků tvoří významnou část odvětví astronomie a současné poznatky jsou shrnuty například v přehledovém článku Kleye a Neslona z roku 2012 [10].

Pokud hmotnost akretovaného tělesa v protoplanetárním disku byla dostatečná, došlo k překonání pevnosti částic gravitační silou a k dosažení hydrostatické rovnováhy

v objemu tělesa, čímž došlo k formování přibližně kulovitěho tvaru. Vlivem kinetické energie menších dopadajících těles, rozpadu krátce žijících radioaktivních isotopů a tepla uvolněného při kompresi materiálu začalo v daném tělese postupně docházet k ohřevu a tavení původní primitivní chondritické hmoty. Roztavená hmota byla diferenciována na základě hustot jednotlivých složek. Těžší hmota (Fe-Ni) začala klesat směrem ke středu tělesa, zatímco lehčí horniny a minerály vytvořily vrstvu v okrajových částech. To vedlo k vytvoření diferenciovaných těles, protoplanet. Další impakty materiálu na tato tělesa vedly k formování planet, dominantních objektů, jejichž oběžná dráha se po stovkách milionů let stabilizovala do dnešní podoby. Za pozůstatky diferenciovaných těles (protoplanet a velkých asteroidů) rozbitých při kataklyzmatických kolizích jsou považovány diferenciované meteority, jež jsou děleny na achondrity (kůra), siderity (rozhraní plášť-jádro) a siderolity (jádro). Podrobný popis dělení meteoritů je i s příslušně citovanými primárními zdroji uveden v autorově bakalářské práci [11]. Nediferenciovaná tělesa meziplanetární hmoty jsou zdrojem primitivních chondritických meteoritů. Tyto meteority v závislosti na stupni tepelné metamorfózy či vodní alterace představují původní složení protoplanetárního disku a jsou tak významné zejména při studiu formování a evoluce sluneční soustavy. Takovýmto primitivním meteoritem může být například meteorit Porangaba, jehož studium bylo zahájeno a částečně publikováno již v rámci autorovy bakalářské práce [11] a následně bylo dokončeno v rámci autorovy odborné publikace [12], jejíž výsledky jsou prezentovány i v předkládané diplomové práci.

Na **Obrázku 1** je zobrazeno 20 vysoce rozlišených fotografií právě se rodících planetárních systémů. Na jednotlivých snímcích lze pozorovat jednak mladé protoplanetární disky (např. Sz 114, AS 205) a jednak protoplanetární disky s jasně viditelnými tmavými místy, které odpovídají orbitám již vzniklých dominantních těles (protoplanet či planet) (např. AS 209, HD 163266).



Obrázek 1: 20 vysoce rozlišených snímků protoplanetárních disků. Grafický materiál byl převzat a upraven z: <https://public.nrao.edu/>

Tak, jak se vzniklé mladé planety pohybovaly protoplanetárním diskem, docházelo zákonitě k jejich neustálým kolizím s menšími tělesy [13]. Toto období vývoje sluneční soustavy označujeme jako rané velké bombardování (*Early Heavy Bombardment*, EHB). Impaktní tok hmoty na povrch rané planety měl během tohoto období obecně charakter exponenciálního poklesu. V naší sluneční soustavě však před 4.1 až 3.8 miliardami let, došlo v případě Jupiteru a Saturnu k rezonanci jejich oběžných drah v poměru 1:2. To při

každém oběhu Saturnu kolem Slunce vedlo ke gravitačnímu „šťouchnutí“ směrem k Uranu. Uran byl tímto vymrštěn na vzdálenější orbitu, kde došlo k jeho následné kolizi s asteroidy a kometárním pásem. Následkem bylo vymrštění mnoha těchto z jejich trajektorií přirozených trajektorií směrem do středu sluneční soustavy. Tato událost nakonec měla vést k bombardování převážně vnitřních planet sluneční soustavy po dobu zhruba 300 milionů let. Toto období označujeme jako pozdní velké bombardování (*Late Heavy Bombardment*, LHB) a kromě geologických důkazů na povrchu měsíce bylo predikováno také matematickým modelem evoluce sluneční soustavy NICE [13]–[16]. Ve vědecké komunitě je nicméně to, jakým způsobem a zda vůbec toto pozdní bombardování proběhlo stále předmětem diskuze.

LHB je nicméně potenciálně velmi význačnou událostí v evoluci Země, Marsu a Venuše. Mohlo mít značný vliv na chemické prostředí planet a důsledky pro hypotetickou probiotickou evoluci na Marsu či Venuši, pakliže výchozí podmínky na těchto planetách byly podobné, tzn. plausibilní pro probiotické procesy. Je také možné, že např. na Marsu byly podmínky pro prebiotickou evoluci dokonce ještě vhodnější než na Zemi. Tato hypotéza je součástí navrhovaného scénáře předkládaného v této práci (*kapitola 2.4.*).

Díky moderním technologiím jsme však dnes schopni pozorovat vznik ostatních planetárních systémů s nadsázkou „v přímém přenosu“ (*Obrázek 1*) a na základě pozorování statistických podobností těchto vznikajících systémů, tak konečně učinit předpoklad, jak moc je naše sluneční soustava výjimečná a zda se skutečně ze statistického hlediska jedná o průměrnou planetární soustavu u průměrné hvězdy. Současné poznatky naznačují, že ve vesmíru existuje spíše ohromné množství variant uspořádání planetárních systémů a naše sluneční soustava je tak stejně unikátní, jako všechny ostatní, avšak s tím rozdílem, že uspořádání naší sluneční soustavy podporuje vznik a setrvání života aspoň na jedné z planet. Objev každé Zemi podobné exoplanety je tak vždy spíše senzací než rutinou. Skutečné statistické zhodnocení však bude možné až s budoucími misemi nových hledačů exoplanet, např. PLATO.

2.2. Exoplanety

Je tomu již téměř čtvrt století, co dvojice švýcarských astronomů, Michel Mayor a jeho tehdejší postgraduální student Didier Queloz, oznámila objev první exoplanety obíhající hvězdu hlavní posloupnosti [17]. Oba zmínění vědci za tento objev obdrželi v roce 2019 Nobelovu cenu za fyziku.

S rozvojem studia v tomto odvětví bylo však postupem času zpětně zjištěno, že publikovanému objevu předcházela celá řada nepotvrzených detekcí exoplanet. Za historicky prvního pozorovatele takového systému tak lze považovat amerického astronoma Waltera Sydneye Adamse. Ten pozoroval v atmosféře van Maanenovy hvězdy, 13.9 světelných let vzdáleného bílého trpaslíka objeveného v roce 1917, spektrální přechody iontů vápníku, které jak se později ukázalo, indikovaly přítomnost exoplanety. Ve své době si však Adams nebyl svého objevu vědom.

Jako další příklady lze uvést pozorování astronomů Bruce Cambela a Gordona Walkera z roku 1987, Davida Lathama z roku 1989, Alexandra Wolszana z roku 1992 a Artie Hatzese a Wiliama Cochran z roku 1993. Všechny tyto práce byly v pozdější době potvrzeny jako úspěšná pozorování exoplanet; prvenství v tomto astronomickém odvětví je však přisuzováno Mayorovi s Quelozem, s jejichž objevem a oceněním došlo k jeho velkému rozvoji.

Výsledky Mayorova a Quelozova objevu znamenaly převrat v tehdejších představách o formování planetárních systémů. V tehdejší době byl obecně přijímán názor, že plynní obří, kterými jsou ve sluneční soustavě planety Jupiter, Saturn, Uran a Neptun, se v protoplanetárním disku formují až za sněžnou čarou. Ta představuje vzdálenost od protohvězdy, kde je teplota dostatečně nízká na to, aby volatilní sloučeniny, jako například H_2O , NH_3 , CH_4 , CO_2 , CO , mohly začít kondenzovat. Z toho plyne, že 51 Pegasi b, exoplaneta o téměř dvojnásobné velikosti Jupitera, obíhající hvězdu podobnou Slunci, avšak přibližně stokrát blíže nežli Jupiter, vyvolala značnou diskuzi a vedla tehdejší vědeckou komunitu k značnému zájmu o nalezení dalších exoplanet. Srovnání vybraných vlastností planet 51 pegasi b a Jupitera je uvedeno v *Tabulce 1*.

Dodnes bylo potvrzeno více než 4 100 exoplanet, vyskytujících se ve více než 3000 planetárních systémech, přičemž 677 z nich tvoří systémy s více než jednou planetou [18], [19].

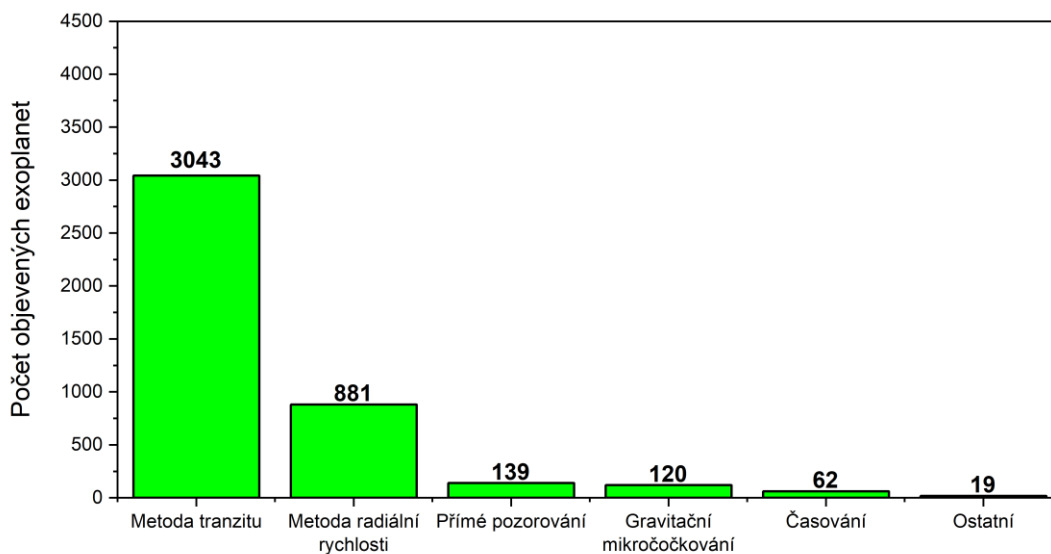
Tabulka 1: Porovnání vybraných charakteristik planet Jupiter a 51 Pegasi b. Hmotnost a poloměr obou planet jsou relativně vztaženy k Jupiteru

Vlastnosti planety	51 Pegasi b	Jupiter
Orbitální perioda	4.2 d	4322 d = 11.8 let
Hlavní poloosa	0.05 AU	5.20 AU
Excentricita	0.013	0.048
Hmotnost	0.47 M_{Jup}	1.00 M_{Jup}
Poloměr	1.9 R_{Jup}	1.00 M_{Jup}
Teplota	1 300 K	152 K
Spektrální typ mateřské hvězdy	G2IV	G2V

Studium exoplanet a extrasolárních systémů nám obecně přináší řadu cenných informací, jež mohou najít uplatnění v široké škále vědeckých oborů. Největší potenciál jejich studia spočívá ve statistické distribuci jejich vlastností, jakými jsou například jejich orbitální či fyzikální charakteristiky. Jinými slovy, poznatky z doposud více než 4 100 potvrzených exoplanet začínají pomalu vnášet do vědeckých teorií týkajících se formování planetárních systémů větší statistickou váhu, nežli je tomu u 8 planet sluneční soustavy. Na druhou stranu je nutno podotknout, že přesnost dat z pozorování exoplanet zatím zdaleka nedosahuje přesností pozorování planet sluneční soustavy. Kromě toho v současné době nejsme s jistotou schopni říci, že dokážeme kolem dané hvězdy detekovat všechna tělesa a že současný soubor objevených exoplanet statisticky odráží skutečný výskyt exoplanet v Mléčné dráze či samotném vesmíru. Důvodem jsou dva limitující faktory současných detekčních metod. Prvním faktorem je omezení z hlediska hmotnosti či průměru exoplanety. Obecně platí že čím menší planeta je, tím větší citlivost daných metod je zapotřebí k jejich detekci. Druhým faktorem je vzdálenost planety od mateřské hvězdy. Vzhledem k faktu, že v současnosti dvě nejpoužívanější metody (metoda radiálních rychlostí a tranzitní fotometrie) potřebují pro potvrzení detekce statistické zpracování více jednotlivých oběhů. Z těchto faktorů plyne, že lépe jsou pro nás v současné době detekovatelné hmotné exoplanety obíhající blíže své mateřské hvězdě. Nicméně, lze předpokládat, že s postupně se rozvíjející technikou se přesnost těchto pozorování bude neustále zvyšovat, a to také současně s počtem objevených Zemí podobných exoplanet. V konečném důsledku by tak bylo možné najít teoretickou Zemi 2.0, tedy planetu, jež se svými parametry bude co nejvíce podobat Zemi.

2.2.1. Detekce exoplanet

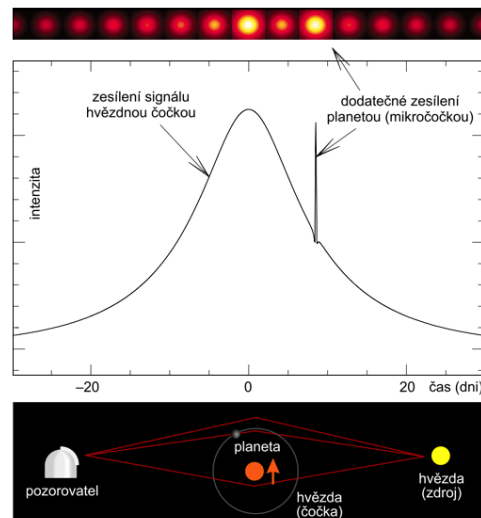
Detekce exoplanet je rozsáhlou problematikou a podrobnější výčet alespoň základních detekčních metod by byl nad rámec této práce. Proto jsou následně stručně shrnuty jen ty nejvýznamnější metody detekce a těmi jsou: metoda tranzitní fotometrie, která je uvedena samostatně v kapitole 2.2.1.1., metoda radiální rychlosti, přímé pozorování a gravitační mikroočkování. Přehled počtu exoplanet detekovaných jednotlivými metodami je uveden na **Obrázku 2**.



Obrázek 2: Přehled detekce exoplanet jednotlivými metodami. (Data převzata z: www.exoplanet.eu)

Metoda radiálních rychlostí byla první metodou, kterou byla detekována exoplaneta obíhající hvězdu hlavní posloupnosti [17]. Současně se také jedná o druhou nejúspěšnější metodu v počtu detekovaných exoplanet (**Obrázek 2**). Metoda je založena na principu měření amplitudy radiální rychlosti hvězdy, kterou lze stanovit na základě míry červeného posuvu spektrálních čar ve spektru hvězdy. Tato metoda využívá skutečnosti, že planeta i hvězdy obíhají kolem společného těžiště – baryocentra. Pokud takováto hvězda vykonává radiální pohyb v rovině pozorovatele, tak lze na základě časové změny posuvu spektrální čáry určit rychlost, kterou se hvězdy pohybuje. Z radiální rychlosti hvězdy lze následně stanovit především dolní limit hmotnosti planety a excentricitu její dráhy. Nelze však odhadnout poloměr planety.

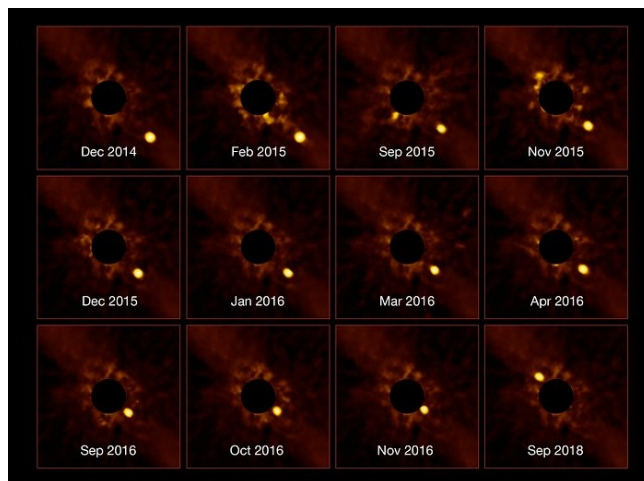
Gravitační mikročočkování je metoda využívající principu obecné relativity. Tato metoda využívá ohybu světla gravitačním polem. V případě, že před pozorovaným objektem (hvězda) projde gravitační pole (hmotný objekt, primární čočka) dojde k chvilkovému zjasnění pozorované hvězdy. Pro detekci exoplanety efektem mikročočky je tedy potřeba, aby před slabou sledovanou hvězdou procházel hmotný objekt (jiná hvězda), která způsobí na určitý čas zjasnění. Pokud kolem



Obrázek 3: Schématické znázornění gravitačního mikročočkování. Zdroj: aldebaran.cz

procházející hvězdy obíhá planeta, tak je možné na výsledné světelné křivce vidět mimo zesílení signálu samotnou hvězdou i dodatečné zesílení signálu planetou (**Obrázek 3**). Tato metoda je vhodná pro detekci exoplanet s malou hmotností. Nevýhodou této metody je fakt, že samotný proces průchodu primární čočky před zdrojem je statisticky nereprodukovatelný.

Přímé pozorování (*direct imaging*) je metoda založená na měření emise elektromagnetického záření samotné planety. Vzhledem k teplotě planety se jedná o záření v infračervené oblasti spektra. Pro úspěšnost této metody je důležité, aby bylo co nejvíce odstíněno vlastní záření mateřské hvězdy (**Obrázek 4**).



Obrázek 4: Schématické znázornění přímého zobrazení exoplanety Beta Pictoris b v čase. Zdroj: eso.org

Toho lze docílit například koronografem, který odstíní světlo z mateřské hvězdy či přímo interferometrem, který interferuje světlo z mateřské hvězdy. Přímé pozorování exoplanet zatím z technologických důvodů v počtu detekovaných exoplanet nevyrovná metodě tranzitu, nicméně jedná se o metodu s velikým potenciálem, která také bude součástí kosmické mise HabEx [20].

2.2.1.1. Tranzitní fotometrie a transmisní spektroskopie

Tranzitní fotometrie je v současné době nejspěšnější metodou detekce exoplanet. Do této doby jich bylo touto metodou celkově objeveno více než 3000 (**Obrázek 2**) a toto číslo neustále narůstá. Metoda tranzitu je založena na principu měření periodické změny intenzity záření mateřské hvězdy způsobené přechodem exoplanety před hvězdným diskem. Tento proces je schematicky znázorněn na **Obrázku 5, Panelu A**.

Pokud se oběžná rovina exoplanety nachází v rovině spojnice pozorovatel-hvězda, tak lze pomocí vysoce citlivých spektrometrů sledovat pokles svítivosti daného stelárního systému. V případě, že se exoplaneta momentálně nachází za hvězdou, je celková svítivost systému rovna samotné svítivosti hvězdy (sekundární zákryt). V případě, že se exoplaneta nachází kdekoliv mimo spojnici pozorovatel-hvězda, je celková svítivost systému dána jako součet svítivosti hvězdy a svítivosti exoplanety. Samotná svítivost exoplanety je dána jednak odraženým světlem mateřské hvězdy (UV-VIS oblast) a jednak samotnou termální emisí exoplanety v infračervené oblasti. Této fázi lze využít při studiu prostředí exoplanet pomocí jejich emisních spekter (např.: [21]–[23]). V případě, že však exoplaneta přechází před hvězdou v rovině pozorovatel-hvězda, dochází vlivem přechodu exoplanety k poklesu svítivosti hvězdy. Změna svítivosti systému při transitu exoplanety je dána vztahem:

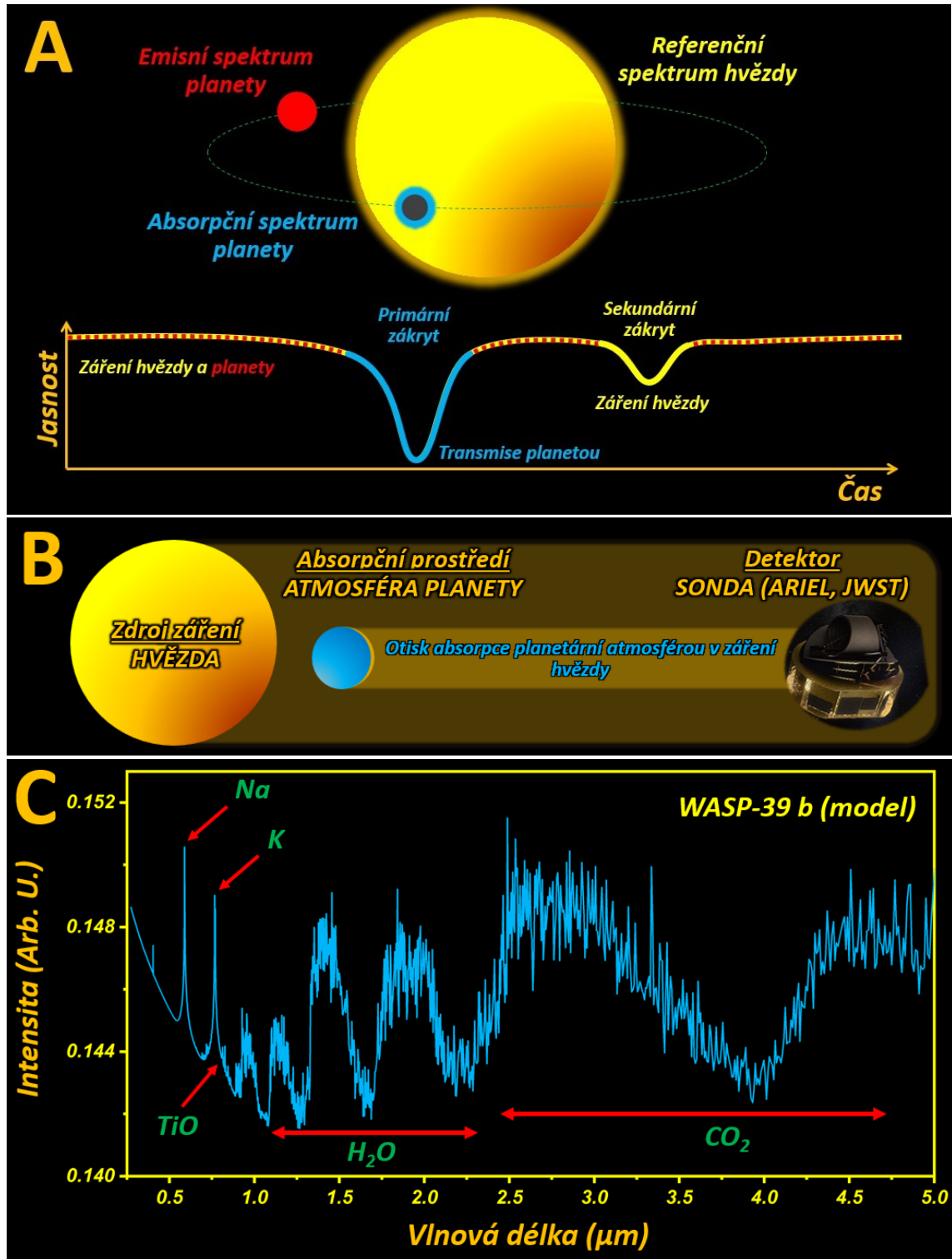
$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{R_p}{R_s}\right)^2 \quad (1)$$

kde ΔL odpovídá změně svítivosti hvězdy způsobené tranzitem exoplanety, L odpovídá svítivosti hvězdy, R_p je poloměr exoplanety a R_s je průměr hvězdy.

Pokud lze určit polohu hvězdy v Hertzsprung-Russellově diagramu (HR diagram), lze následně odvodit poloměr hvězdy a po naměření $\Delta L/L$ lze následně odvodit poloměr exoplanety. Ze znalosti oběžné doby a předpokládané hmotnosti hvězdy (HR diagram) je následně možné stanovit z Keplerova zákona vzdálenost exoplanety od hvězdy.

Tato metoda má dvě hlavní úskalí. Jednak pro pozorování tranzitní fotometrií je nutno provádět statisticky z velkého počtu opakujících se tranzitů. Z toho plyne, že ze statistického hlediska jsou v současné době prostudovávány exoplanety s kratší periodou oběhu než Země (řádově dny až týdny). Jedná se většinou o exoplanety, které se nacházejí v blízkosti červených trpaslíků, u kterých se předpokládá, že nejsou vhodné pro život (další kapitola). Druhým faktem je, že ne všechny hvězdy svítí stále stejnou intenzitou, a

tudíž pokles v jejich jasnosti může vést k falešně pozitivní detekci. Podobná falešně pozitivní detekce může nastat i



Obrázek 5: Panel A: Schématické znázornění metody tranzitu, Panel B: Schématické znázornění tranzitní fotometrie, Panel C: Modelové absorpční spektrum exoplanety WASP-39 b [24].

v případě přechodu dvou hvězd. Z tohoto důvodu je tedy potřeba provádět jednak více statistických měření a také kombinaci více detekčních metod.

K nejúspěšnějším zařízením využívající tranzitní fotometrii patří sonda Kepler [25]. Sonda byla vypuštěna pod záštitou NASA, a to 7. března 2009 s cílem hledat Zeměpodobné exoplanety pomocí tranzitní fotometrie. Na palubě nese *Schmidtův-Cassegrainův* dalekohled o průměru 1,5 m a fotometr složený z 42 CCD čipů. Hledání exoplanet probíhalo na základě pozorování fixního výseku oblohy v souhvězdí Labutě. Po devíti letech provozu došlo v systému řízení reakce ke kompletnímu vyčerpání paliva, a tak NASA 30.10.2018 oznámila ukončení této mise. Sonda Kepler za celou dobu svého provozu, tj od 2009 do října 2018, prozkoumala více než půl milionu hvězd a potvrdila 2622 exoplanet [26].

V případě, že daná tranzitující exoplaneta má atmosféru, tak elektromagnetické záření, vycházející ze zdroje (hvězda), prochází skrz absorpční prostředí (atmosféra), kde interaguje s molekulami atmosféry a následně míří k pozorovateli (detektor), přičemž takto prošlé záření nese informaci o chemickém složení absorpčního prostředí (atmosféra). Tento jev je schematicky vyobrazen na **Obrázku 5, Panelu B**. V případě, že intenzitu atmosférou prošlého záření vyjádříme jako funkci vlnové délky λ :

$$\frac{\Delta L}{L}(\lambda) \propto \left[\frac{R_p}{R_s}(\lambda) \right]^2 \quad (2)$$

tak poté je výstup transmisní spektrum exoplanetární atmosféry (**Obrázek 5, Panel C**). Tato technika je nazývána jako **transmisní spektroskopie** a v současné době se jedná o nejmocnější nástroj moderní vědy pro charakterizaci a studium exoplanetárních atmosfér a jejich prostředí obecně. Při viditelných vlnových délkách spektra jsou očekávány absorpce sodíku či draslíku, zatímco v blízké infračervené oblasti je tato technika primárně citlivá na H₂O, CH₄, CO či CO₂ (např.: [27], [28]). Tato pozorování slouží k odhalení dané atmosférické chemie či k odhalení přítomnosti mraků, zatímco pozorování absorpce vodíku L α a ionizovaných kovů v ultrafialové oblasti spektra slouží k pozorování nejvyšších atmosférických vrstev horkých jupiterů [29].

Jednou z možností, jak v blízké budoucnosti studovat chemické složení exoplanetárních atmosfér pomocí transmisní spektroskopie, je sonda ARIEL (*Atmospheric Remote-sensing Infrared Exoplanet Large-survey*, dále jen ARIEL). Jde o v současné době připravovaný teleskop, který bude zaměřen na průzkum již objevených exoplanet. ARIEL

by měl odstartovat v roce 2028 na palubě rakety *Ariane 6-2* a bude umístěn do Lagrangeova bodu L2. Hlavním vybavením je 1.1 x 0.7 m velký Cassegrainův teleskop, kterým bude pozorovat okolo tisíce exoplanet a zkoumat jejich složení. Signál bude zpracováván pomocí tří spektroskopů *NIRSpec* (9090 cm^{-1} - 5128 cm^{-1} , respektive $1.95\text{ }\mu\text{m}$ - $1.1\text{ }\mu\text{m}$, s rozlišující schopností $R=100$, tj. 568 cm^{-1} – 320 cm^{-1}). *AIRS* (kanál 0: 5128 cm^{-1} – 2564 cm^{-1} respektive $1.95\text{ }\mu\text{m}$ – $3.9\text{ }\mu\text{m}$, s rozlišující schopností $R=100$, 50 cm^{-1} - 25 cm^{-1} ; kanál 1: 2564 cm^{-1} – 1282 cm^{-1} respektive $3.9\text{ }\mu\text{m}$ – $7.8\text{ }\mu\text{m}$, s rozlišením $R=30$, tj. 83 cm^{-1} – 41 cm^{-1}) a FGS, což je zařízení, které bude operovat v rozsahu 0.50 – $0.55\text{ }\mu\text{m}$ a bude sloužit jako fotometr. ARIEL bude pozorovat již známé exoplanety a charakterizovat jejich atmosférické složení. Cílem mise je z velkého souboru dat získat statistické údaje o stavu exoplanetárních atmosfér ve vztahu k velikosti exoplanety, její mateřské hvězdě, době oběhu, vzdálenosti od mateřské hvězdy, vlivu sousedních exoplanet a podobně. Mise ARIEL bude tedy svého druhu první misí, jejímž hlavním cílem je zkoumat chemii exoplanet. Podrobný popis mise lze nalézt např. ve zprávě konsorcia ARIEL o stavu věci [30].

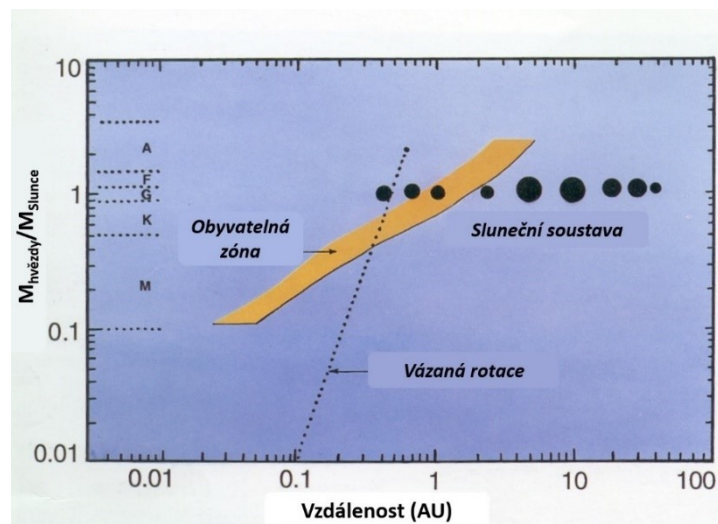
2.2.2. Obyvatelnost planet

Obyvatelnost planet je velmi komplexní problematikou, která závisí na řadě parametrů a jejíž detailní výklad je nad rámec této práce. V následující sekci uveden pouze stručný náhled do této problematiky a v závěru bude uveden seznam exoplanet, jež jsou v současné době považovány za potenciálně obyvatelné (*Tabulka 2*).

Při definování parametrů obyvatelnosti planet se z velké části se jedná o extrapolaci podmínek panujících na Zemi a charakteristik Slunce a sluneční soustavy, které se podle našich současných poznatků zdají být příznivé pro výskyt života. Centrálním prvkem této problematiky je pak obyvatelná zóna (z *angl.*: **Habitable Zone**, *HZ*). Ta je obecně definována jako oblast oběžných drah kolem hvězdy, ve kterém jsou Zemi podobné planety schopny na svém povrchu udržet vodu v kapalném skupenství a jsou tak schopné podporovat život, a to v takové formě, v jaké jej známe (např.[31]). Tento parametr je závislý na řadě proměnných, jako je například spektrální typ mateřské hvězdy a charakteristiky posuzované planety, jakými jsou například její odrazivost (albedo) či složení planetární atmosféry. Obecně tak lze říci, že s klesající teplotou hvězdy, která koreluje s posloupností spektrálních typů ve směru $A \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow K \rightarrow M$, se obyvatelná zóna přibližuje blíže ke hvězdě (**Obrázek 6**). Spektrální typy O, B nejsou již považovány za relevantní pro život díky silné stelární radiaci. Dále, čím větší má planeta albedo, která může být významná například v případě zamrzlého povrchu (doba ledová v případě Země), tím je efektivita absorpce slunečního záření nižší a tím blíže se opět bude obyvatelná zóna posunovat směrem ke hvězdě. Vliv planetární atmosféry je pak tvořen především obsahem skleníkových plynů, jež významně absorbují záření v infračervené oblasti (např.: H_2O , CH_4 , CO_2 , N_2O). Z toho plyne, že pozice obyvatelné zóny se od dané hvězdy bude vzdalovat s rostoucím obsahem skleníkových plynů v planetární atmosféře.

Dalšími faktory limitujícími obyvatelnost planet jsou jejich geologické a geochemické aspekty. Pro život tak jak ho známe je nezbytný terestrický typ planety, který se svými parametry, jako je především hmotnost, podobají Zemi. V případě planety s příliš nízkou hmotností je velmi pravděpodobné, že nebude dlouhodobě geologicky aktivní. Geologická aktivita planety souvisí s jevy, jako je například tvorba magnetického pole, které chrání planetární prostředí před slunečním větrem a kosmickým zářením či vulkanismem a deskovou tektonikou, které jsou podstatnou součástí recirkulace chemických látek, jako je tomu v případě Země.

V případě sluneční soustavy, byla dodnes navržena řada různých obyvatelných zón, pohybujících se v celkové rozsahu od 0.38-10 AU. Nicméně, nejpoužívanější model obyvatelné zóny ve sluneční soustavě vychází z práce Kastinga a kolektivu z roku 1993 [32]. Tento model předpokládá, že stejně jako pro Zemi jsou i pro ostatní planetární atmosféry klíčovými skleníkovými plyny CO_2 a H_2O . Konzervativní limity této obyvatelné zóny založené na výše uvedených podmínkách jsou 0.95-1.37 AU, při čemž orbitální vzdálenost Venuše je 0.72 AU, Země je 1.00 AU a Marsu je 1.52 AU. Spodní limit je odhadnut na základě uniklého skleníkového efektu (*z angl. runaway greenhouse effect*). Ten představuje stav, kdy je v atmosféře dostatečné množství skleníkových plynů, které zabraňují termální radiaci planety, která za normálních okolností ochlazuje planetu. Příným důsledkem je pak stav, kdy vodní pára dosáhne stratosféry, kde začne docházet k jejímu hydrodynamickému úniku do vesmíru, což vede k postupnému vysychání planety [33]. Předpokládá se, že k tomuto jevu pravděpodobně došlo např. na Venuši [34], [35]. Horní limit této obyvatelné zóny je dán teplotou kondenzace CO_2 . Při tomto jevu dochází ke kondenzaci atmosférického CO_2 do podoby ledovců, které na stejném principu jako vodní ledovce, zvyšují albedo planety. Tím se snižuje efektivita absorpce stelárního záření a daná planeta si tak není schopna udržet dostatečný skleníkový jev.

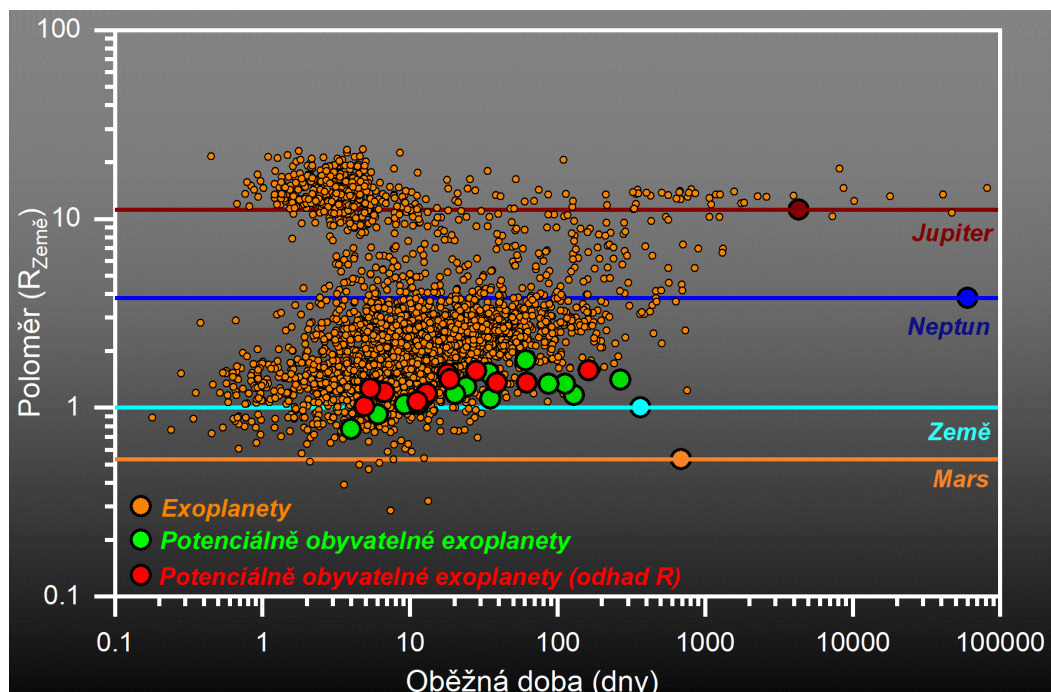


Obrázek 6: Model obyvatelné zóny ve sluneční soustavě podle studie Kastinga a kolektivu z roku 1993 [32]. Převzato a upraveno z výše citované publikace.

V současné době se obecně předpokládá, že Země a Mars, měly po svém vzniku ve svých raných stádiích stejné výchozí podmínky. Avšak důsledkem řady faktorů, jako je hmotnost planety a její vzdálenost od mateřské hvězdy, se vývoj každé z těchto planet

ubíral odlišným směrem. Příkladem planety s příliš nízkou hmotností je Mars (0,107 hmotnosti Země). Díky své nízké hmotnosti nebyl Mars schopen udržet geologickou aktivitu ve stejném časovém horizontu jako Země, ačkoli existuje mnoho důkazů, že byl dříve geologicky aktivní [36]. Kromě toho je malá hmotnost planety v přímé korelaci s nižší gravitací, což je důležitý faktor pro udržení atmosféry, která je v případě současného Marsu několikrát řidší a nižší než na Zemi. Vzhledem k absenci výrazného magnetického pole je atmosféra současného Marsu slunečním větrem postupně odfoukávána do vesmíru. Z výše uvedených důvodů je tedy současný Mars pravděpodobně „mrtvou“ planetou.

Na druhou stranu, pokud by byla hmotnost planet příliš vysoká, docházelo by vlivem jejich silnější gravitace k příliš malému tektonickému vrásnění. Tato skutečnost by se současným výskytem nadměrného množství volatilních látek, jako je především voda, vedla k absenci kontinentů, a tím pádem k celoplanetárnímu pokrytí super-oceánem. Absence kontinentů by následně vedla k nedostatku interakce atmosféry s pevninskou fází a vymizení efektů eroze a zvětrávání, které jsou důležitým aspektem v planetární chemii. Přesto však existuje řada studií, která předpokládají, že na těchto super-Zemích může existovat život (např.: [37]).



Obrázek 7: Distribuční diagram exoplanet na základě jejich poloměru a oběžné doby. Oranžová: veškeré exoplanety se známým poloměrem [19]. Zelená: potenciálně obyvatelné exoplanety se známým poloměrem podle **Tabulky 2**. Červená: potenciálně obyvatelné exoplanety z **Tabulky 2** s odhadnutým poloměrem. Pro porovnání jsou uvedeny distribuce Země, Marsu, Jupiteru a Neptunu.

Tabulka 2: Seznam potenciálně obyvatelných exoplanet. Jedná se s největší pravděpodobností o terestrické planety, které jsou schopny na svém povrchu udržet kapalnou vodu. V tabulce jsou prezentovány vlastnosti exoplanet, jako jsou jejich hmotnost, poloměr, perioda oběhu a vzdálenost od mateřské hvězdy, hvězdný tok, vzdálenost od sluneční soustavy, efektivní teplota a index podobnosti Zemi (Earth Similarity Index, ESI) a vlastnosti daných mateřských hvězd, jako jsou jejich efektivní teplota, stáří a spektrální typ. Charakteristiky planet, jako jsou hmotnost, poloměr, a světelný tok jsou uvedeny relativně k Zemi. RV symbolizuje metodu radiální rychlosti a T reprezentuje metodu tranzitu.

* Odhad provedený na základě hustoty Země (5.51 g/cm³)

Základní informace			Charakteristiky planety							Charakteristiky mateřské hvězdy			
Název	Rok	Metoda	Hmotnost	Poloměr	Hvězdný tok	Efektivní teplota	Perioda oběhu	Hlavní polosa	Vzdálenost	ESI[38]	Spektrální klasifikace	Stáří	Efektivní teplota
			[M _e]	[R _e]	[S _e]	[K]	[days]	[AU]	[ly]	[Gyr]			
Teegarden's star b	2019	RV	1.05[39]	1.02*	1.15[39]	267[38]	4.9[39]	0.025[39]	12[38]	0.93	M7.0 V[39]	>8[39]	2904[39]
Teegarden's star c	2019	RV	1.11[39]	1.04*	0.37[39]	202[38]	11.4[39]	0.044[39]	12[38]	0.69			
TRAPPIST - 1 d *	2016	T	0.41[40]	0.77[40]	1.14[40]	267[38]	4.0[40]	0.021[40]	41[38]	0.89	M8 V[41]	7.6[42]	2559[40]
TRAPPIST - 1 e *	2016	T	0.62[40]	0.92[40]	0.66[40]	233[38]	6.1[40]	0.028[40]	41[38]	0.87			
TRAPPIST - 1 f *	2016	T	0.68[40]	1.04[40]	0.38[40]	203[38]	9.2[40]	0.037[40]	41[38]	0.70			
TRAPPIST - 1 g *	2016	T	1.34[40]	1.13[40]	0.25[40]	184[38]	12.4[40]	0.045[40]	41[38]	0.59			
GJ 1061 c	2019	RV	1.75[38]	1.21*	1.35[38]	275[38]	6.7[38]	0.035[38]	12[38]	0.88	M5.5 V[43]	7.0[43]	2953[43]
GJ 1061 d	2019	RV	1.68[38]	1.19*	0.57[38]	221[38]	13[38]	0.052[38]	12[38]	0.80			
GJ 667 C c	2011	RV	3.81[44]	1.56*	1.33[38]	274[38]	28.1[44]	0.125[44]	22[38]	0.78	M1.5 V[44]	>2[44]	3350[44]
GJ 667 C e	2013	RV	2.54[44]	1.36*	0.46[44]	210[38]	62.2[44]	0.213[44]	22[38]	0.71			
GJ 667 C f	2013	RV	2.54[44]	1.36*	0.85[44]	245[38]	39.0[44]	0.156[44]	22[38]	0.87			
Kepler 186 f *	2014	T	—	1.17[45]	0.30[45]	182[38]	129.9[45]	0.432[45]	561[38]	0.58	M1 V[45]	4.0[45]	3755[45]

Wolf 1061 c	2015	RV	3.41[46]	1.51*	1.30[46]	275[38]	17.9[46]	0.089[46]	14[38]	0.79	M3.5 V[46]	-	3342[46]
Tau Ceti e	2017	RV	3.93[47]	1.58*	1.61[38]	285[38]	162.9[47]	0.538[47]	12[38]	0.74	G8 V[48]	5.8[49]	5375[50]
Proxima Cent b	2016	RV	1.27[51]	1.08*	0.65[51]	227[38]	11.2[51]	0.049[51]	4.2[38]	0.87	M5.5 V[51]	4.8[52]	3050[51]
Kepler - 62 f *	2013	T	—	1.41[53]	0.46[54]	205[38]	267.3[53]	0.718[53]	1200[38]	0.69	K2 V[53]	2.3[55]	4967[55]
Kepler - 442 b *	2015	T	—	1.34[45]	0.66[45]	235[38]	112.3[45]	0.409[45]	1115[38]	0.85	K? V [56]	2.9[45]	4402[45]
Kepler - 1229 b *	2016	T	—	1.34[57]	1.20[58]	213[38]	86.8[57]	0.300[57]	769[38]	0.73	M? V[59]	3.7[55]	3784[55]
K2 - 72 e *	2016	T	—	1.29[60]	1.11[60]	261[38]	24.2[60]	0.106[60]	217[38]	0.90	M? V[61]	-	3360[60]
GJ 273 b	2017	RV	2.89[46]	1.42*	1.06[46]	266[38]	18.6[46]	0.091[46]	12[38]	0.84	M3.5[46]	-	3382[46]
GJ 3323 b	2017	RV	2.02[46]	1.26*	2.58[46]	265[38]	5.4[46]	0.033[46]	17[38]	0.90	M4[46]	-	3159[46]
Kepler 1410 b *	2016	T	—	1.78[55]	1.06[57]	274[38]	60.8[57]	0.254[57]	1196[38]	0.78	K7[62]	4.1[55]	4092[55]
Kepler 1512 b *	2016	T	—	1.18[55]	1.60[57]	322[57]	20.3[55]	0.131[55]	528[63]	—	K5[63]	1.8[55]	4372[55]
Kepler 560 b *	2016	T	—	1.47[57]	1.18[57]	298[57]	18.4[57]	0.089[57]	286[57]	—	M3[64]	4.1[45]	3556[45]
Kepler 296 e *	2014	T	—	1.53[65]	1.41[65]	337[66]	34.1[65]	0.169[65]	737[38]	0.80	M2 V[67]	4.2[65]	3572[65]
Kepler 438 b *	2015	T	—	1.12[45]	1.40[45]	—	35.2[45]	0.166[45]	472[68]	—	M1[68]	4.4[45]	3748[45]
Kepler 160 d	2020	T	—	1.19[69]	—	—	378[69]	1.089[69]	3055[69]	—	G2V[69]	—	5857[69]
Venuše	—	—	0.815[70]	0.95[70]	1.91[70]	226[70]	224.7[70]	0.72[70]	—	0.44			
Země	—	—	1	1	1	255[38]	365.3	1	—	1.00	G2 V[71]	4.54[71]	5772[71]
Mars	—	—	0.107[72]	0.532[72]	0.431[72]	209[72]	687.0[72]	1.52[72]	—	0.70			

V rámci předkládané diplomové práce byl vytvořen přehled 26 potenciálně obyvatelných Zemi podobných planet (*Tabulka 2*). V tabulce jsou prezentovány charakteristiky exoplanet - hmotnost, poloměr, perioda oběhu a vzdálenost od mateřské hvězdy, hvězdný tok, vzdálenost od sluneční soustavy, efektivní teplota a index podobnosti Zemi [38] (z angl.: *Earth Similarity Index, ESI*). Současně jsou také uvedeny vlastnosti daných mateřských hvězd - efektivní teplota, stáří a spektrální typ. Jmenované exoplanety jsou mezi sebou porovnávány v diagramu (*Obrázek 7*) na základě planetárního poloměru a oběžné doby se všemi detekovanými exoplanetami, u nichž je znám planetární poloměr [73] společně se Zemí, Marsem, Jupiterem a Neptunem. Z uvedeného diagramu mj. plyne, že hodnota planetárního poloměru většiny detekovaných exoplanet leží mezi hodnotou Země a Neptunu. Pro tato tělesa neexistuje ve sluneční soustavě žádný ekvivalent a byl pro ně zaveden pojem Mini-Neptuny či Super-Země. Z uvedeného diagramu také plyne, že tyto potenciálně obyvatelné planety se svou distribucí poloměrů blíží velikosti Země, což může reflektovat stále se zlepšující detekční limit tranzitní fotometrie. Na druhou stranu je také jasně patrné, že žádná z těchto exoplanet svou oběžnou dobou a s ní korelující vzdáleností od mateřské hvězdy nepřesahuje hodnoty charakterizující Zemi. Tento jev je způsoben skutečností, že většina těchto planet byla objevena kolem hvězd spektrálního typu M (červení trpaslíci). Důvodem je již dříve zmíněný limitující faktor z hlediska nutnosti detekovat danou exoplanetu na základě statisticky významného počtu tranzitů, popř. při detekci při jednom tranzitu nutnost potvrdit detekci pomocí jiné nepřímé metody. Tento faktor v současnosti značně ovlivňuje možnost detekovat tranzitní fotometrií exoplanety pohybujících se od své hvězdy na vzdálenější či alespoň stejných orbitách jako má Země. Nicméně lze předpokládat, že v budoucnu se bude detekovatelnost exoplanet zlepšovat a pro nutné potvrzení, že se opravdu jedná o exoplanetu bude stačit dalo menší počet tranzitů.

Dále je také nutné podotknout, že hvězdy typu M pravděpodobně nepředstavují vhodné prostředí pro život. Důvodem je jejich obecně známá nestabilita a časté erupce, které mohou danou exoplanetu, která v případě M hvězdy obíhá příliš blízko, zasáhnout. Dalším argumentem pro nevhodnost těchto hvězd je fakt uvedený na *Obrázku 6*. Z něj plyne, že veškeré exoplanety obíhající tyto hvězdy v příslušné obyvatelné zóně, vykazují stav vázané rotace [74]. Tedy daná exoplaneta je, stejně jako v případě Merkuru, k mateřské hvězdě po celou dobu přivrácena pouze jednou stranou. To vede k neustálému zahřívání planety z přivrácené strany, zatímco druhá strana je trvale odvrácena. Při

nižších atmosférických pak tepelná konvekce není dostatečná pro rovnoměrnou distribuci tepla na povrchu planety. Naopak jako vhodné mateřské hvězdy se jeví hvězdy typu G (Slunce) a K. Ty žijí kratší dobu v porovnání s hvězdami typu M, avšak jsou výrazně stabilnější a jejich obyvatelná zóna je vzdálenější, čímž nevykazuje vázanou rotaci případných exoplanet. Dá se také předpokládat, že frakce planet detekovaných kolem těchto hvězd se bude s postupem času zvyšovat.

Při hledání života ve vesmíru je jedním z určujících aspektů obyvatelnosti také galaktická obyvatelná zóna, tj. umístění hvězdného systému v rámci vlastní galaxie. Tento koncept bere v úvahu různé faktory, jako je metalicita mateřské hvězdy a míra velkých katastrof v okolí soustavy, jako jsou výbuchy nov a supernov a používá se k výpočtu oblastí galaxie, které budou s větší pravděpodobností obsahovat obyvatelné planety [75]. Metalicita hvězd je parametr popisující přítomnost prvků těžších než H a He, které jsou nezbytné pro tvorbu hvězd příslušné spektrální třídy, vytváření Země podobných planet, organických molekul, biomolekul a samotného života. Obecně je známo, že metalicita klesá od středu k okraji galaxie. Jinými slovy, čím blíže ke středu galaxie bude hvězdný systém, tím bude statisticky pravděpodobnější tvorba výše uvedených systémů. Na druhé straně pravděpodobnost explozí supernovy, které mohou sterilizovat již vytvořený život na dané planetě, stoupá směrem do středu galaxie. Z tohoto důvodu by ideální hvězdný systém neměl být umístěn ani příliš blízko středu galaxie, kde hrozí sterilizace planety explozí supernovy a ani příliš daleko od centra, kde je sice bezpečnější prostředí, nicméně s nízkou metalicitou, a proto méně pravděpodobně pro vznik života. V případě Mléčné dráhy je její galaktická obytná zóna obecně považována za prstenec s vnějším poloměrem asi 10 kiloparseků a vnitřním poloměrem blízkým galaktického středu [76].

Na závěr je však také nutné uvést fakt, že veškeré aspekty obyvatelné zóny hvězd a obyvatelnosti exoplanet jsou v čase proměnné. Z toho plyne, že planeta podporující výskyt komplexního života, jako je tomu v případě současné Země, je jen pouze malou fází její evoluce. Z tohoto důvodu je nutné brát v úvahu, že pozorovaná exoplaneta sice v daném okamžiku nemusí být obyvatelná, a přesto mohla být obyvatelná v minulosti (Mars), či je teprve v raném stádiu a podmínky pro vznik a vývoj života teprve nastanou. Budoucí průzkum statistické distribuce exoplanet přinese možnost studovat Země podobné exoplanety v různých evolučních stádiích, kterými Země mohla v minulosti projít, jak je schematicky vyobrazeno na **Obrázku 8**.



Obrázek 8: Stručné schematické znázornění evoluce Země a života na ní

2.4. Evoluce raného Marsu a Země

Nepočítáme-li diskutabilní důkazy fosilních mikrobů v marťanském meteoritu ALH84001 [77], tak je Země v současné době jediné místo ve vesmíru, kde se podle našich poznatků vyskytuje život.

Určujícími geologickým obdobím pro evoluci Země a zároveň epocha relevantní pro vznik života je Hadaean (Hadaikum) a raný Archean (Archaikum). Hadaikum je nejstarším geologickým obdobím (eonem) Země a rozmezí jeho trvání bylo Mezinárodní stratigrafickou komisí určeno na 4.568 ± 0.001 až 4.000 Gya [78]. Hodnota určující horní hranici tohoto období je dána stářím sluneční soustavy [9], při čemž zformování Země bylo podle Zhanga a kolektivu z roku 2002 [79] dokončeno přibližně před 4.45 miliardami let. Pro zformování Země bylo typické chladnutí vrchní vrstvy magmatického oceánu, což vedlo k tvorbě pevninských ker a následně až k tvorbě prvotní zemské kůry. Nicméně vlivem značné nestability formované pevninské kůry, neustálým přetavováním povrchu podporovaný také četnými impakty, se do dnešní doby dochovalo pouze minimum nepřímých důkazů o tehdejších panujících podmínkách. Za nejstarší dochovaný materiál z období Hadaika jsou v současnosti považovány vysoce refrakterní krystaly zirkonu nalezené v metamorfovaném pískovcovém konglomerátu v Jack Hills v západní Austrálii, jejichž stáří bylo určeno na 4.404 ± 0.008 miliardy let [80]. Nicméně podle této studie jsou takto staré zirkony spíše výjimkou a většina z nich je datována na stáří 4.35 Gya. Tyto krystaly zirkonu představují teplotně vysoce odolný materiál, který přetrvává i přetavení hornin v zemském plášti a jsou vhodnými „markery“ pro studium podmínek jež se na rané Zemi vyskytovaly v období jejich vzniku. Například analýza zastoupení jejich izotopu ^{18}O poskytuje silný důkaz o přítomnosti kapalné vody již v tomto období [81].

Za jedny z nejstarších dochovaných hornin jsou považovány fosilie z Acasta Gneis (4.00-4.03 Gya), nacházejících se asi 300 km od města Yellowknife v Severozápadních teritoriích v Kanadě (např. [82]). Spodní hranice Hadaika (4.000 Gya) je určena počátkem dalšího eonu, Archeanu (Archaika). Poznamenejme, že v lednu 2020 byl publikován článek o nejstarším doposud nalezeném materiálu na Zemi. Jedná se o částice nacházející se v Meteoritu Murchinson (CM), jejichž stáří bylo určeno na 7 miliard let [83], [84]. To pravděpodobně odpovídá původnímu, procesy akrece nezměněnému primordiálnímu materiálu mateřské mlhoviny.

V období Hadaika došlo k řadě významných momentů určujících budoucnost naší planety a její podobu. Jednalo se například o vznik Měsíce, patrně následkem kolize s objektem velikosti Marsu cca 4.5 – 4.46 mld. let před současností [85],[86].

V tomto období také docházelo k formování primární atmosféry, jejíž stáří je odhadováno v rozmezí 4.43-4.15 miliard let a ve stejném období je také předpokládán i vznik zemské hydrosféry [87]. Podle studie Cavioise a kolektivu z roku 2005 [81], který prozkoumal zirkony z Jack Hills, je výskyt nejstarších hydrosféry datován na 4.35 Gya.

Období Hadaika a raného Archaika je také spojováno s četnými impakty těles meziplanetární hmoty pohybující se na trajektoriích křížících zemskou dráhu. Jednalo se o zbytkový materiál po akreci, bludné objekty a dále objekty vymrštěné na kolizní dráhu vlivem změn trajektorií planet sluneční soustavy. Toto období představovalo již dříve popsanou éru raného velkého bombardování (EHB) a vykazovalo v čase exponenciálně klesající tendenci. Jedním z hlavních důsledků EHB bylo obohacení vznikající zemské kůry o siderofilní prvky, které v předchozím procesu diferenciaci rozdělily podle hustoty rostoucí směrem ke středu planety. Nicméně, jak bude podrobněji popsáno v *kapitole 2.4.1.*, má se za to, že v období zhruba před 4.1-3.8 miliardami let došlo ke zvýšení četnosti impaktů na povrch vnitřních planet sluneční soustavy. Toto období je označováno jako pozdní velké bombardování (LHB) a mohlo mít značný vliv na vývoj chemického prostředí raných planet.

Na horní polovině **Obrázku 9** je schematicky znázorněna časová osa vývoje života na Zemi. Na spodní straně tohoto obrázku je poté vyobrazeno období relevantní pro prebiotickou syntézu a chemickou evoluci života v období Hadaika a raného Archaika. Konec tohoto období je zde vyobrazen jako období prvního přímého důkazu života [88] a [89].

Předpokládá se, že syntéza prebioticky relevantních molekul v prostředí rané Země mohla být ovlivněna hned několika faktory spjatými s impakty těles meziplanetární hmoty. Naše práce i výzkumy dalších vědců a badatelských skupin v tomto oboru jednoznačně ukázaly, že prebiotická syntéza je v souvislosti s impakty významně ovlivněna:

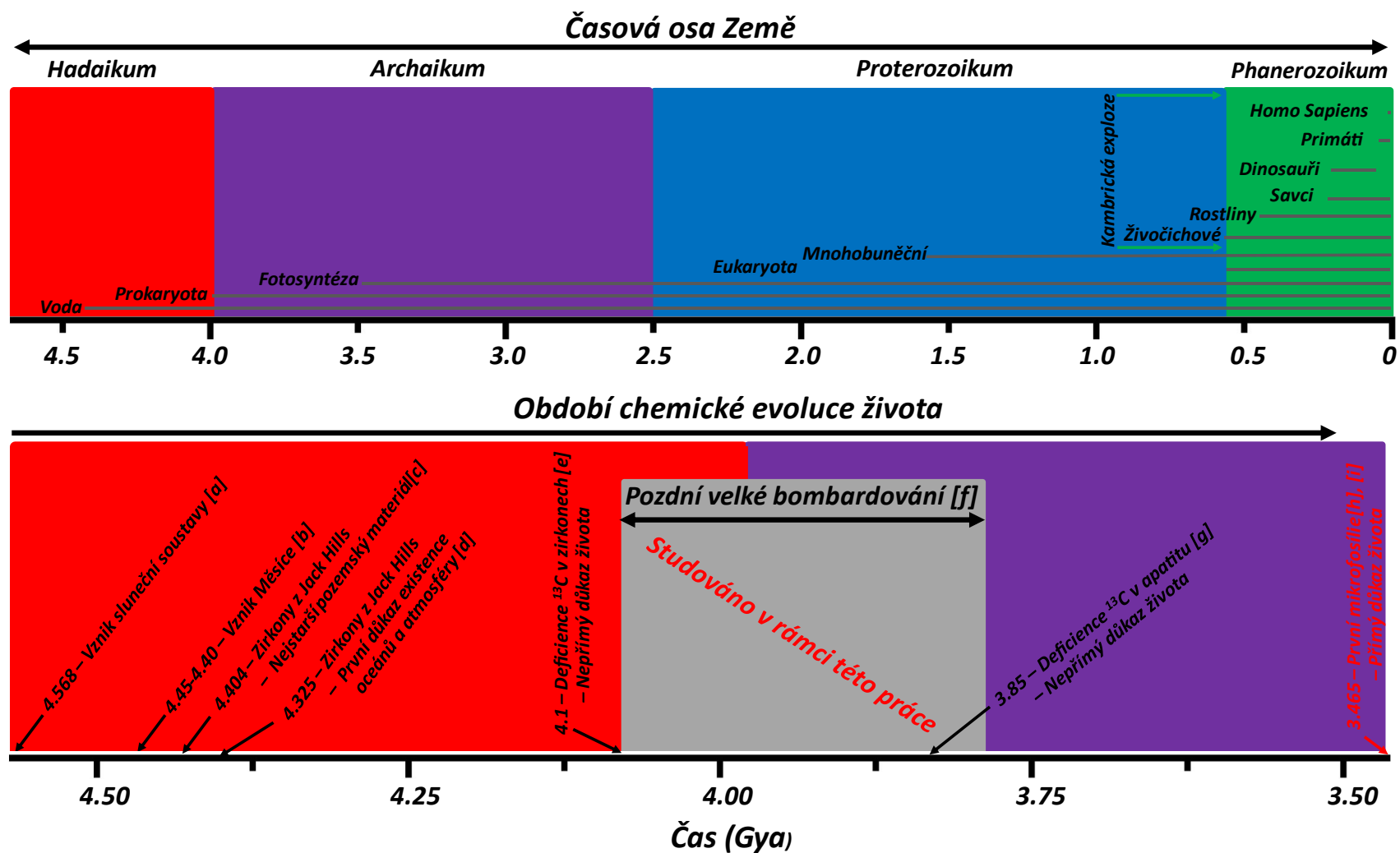
- a) syntézou *de novo* přímým působením plazmatu a dalších procesů během impaktu [90]
- b) syntézou *de novo* v horkých impaktních strukturách [91]
- c) transportem refraktorního organického materiálu z vesmíru [92]

Značná část těchto výsledků je detailně popsána také v této práci v souvislosti s chemií raného Marsu.

Z důvodu neustále probíhajících geologických a geochemických procesů planety Země, jako jsou například desková tektonika, erozní a zvětrávací procesy, však došlo v průběhu její evoluce ke kompletní přeměně impaktních hadeánských struktur. Z toho plyne, že jakékoli chemické markery impaktem iniciované prebiotické syntézy byly v průběhu evoluce planety Země nenávratně ztraceny. Za nejstarší pozemskou impaktní strukturu je považován 70 km široký kráter Yarrabubba, nacházející se v západní Austrálii, jehož stáří je odhadováno na 2.229 miliardy let [93], což odpovídá období, kdy se na Zemi již dávno vyskytoval fotosyntetizující život [94].

Nedostatek nepřímých informací o možném vzniku života na rané zemi, způsobený značnou absencí hadeánských impaktních struktur, může být nahrazen budoucím výzkumem Zemi podobných exoplanet. Jejich pozorování nám může poskytnout statisticky významný soubor dat týkajících se planetárních prostředí, která mohou být vzájemně podobná, ale i naprosto odlišná od současné či rané Země. Nicméně, je také nutné brát v úvahu, že jejich výzkum je v současné době založen pouze na jejich dálkové detekci a že v následujícím století se nejspíše žádná sonda nedostane ani k nejbližší známé exoplanetě, Proximě Centauri b.

Z výše uvedených důvodů vyplývá, že vhodným kandidátem pro *in-situ* studium planetárního prostředí jiného nežli Země, je v nejbližší budoucnosti právě Mars. Ten se sice v mnoha ohledech od Země značně odlišuje (**Tabulka 3**), nicméně existují předpoklady, že si v raných stádiích evoluce si byly obě planety z hlediska celkového rázu prostředí velmi podobné (např. [95]), či že - konzervativněji řečeno - aspoň poznání raného prostředí Marsu, kde existuje patrně více přímých geologických důkazů, může vést k extrapolaci parametrů pro ranou Zemi. Příkladem odlišností mohou být především výrazně nižší hmotnost Marsu, menší hustota a větší vzdálenost od Slunce. Obecně se předpokládá, že značný rozdíl ve velikosti obou planet měl v minulosti výrazný vliv na následující diametrálně odlišnou evoluci Marsu a Země.



Obrázek 9: Schematické znázornění časové osy Země s vyobrazením přibližného vzniku jednotlivých životních forem a období relevantního pro vznik života (a je [9], b je , c je [80], d je [81], e je [96], f je [13]–[16], g je [97], h je [88] a i je [89]).

Další významné charakteristiky obou planet jsou uvedeny v *Tabulce 3*.

Tabulka 3: Porovnání vybraných parametrů Marsu a Země [72].

	Mars	Země	Mars/Země
Hlavní poloosa [10^6 km]	227.92	149.6	1.524
Oběžná doba [dny]	686.9	365.3	1.881
Délka dne [hod]	24.6597	24.0000	1.027
Hmotnost [10^{24} kg]	0.64171	5.9724	0.107
Rovňikový průměr [km]	6792.4	12756.2	0.532
Střední hustota [kg/m^3]	3933	5514	0.713
Povrchová gravitace [m^2/s]	3.71	9.8	0.379
Efektivní teplota [K]	209.8	254.0	0.826
Povrchová teplota [K]	210 (140-300)	288 (184-331)	-
Povrchový tlak [mbar]	6.35	1013.0	0.006
Složení atmosféry	95 % CO_2 , 3 % N_2 , 2 % Ar	78 % N_2 , 21 % O_2 , 1 % Ar	-

Mars se za dobu své existence, podobně jako Země, značně vyvíjel a měnil. Z počátku planeta s hustou atmosférou a snad i bohatou hydrosférou. Postupem času, na rozdíl od Země, se však Mars proměnil v pustý a po většinu času zamrzlý svět s řídkou atmosférou, bez dominující tekuté vody na povrchu a současně bez výraznějších známek geologické a vulkanické aktivity. Je však třeba podotknout, že letos byla zveřejněna nová studie, ukazující, že říční koryta pozorovaná na Marsu se mohla formovat také pod ledovým příkrovem [98]. Těžko však odhadnout, zda podobné podmínky nepanovaly také na Zemi. Představa, že raná Země byla po několik stovek milionů let uniformním horkým peklem zahaleným oranžovými oblaky organických látek či sopečnou pustinou s CO_2 atmosférou je značně naivní. Podmínky na rané Zemi se zřejmě střídaly tak, jak se dynamicky měnilo prostředí vlivem impaktů v kombinaci s vývojem sluneční aktivity atd. Prostředí rané Země a snad i Marsu bylo možná značně rozkolísané a na Marsu o tom mohou být nalezen důkazy. Konec konců, klima na Zemi se za posledních několik set milionů let také značně proměnilo a v poslední době Země zažívá střídání dob ledových v časech, které jsou z geologického hlediska značně krátké. Stovky tisíc let či desítky milionů let mohou

v podstatě být pod rozlišovací schopností jakýchkoliv snah o pochopení detailní posloupnosti podmínek na rané Zemi mezi přítomností kapalné vody před 4.35 miliardy let a koncem Hadaika 4 mld let před současností. Jak bylo zmíněno výše, přelom by v tomto ohledu mohlo znamenat pozorování exoplanet a detailní stratigrafické studium geologického záznamu v horninách Marsu.

Jak již bylo zmíněno v **kapitole 2.2.2.**, menší hmotnost Marsu má za následek nižší gravitaci (**Tabulka 3**), která na povrchu Marsu působí. Předpokládá se, že takto nízká gravitace nebyla schopna udržet silnou vrstvu atmosféry, jež se pravděpodobně dříve na Marsu nacházela [99], [100]. Mimo nízké gravitace ke ztrátě atmosféry také značně přispěla absence výrazného magnetického pole [101]. To v případě Země chrání prostředí planety, a to včetně atmosféry, před interakcí se slunečním větrem. V případě Marsu je však atmosféra slunečním větrem postupem času odfoukávána. Se ztrátou atmosféry souvisí a ztráta povrchové vody. Se snižujícím se tlakem atmosféry klesá také teplota varu vody. Ta se poté snáze vypařuje a vlivem hydrodynamického úniku se ztrácí do vesmíru. Na druhou stranu je tento proces úniku velmi pomalý a lze předpokládat, že se část povrchové vody dostala různými geologickými procesy pod povrch planety. Christensen (2006) [102] ve své studii zmiňuje, že by rozsáhlé oblasti kolem pólů mohly být tvořeny permafrostem.

Geologická historie Marsu je, podobně jako v případě Země, rozčleněna do čtyř stratigrafických jednotek – Pre-Noachián, Nochián, Hesperian a Amazonian (první dvě zmíněné stratigrafické jednotky mohou být v případě některých literárních zdrojů uváděny i jednotně jako Noachián)

Pre-Noachián představuje období mezi zformováním planety zhruba před 4.5 miliardami let a zformováním impaktní pánve *Hellas* (**Obrázek 10, Panel A**), mezi 4.1-3.8 miliardami let [36]. Většina geologických záznamů z tohoto období však byla odstraněna následnou erozí a vysokou mírou impaktů.

Noachián představuje období od 4.1 Gya do 3.7 Gya. Předpokládá se, že v tomto období byla zformována většina hornin, které se dochovaly do dnešní doby a reprezentují tak nejstarší marťanský povrch [103]. Jak v Pre-noachiánu tak v Noachiánu docházelo k výrazné impaktní aktivitě, která iniciovala značnou vulkanickou činnost, jež výrazně přispěla k vytvoření husté atmosféry. Hustá atmosféra následně utvářela skleníkový efekt, který umožnil existenci kapalné vody na povrchu planety a následný vznik vodních toků,

jezer či hypotetického *Oceanus Borealis* (**Obrázek 10, Panel A**). V tomto období také došlo ke zdvihu oblasti Tharsis [104] (**Obrázek 10, Panel A**), která se později stala významnou sopečnou lokalitou. Toto období také koreluje se současně probíhajícím LHB a může tak být klíčové pro případnou impaktem iniciovanou prebiotickou syntézu.

Hesperian představuje období od 3.7 do 3.0 Gya. V jeho raném období doznívala vlna signifikantní impaktní aktivity. Toto období je dále charakterizováno rozsáhlou vulkanickou aktivitou, kdy se do oblastí rozlévaly především bazické lávy. Dále byly pro toto období typické výrazné záplavy, které zapříčinily vznik obrovských povrchových kanálů. Vyhasnutí vulkanické aktivity následně vedlo k celkovému ochlazení planety a postupnému řidnutí atmosféry. Během Hesperianu se tak Mars následně změnil z vlhkého a teplého Noachiánského světa na suchou, chladnou a prachem pokrytou planetu [103].

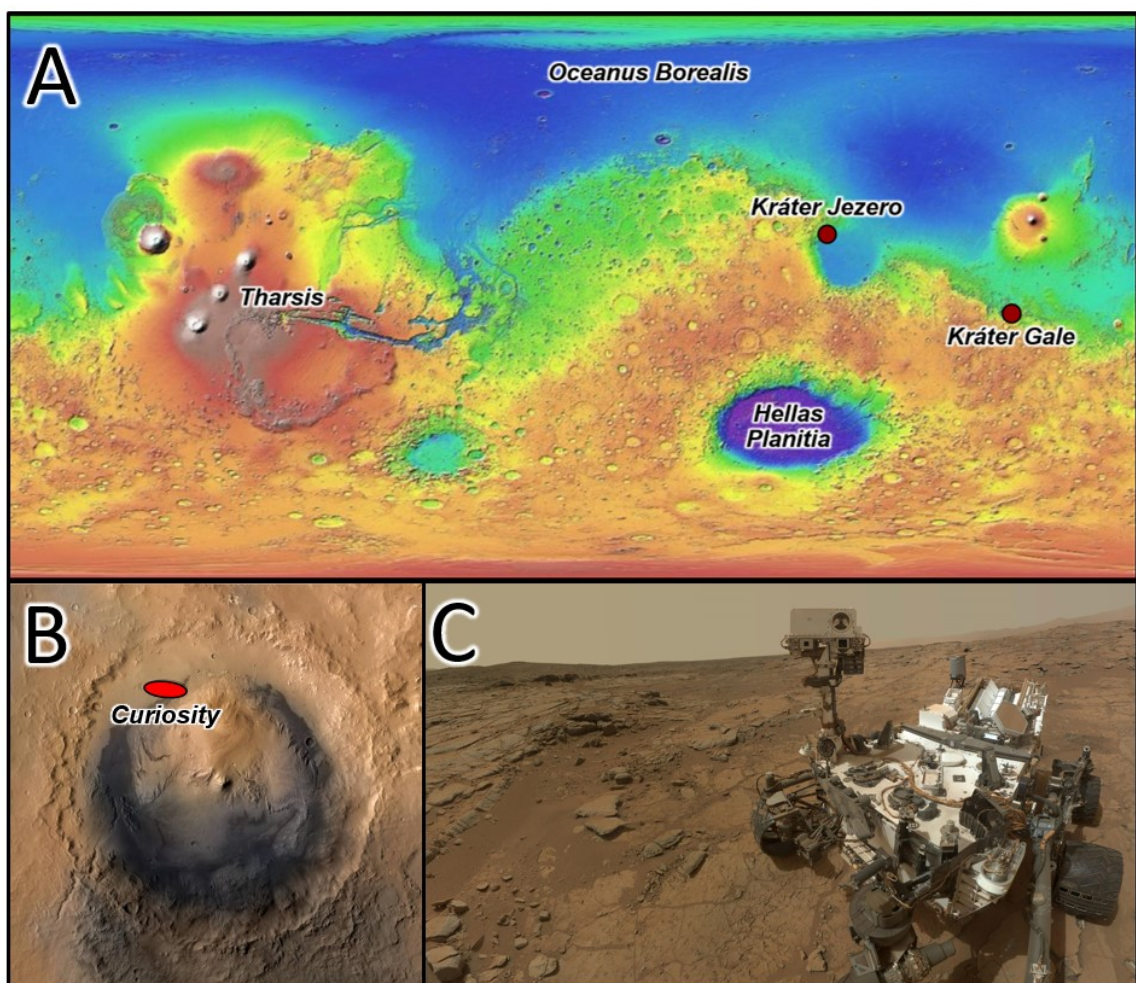
Amazonian je posledním a zároveň nejdelším marťanským stratigrafickým obdobím. Představuje období od 3.0 Gya do současnosti. V tomto období v podstatě ustala impaktní i vulkanická aktivita. Dále jsou pro je pro toto období charakteristické chladné a hyperaridní (pouštní) podmínky podobné těm, které lze na Marsu pozorovat dnes [105]. Nicméně, podle některých studií lze předpokládat, že se ještě v období před 4 miliony let na Marsu vyskytovala vulkanická činnost [106].

Zda na Marsu vznikl život a či se dokonce vyvinul do komplexních forem, je v současné době stále nezodpovězenou otázkou, kterou lze prokázat jen na základě budoucího výzkumu marťanského prostředí. Nicméně, z logického hlediska věci plyne, že pokud opravdu na Marsu, kdy život vzniknul a přežívá na jeho povrchu či pod povrchem do dnes, bude se s největší pravděpodobností jednat pouze o primitivní formy života podobné pozemským mikrobům.

Nicméně, lze předpokládat, že by budoucí výzkum Marsu mohl přinést přímé důkazy spojitosti mezi procesy spjatými s impakty těles meziplanetární hmoty do prostředí raných planet a vznikem života, které na Zemi z hlediska absence hadeánských struktur studovat nelze.

Při pohledu na topografickou mapu Marsu (**Obrázek 10, Panel A**) je na jeho povrchu jasně patrný značný výskyt impaktních kráterů. Tato skutečnost je způsobena, stejně tak jako v případě Měsíce, absencí deskové tektoniky tělesa. Jedním z možných důsledků vzájemného pohybu litosférických desek na Zemi je subdukce. Při tomto jevu dochází

k zanořování jedné desky pod druhou, při čemž hmota zanořované desky je tavena a stává se následně součástí pláště. Naopak na druhé straně této desky dochází k tvorbě nové zemské kůry. Při tomto procesu tak dochází k „recyklaci“ hmoty zemské kůry, což v minulosti zapříčinilo vymizení všech hadeánských impaktních struktur a v nich pravděpodobně deponovaných markerech prebiotické chemie. V případě Marsu je sice diskutováno, že v jeho raném období mohla planeta disponovat deskovou tektonikou (např. [107], [108]), nicméně jak se zdá, její vliv na recyklaci marťanského povrchu nebyl až tak významný (**Obrázek 10, Panel A**).



Obrázek 10: Panel A: Topografie Marsu (převzato a upraveno z: astrogeology.usgs.gov) **Panel B:** Kráter Gale se zvýrazněnou oblastí pohybu sondy Curiosity (převzato a upraveno z: nasa.gov). **Panel C:** autoportrét sondy Curiosity v Galeově kráteru (převzato a upraveno z: jpl.nasa.gov)

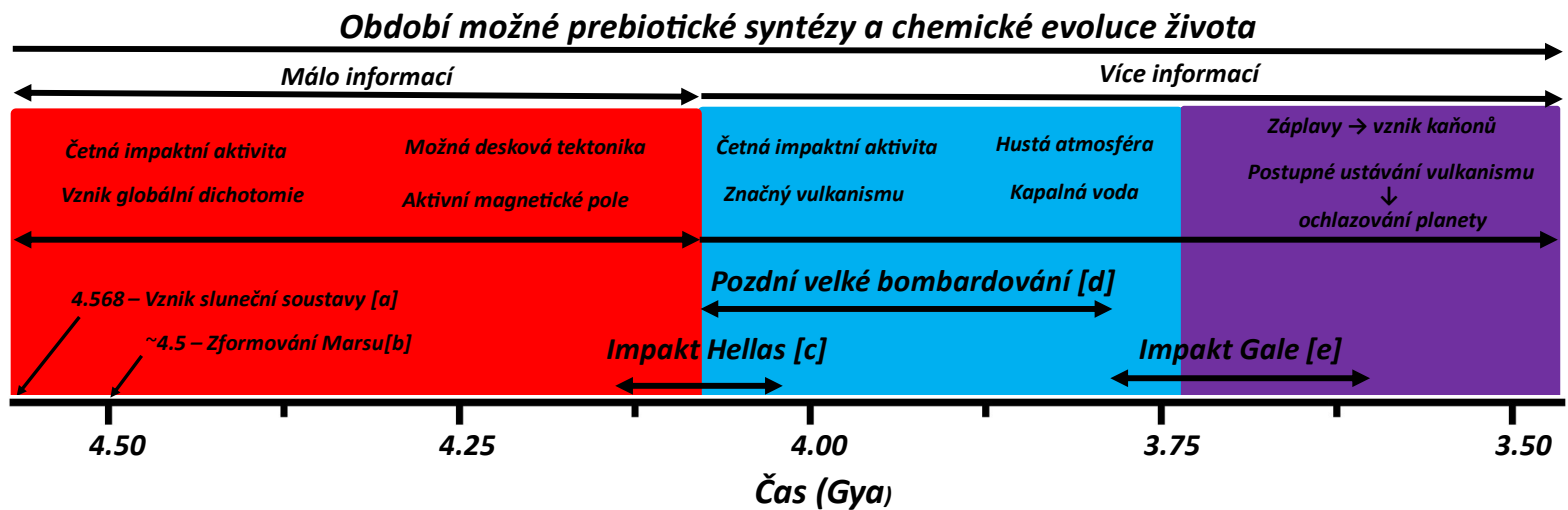
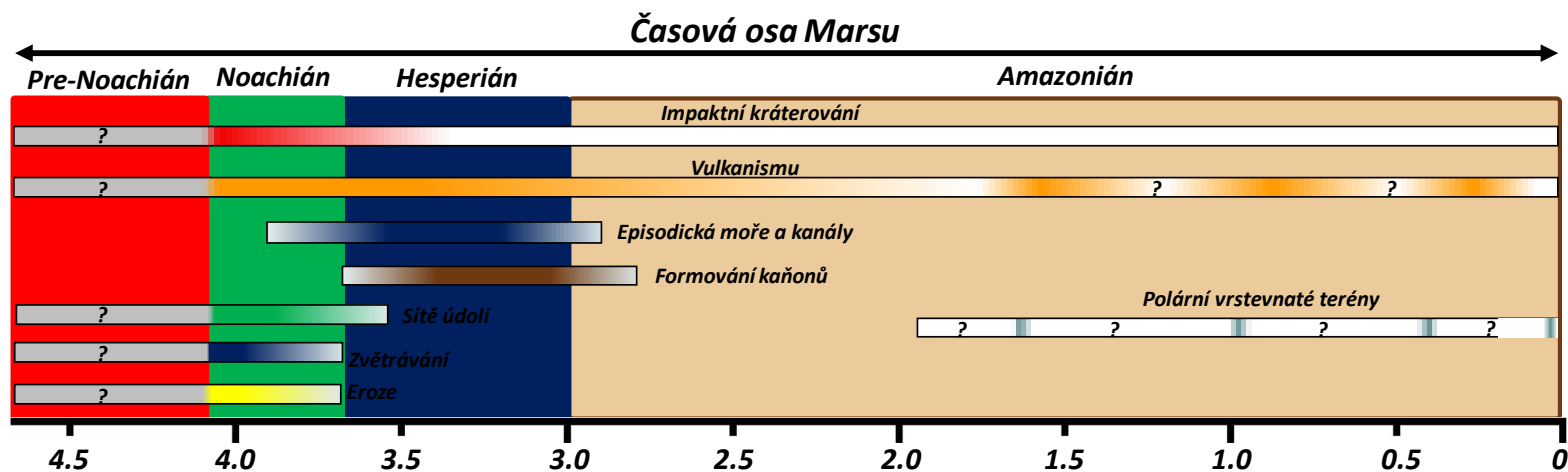
Jak bylo uvedeno výše, tak impaktní krátery mohly hrát významnou roli při prebiotické syntéze či samotném vzniku života [91]. Jedním z takovýchto marťanských kráterů vhodných pro hledání markerů prebiotické syntézy či stop samotného života, je kráter

Gale. Tento zhruba 150 km široký kráter vznikl impaktem asteroidu či komety v období zhruba před 3.8-3.6 miliardami let ([109] reference v publikace), což odpovídá rozhraní geologických období Noachian-Hesperian. Toto místo prošlo v průběhu času vodní alterací a hydrotermální aktivitou [110], jež na tomto místě trvala nejméně 300 000 let [111]. V rámci kosmické mise *Mars Science Laboratory* přistála 6. 8. 2012 v severozápadní oblasti kráteru (**Obrázek 10, Panel B**) sonda *Curiosity* (**Obrázek 10, Panel C**), nesoucí na své palubě řadu vědeckých instrumentů, jakými jsou například LIBS spektrometr, rentgenový spektrometr či mikroskop. Jedním z významných výsledků této mise byla i detekce několika organických molekul, a to chlorbenzenu, C2 a C4 dichloralkenů [5] a několika thiofeních aromatických a alifatických sloučenin [6].

Nástupcem vozítka *Curiosity* bude v následujících měsících rover *Perseverance* [112]. Tento rover odstartoval pod záštitou NASA 30. 6. 2020 z Kennedyho vesmírného centra v Cape Canaveral na Floridě. Očekává se, že rover přistane na povrchu Marsu 18. 2. 2021, při čemž jako místo přistání a následného působení byl vybrán kráter Jezero (**Obrázek 10, Panel A**). Stejně jako v případě kráteru Gale se předpokládá, že tento v průměru 49.0 km široký kráter byl kdysi zaplaven vodou a nejspíše je bohatý na jílové minerály [113]. Mise *Perseverance* bude prvním článkem společné spolupráce NASA a ESA na pokusu do roku 2030 dopravit vzorky marťanského povrchu přímo na Zemi [114]

Na závěr lze říci, že tektonicky neaktivní Mars může poskytnout přímý důkaz geochemických podmínek podobným těm, které panovaly na Zemi v období Hadaika, a jež byly v průběhu času vymazány [115]. Následně při budoucím pátrání po fosilním dědictví rudé planety, které se mohlo zachovat vysušením, mražením či mineralizací povrchu, může být odhalen mechanismus vzniku života na Zemi.

V horní polovině obrázku Obrázku 10 je základě přehledu uvedeném ve studii Carra a kolektivu z roku 2010 [36] schematicky znázorněna evoluce geologického prostředí planety Mars. Na spodní části obrázku je vyobrazeno časové období, které je v případě Země považováno za relevantní pro chemickou evoluci života (**Obrázek 9**). V uvedeném přehledu jsou schematicky zobrazeny vybrané impaktní události planety Mars a také stručné charakteristiky jednotlivých geologických období této planety.



Obrázek 11: Schematické znázornění evoluce prostředí Marsu na základě prozatímních znalostí [36]. Ve spodní části je schematicky vyobrazeno období evoluce Marsu shodné s časovým úsekem relevantním pro vznik života na Zemi (a je [9], b je [36], c je [116], d je [13]–[16] a e je [109])

2.5. Život

Vznik života na Zemi a možnost jeho vzniku na jiných kosmických tělesech, je stále otevřenou problematikou. S postupně se rozvíjejícími technologiemi a metodami výzkumu jsme schopni se více a více přibližovat k objasnění podmínek a procesů, jež mohly vést od abiotického prostředí ke vzniku chemického systému, který následně projevil znaky živé struktury až po komplexní entitu uvědomující si svou vlastní existenci (**Obrázek 12, Panel A**).

Studium vzniku života (*z angl. Origin of life*) je velmi komplexní interdisciplinární problematikou pro jejíž řešení je nutná kombinace znalostí z celé řady vědeckých oborů, a to především astronomie, geologie, chemie, molekulární a evoluční biologie. Na základě současného geologického výzkumu bývá navrhována a diskutována řada možných prostředí a na v nich panujících podmínkách, které mohly odpovídat rané Zemi [117]. Široká škála možných a vzájemně rozdílných chemických procesů, jež mohly potenciálně vést ke vzniku života, je možná například v prostředích přílivových lagun (*z angl. tidal pools*), podmořských černých kuřáku [118], impaktních kráterů [91] či v prostředí redukčních atmosfér vystavených vlivu elektrických výbojů [119] či impaktů těles meziplanetární hmoty [120].

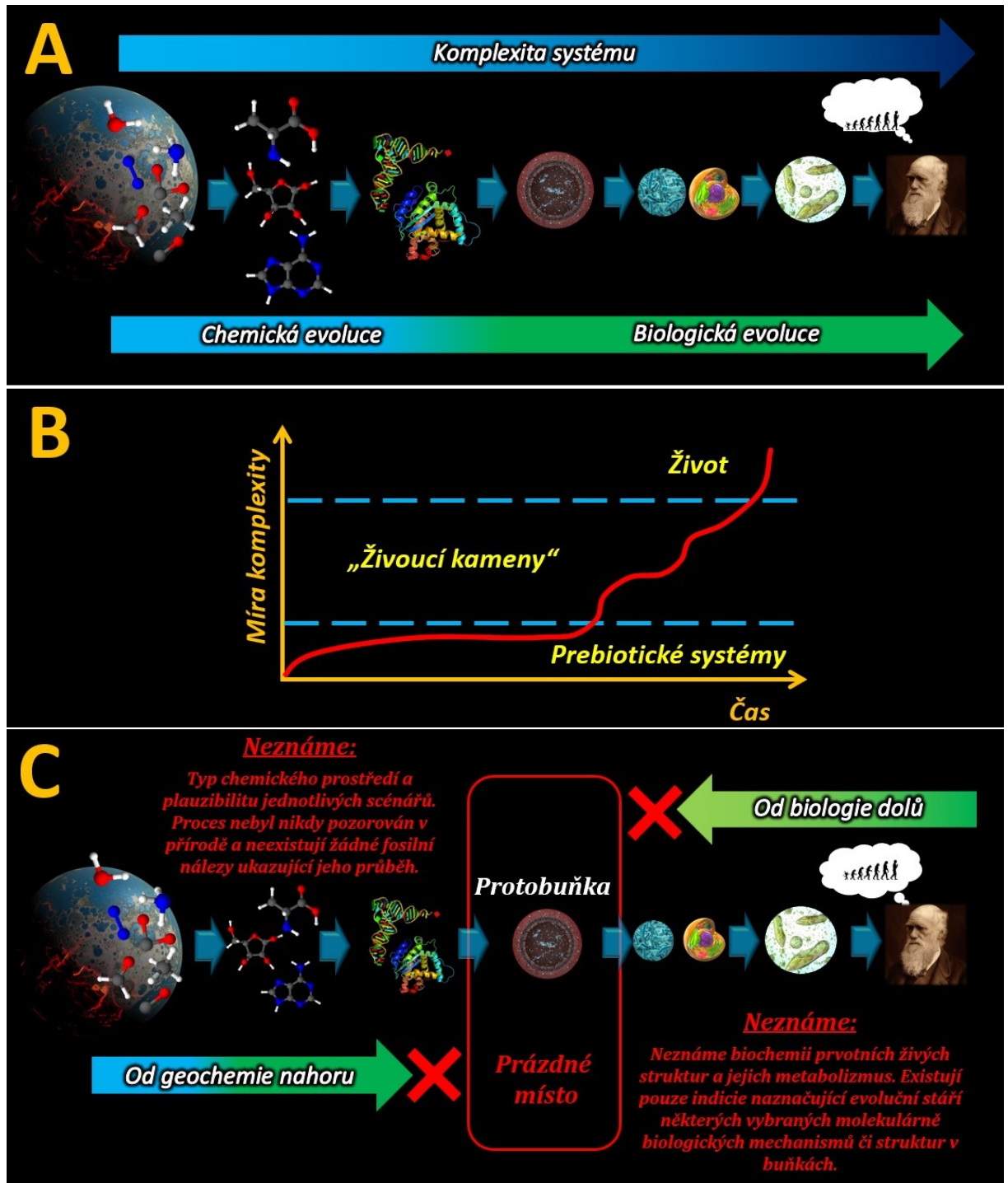
Současné definice života, názory na jeho vznik a přehledy experimentálních a teoretických studií jsou součástí následující kapitoly, ve které se v rámci této práce autor snaží popsat nejdůležitější aspekty této problematiky.

2.5.1. Definice a vlastnosti života

Ačkoli se na první pohled může zdát, že z antropického pohledu je rozeznání živého organismu od neživé hmoty značně intuitivní a triviální, ve skutečnosti nebyla dodnes formulována univerzální definice života, která by stručně, jednoznačně a nevyvratitelně definovala živé systémy na všech úrovních jejich komplexity. Právě znalost této univerzální definice je centrálním dogmatem pro objasnění původu a vývoje života na Zemi a pro jeho případné hledání na mimozemských tělesech.

Pohled na život se v průběhu lidských dějin měnil v závislosti na filozoficko-náboženském smýšlení a stupni vědeckého poznání. V současnosti jsou k vysvětlení vzniku a původu života používány vědecké metody a je na něj pohlíženo z čistě fyzikálně-

chemického hlediska. Nicméně, za zamyšlení jistě stojí, že již na základě současných poznatků lze prohlásit, že ve vesmíru stojí vznik života na konci na sebe navazujících procesů, jako by byl vesmír pro jeho vznik „vyladěn.“ Z čistě vědeckého hlediska lze však beze všech pochyb uvažovat o vysvětlení tohoto stavu tzv. antropickým principem.



Obrázek 12: *Panel A:* Schématické znázornění evoluce života od jednoduchých anorganických molekul až po entitu uvědomující si svou vlastní existenci. *Panel B:* Schématické znázornění růstu komplexity chemického života v čase. *Panel C:* Schématické znázornění studia vzniku života (Origin of Life).

Život, tak jak ho známe dnes, je založen chemii derivátů organických sloučenin uhlíku ve vodném prostředí. Na druhou stranu byla navržena řada alternativních biochemií, na nichž by mohl být život postaven. Příkladem může být život založený na chemii sloučenin alternativních k uhlíku, například křemíku [121], či život vyskytující se v jiném rozpouštědle nežli je voda, například v methanu [122]. Konzervativní důkazy současné vědy týkající se přílišné reaktivity těchto analogů organických látek a naopak enormní stability ostatních neuhlíkových sloučenin (např. křemíku a jeho silikátů) ve vesmíru a jejich chemickou evolucí spíše ukazují na absolutní dominanci uhlíku ve velmi komplexní chemii živých forem. Někteří vědci hypotetizují, že dokonce biochemie života bude ve vesmíru značně uniformní a že život, tak jak ho známe na Zemi, je ve své podstatě nejstabilnější formou, která je ve vesmíru jediná možná. Nutno však podotknout, že ne vždy tomu tak muselo být. Podle studie Saladina a kolektivu z roku 2012 [123] se první molekuly RNA formovaly v nevodném prostředí, ve formamidu.

Všechna vývojová stádia životních forem, počínaje RNA molekulami až po komplexní mnohobuněčné organismy, mají společné následující vlastnosti: jsou schopny odebírat ze svého okolí molekuly (živiny) za účelem asimilovat je do sebe samých (metabolismus) a za současné produkce pro sebe již nepotřebných odpadních molekul (produkty). Výsledkem tohoto procesu je nárůst uspořádanosti systému, který je kvantitativně popsán poklesem entropie tohoto systému, a to na úkor zvýšení entropie jeho okolí. Z toho plyne, že v zájmu zachování druhého termodynamického zákona, musí být živé systémy otevřené, aby mohlo docházet k výše zmíněnému procesu. Dále je také nutné, aby daný systém nikdy nedospěl do termodynamické rovnováhy. Z fyzikálně-chemického hlediska je tedy život vysoce organizovaný disipativní systém s vysokou vnitřní energií, který je zároveň v permanentní termodynamické nerovnováze se svým okolím. Dále je pro život typická sebe-reprodukce. Nicméně, příslušná dceřiná forma života není naprosto identická se svou mateřskou formou, ale vždy mezi nimi existuje alespoň malá variace. Hnací silou a mírou variace mezi dceřinou a mateřskou formou života je evoluce.

2.5.2. Studium vzniku života

Studium vzniku života (*z angl. Origin of life*) je velmi komplexní interdisciplinární problematika kombinující znalosti z mnoha odvětví vědeckého poznání, a to především z oborů astronomie, geologie, chemie a biologie. Problematikou vzniku života na Zemi, ale

také i možnosti jeho vzniku na jiných tělesech a jeho případné detekce, se zabývá relativně mladý interdisciplinární obor, Astrobiologie [124].

John Sutherland ve svém přehledovém článku [125] zmiňuje, že na studium vznik života lze v zásadě nahlížet dvěma vzájemně odlišnými způsoby, a to od biologie směrem „dolů“ či od geochemie směrem „nahoru“ (**Obrázek 12, Panel C**). Nicméně, oba ze zde zmíněných způsobů jsou do určité míry limitovány a v současné době na jejich základě není stále možné vznik života v detailech popsat.

Z pohledu současné biologie, lze postupný vývoj života studovat pomocí fylogenetiky [126], jež zkoumá vývojové vztahy mezi jednotlivými organismy. Jedná se tedy o postup analytický, kdy jsou ústředním předmětem studia komplexní organismy, u nichž je zpětně zjišťováno, jakými procesy a z jakých entit byly postupem času vyvinuty. Jinými slovy, tímto způsobem je možné zpětně studovat biologickou evoluci. Nicméně, schopnost fylogeneze jít po vývojové stránce života směrem dolů, je do určité míry omezena a biologie, která se zde vyskytovala před diverzifikací života do jeho tří základních domén (prokaryota, eukaryota a archea), nemůže být tímto způsobem uspokojivě zjištěna [127].

Naopak z pohledu geochemie je vznik života studován postupem syntetický, kdy jsou, za odhadů podmínek prostředí na rané Zemi, studovány procesy chemické evoluce, jež mohly vést od abiotické syntézy biomolekul, jako jsou například aminokyseliny [119] či nukleové báze [120], z jednoduchých anorganických molekul, k jejich následnému spojování do oligopeptidů [128] a oligonukleotidů [129]. Dále lze navázat na doposud ještě neprovedené syntézy prvních autokatalytických a sebe-replikačních entit – RNA molekul, až po prvních komplexní systémy – protobuňky a následně buňky. V konečném důsledku lze studováním procesů biologické evoluce sledovat vývoj prvotních komplexních životních forem do současného širokého spektra živočišných druhů.

Jinými slovy, v případě studia vzniku života od geochemie směrem nahoru, jsou počátečními parametry jednoduché molekuly, odhadovaná prostředí raných planet a na nich panující podmínky. Syntetickou cestou je nejprve studována chemická evoluce, vedoucí k formování stále složitějších chemických entit, která postupně přechází v evoluci biologickou.

Výhodou tohoto přístupu je možnost, že v reálném čase je možné laboratorně syntetizovat jednotlivé stavební kameny života a následně také schopnost studovat mezi nimi jednotlivé reakční mechanismy, vedoucí k evoluci stále složitější entit. V ideálním

případě by tedy v laboratorních podmínkách mělo být možné z abiotického anorganického prostředí vytvořit komplexní živou entitu. Nicméně, v současné době to není možné. Prvním limitujícím faktorem je široké množství navrhovaných podmínek a prostředí, na kterých život mohl potenciálně vzniknout. Pro potenciální syntézu života *in vitro* je proto nutné zúžit odhad podmínek a scénářů, podle kterých mohl život vzniknout, na co nejmenší možný počet. Druhým limitujícím faktorem je čas. Chemická evoluce života představovala dlouhodobý proces trvající od desítek do stovek milionů let (záleží, kdy se život na Zemi vyskytl, uvažujeme-li poslední impakt vaporizující oceány cca 4.35 mld. před současností a první domnělý důkaz o existenci života přisuzovaný deficienci isotopu uhlíku ^{13}C v zirkonech starých až 4.1 mld. let [96], lze uvažovat o skutečně velmi krátkém časovém úseku), který není absolutně možné v laboratorních podmínkách daným experimentům poskytnout. Možnost však tkví ve spojení laboratorních experimentů s teoretickými výpočty, počítačovými modely a simulacemi, které by právě zahrnovaly empirické poznatky získané experimentální činností. Cenné informace může také do budoucna přinést kosmický výzkum, například planet Venuše a Marsu, které se mohly v minulosti podobat rané Zemi a na kterých mohly probíhat stejné či podobné chemické procesy. Obrovský potenciál tkví v budoucím výzkumu Zemi podobných exoplanet. Právě ty mohou ze statistického hlediska přinést řadu cenných informací o prostředích a procesech, jež mohly stát za vznikem život.

2.5.3. Teorie o vzniku života na rané Zemi a na Marsu

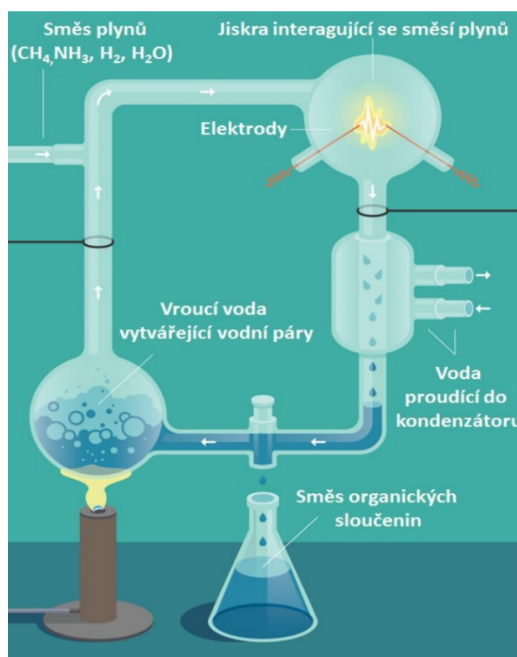
Na základě poznatků současné geochemie je předpokládáno, že raná Země mohla disponovat řadou různých prostředí a podmínek [117].

Teorie primordiální polévky je jedním z nejpřijímanějších scénářů vzniku života na Zemi. Tuto teorii postuloval v roce 1924 ruský biochemik Alexandr Ivanovič Oparin [2].

Oparin navrhnul teorii vědecké abiogeneze. Oparin postuloval, že ve své podstatě mezi živým organismem a neživou hmotou není žádný zásadní rozdíl a že komplexní kombinace projevů a vlastností charakteristických pro život musí vzniknout jako součást procesu evoluce hmoty. Navrhnul, že vznik života musel nejdříve začít jednoduchými chemickými reakcemi, které pak následně přecházely do složitějších biochemických procesů, jež mohly postupně přejít do komplexních biologických procesů. Jeho hypotéza také revolučně popisovala proces možné abiogeneze, tedy vzniku organických molekul z molekul anorganických.

Oparin předpokládal, že raná Země disponovala silně redukční atmosférou obsahující především CH_4 , NH_3 , H_2 a H_2O . Dodáním externího zdroje energie ve formě UV záření, tepla a elektrických výbojů v podobě blesků poté docházelo k syntéze biogenních organických molekul typu aminokyselin, lipidů, sacharidů a také nukleotidů. Takto vzniklé molekuly se následně vlivem dešťů postupně dostávaly do vody. V lagunách a prohlubních pak následně, vlivem neustálého cyklu vysychání a opětovnému splachování nově vzniklých organických produktů, docházelo ke zkoncentrování takto vzniklého roztoku, nazývaného primordiální polévka. Molekuly v primordiální polévce začaly podléhat polymerizaci, dokud nevytvořily koacerváty – kapičkovité útvary obsahující shluk makromolekul. Koacerváty pak následně mohly mezi sebou podléhat vzájemné fúzi, čímž rostly na velikost, následně se mohly dělit do mateřských koacervátů a mohly si také vyvinout schopnost katalyzovat vlastní replikaci vlivem přirozeného výběru, který nakonec vedl k formování života.

První část této teorie, o syntéze organických molekul v silně redukční atmosféře, byla poprvé experimentálně potvrzena až v roce 1952, dvojicí chemiků, Stanleyem Millerem a Haroldem Ureyem [130]. Ti experimentálně demonstrovali syntézu aminokyselin, sacharidů a dalších z probiotického hlediska zajímavých molekul, z jednoduché redukční směsi obsahující prekursory CH_4 , NH_3 , H_2 a H_2O . Jako zdroj energie zde byl dodán elektrický výboj, simulující blesky. Schéma experimentu je znázorněno na **Obrázku 13**.



Obrázek 13: Schéma původního Miller-Ureyova experimentu [131]. Směs plynů je přiváděna do cirkulační aparatury, ve které je iniciován elektrický výboj. Vzniklé organické molekuly poté přechází do vodného prostředí reprezentující například lagunu. Aparatura je uzpůsobena tak, aby bylo možné odebírat vzorky.

Postupem času se však relevance Oparinovy teorie stala předmětem diskuzí, a to jednak z důvodu absence permeability membrány koacervátu, která je nezbytná pro příjem živin a odvod odpadních produktů, což jsou základní funkce enkapsulovaného metabolismu [132] a jednak z důvodu změny předpokladu složení primordiální atmosféry vysoce redukční na neutrální [133].

Teorie hydrotermálních průduchů uvažuje možnost vzniku života v okolí tzv. černých kuřáků. Jedná se o hydrotermální průduchy nacházející se na dnech oceánů v oblastech středooceánských hřbetů, v hloubkách okolo 2 km. Poznamenejme však, že kromě těchto „typických černých kuřáků,“ existují hydrotermální průduchy také v pobřežních oblastech a jak již bylo poznamenáno, v minulosti byla „falešná“ (pocházející ze zbytkového tepla po impaktu, nikoliv z nitra planety) hydrotermální aktivita typická také pro vodou alterované impaktní krátery. Scénáře zahrnující důležitost hydrotermální aktivity pro vznik života tak vůbec nemusejí být v konfliktu s teoriemi o jeho vzniku v pobřežních lagunách či v impaktních kráterech. Typičtí černí kuřáci jsou válcovité útvary kruhovitého průřezu, tvořené minerály, které jsou přehřátou vodou vynášeny ze zemského nitra. Tato na minerály obohacená, vyvěrající voda, dosahuje teploty kolem 400 °C, avšak vzhledem k vysokému okolnímu tlaku je tato voda pouze přehřátá a nikoli ve stavu varu. Je bohatá na sulfidy a je silně kyselá (pH ~ 2,8). Poprvé byly objeveny v roce 1997 v souostroví Galapág při ponorkové expedici NOAA a jejich výskyt se globálně dá očekávat v oblastech styku tektonických desek.

Možný vznik života v okolí těchto útvarů je podpořen hypotézou, že na rané Zemi bylo v jejich blízkosti relativně klidné prostředí se stabilními podmínkami, na rozdíl od povrchu planety. Minerály a kovy přítomné ve vyvěrající vodě mohly také fungovat jako katalyzátory možné prebiotické syntézy. Výhoda tohoto prostředí rovněž souvisí s teplotním gradientem, jež se v okolí kuřáků nachází. Ten může být klíčový problém s rozdílnou teplotou syntézy nukleových bází. Jako příklad lze uvést fakt, že adenin a guanin potřebují pro svou syntézu chladnější podmínky, nežli uracil a cytosin [134].

Navzdory značnému množství poznatků a odpovědí, jež tato teorie přinesla, bývá také často zmiňována řada otázek, které nebyly dodnes uspokojivě objasněny. Například z hlediska chemických a fyzikálních podmínek je okolí černých kuřáků vyložené

neplauzibilní pro stabilní existenci RNA a v bezprostřední blízkosti prúdů je teplota vody natolik vysoká, že většina biochemických sloučenin podléhá tepelnému rozkladu.

Významným objevem souvisejícím s teorií hydrotermálních prúdů bylo zjištění, že černí kuřáci produkují nanočástice pyritu [135], což může vést k úvaze o potenciálním zdroji železa pro hlubokomořské organismy. Produkce pyritových zrn černými kuřáky byla známa již delší dobu, nicméně se předpokládalo, že jde o hrubozrnné částice, jež časem sedimentují na dnech oceánů. Zjištění, že jsou ve skutečnosti produkovány nanočástice pyritu, bylo podstatné zvláště proto, že v této formě může být pyrit rovnoměrně distribuován po celém objemu oceánů, včetně hladiny vody, kam nanočástice s časem driftují.

Teorie živých jílu byla navržena již v roce 1982 britským chemikem Grahamem Cairns-Smithem, stále však chybí řada přesvědčivých důkazů, které by její relevanci stavěly do na stejnou úroveň, jako je tomu u přecházejících konceptů. Základní myšlenkou teorie je chápání jílu, respektive jejich různorodých planárně krystalických komponentů, jako prostředí pro chemickou evoluci vedoucí ke vzniku živých struktur. Bylo prokázáno, že jíly dokážou do určité míry měnit pH okolní vody a mimo to také na svůj povrch sorbovat organické molekuly. Jíly tak na rané Zemi tak mohly fungovat při kontaktu s kapalnou fází jako katalyzátory syntetických organických reakcí, a to včetně výstavby RNA[136]. Sorpce výsledných produktů na jíly mohla rovněž představovat formu chemické ochrany před vlivem UV záření, což může nabízet jedno z řešení slabiny teorie RNA světa spojené s velmi nízkou radiochemickou stabilitou molekul RNA.

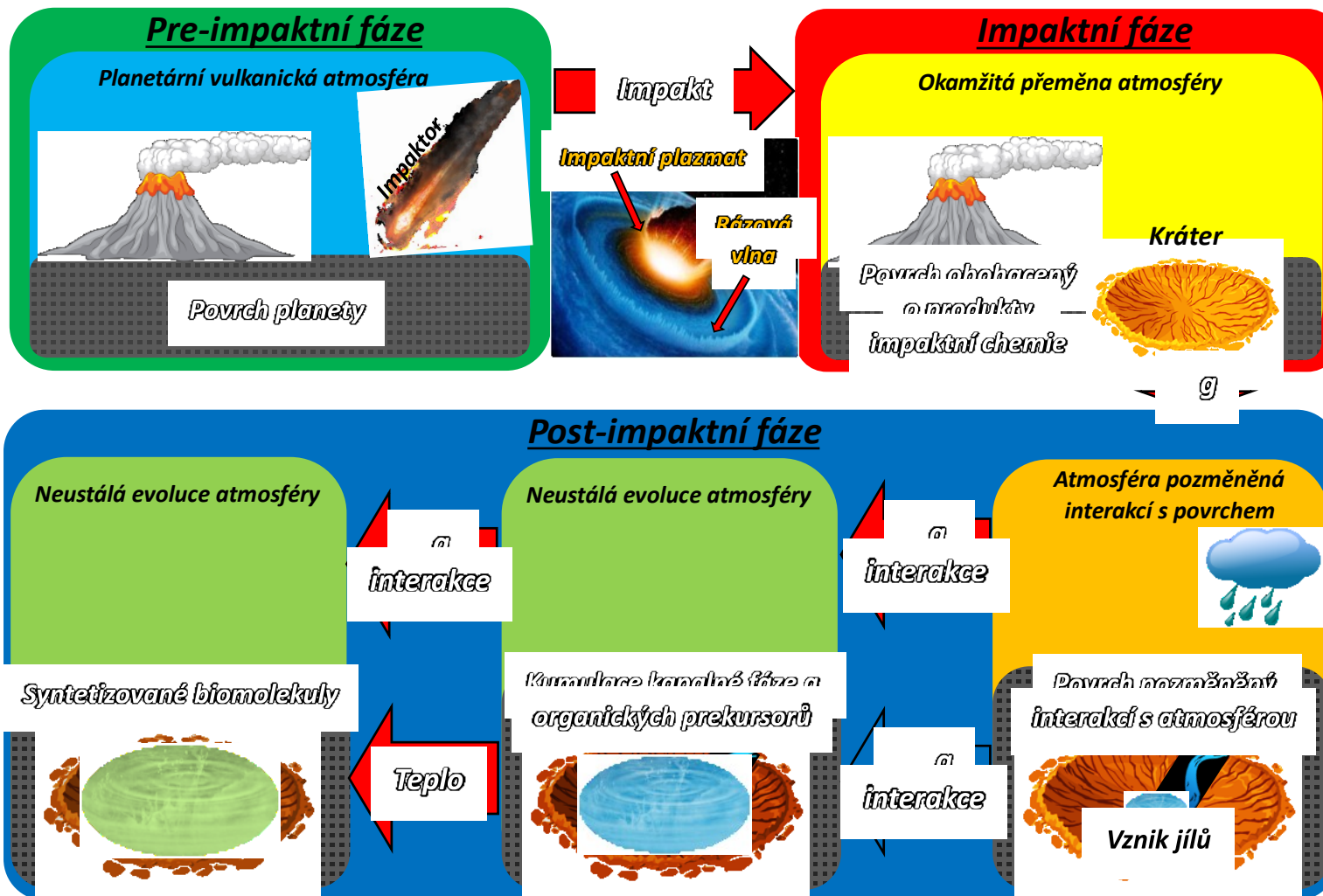
Teorie dále diskutuje možnost zkoncentrování biomolekul na površích jílu a následný vznik metabolických drah a přenosu genetické informace. Jíly tak mohly díky svým vlastnostem významně přispět ke vzniku života na Zemi i jeho šíření v podmínkách rané planety. Obecně lze vyslovit domněnku, že život mohl vzniknout i uvnitř pórů některých minerálů, které mohly takto tvořit s biogenním materiálem významné prostředí pro následující vznik jednotlivých proto-buněk chráněných před nepříznivými okolními vlivy, typicky právě zvýšeným radiačním pozadím. Předmětná teorie se věnuje převážně vzniku lokálních chemicko-biologických prostředí a tvorbě (pre)biotických struktur v nich, pokud by však takovéto prostředí zaniklo, jílový materiál mohl být velmi snadno přenášen větrem, díky čemuž mohl být diskutovaný proces postupně opakován v příznivějších podmínkách.

2.6. Navrhovaný scénář

V této kapitole je představen scénář, který byl prozkoumán v rámci řešení předkládané diplomové práce. Těleso meziplanetární hmoty dopadne na povrch rané terestrické planety, která se vyznačuje výraznou vulkanickou činností. Vlivem rázové vlny a impaktního plazmatu dojde k chemické transformaci původní vulkanické atmosféry. Vzniklé atmosférické produkty mohou podléhat různým interakcím při kontaktu s povrchem planety, čímž dochází postupem času k evoluci chemického složení planety. Na železo bohatá meteoritická hmota může v kráteru vlivem zvětrávání a erozních procesů vést k tvorbě železitých jílových minerálů. Impaktní kráter se následně stává rezervoárem, ve kterém akumuluje kapalná fáze společně s prebiotickými prekursory. Vlivem zbytkového impaktního tepla a díky jílovým minerálům bohatým na těžké kovy pocházejí z původní masy impaktoru se kráter stává jakýmsi „reaktorem“ pro širokou škálu chemických reakcí včetně těch, které jsou relevantní pro prebiotickou chemii. Tento scénář je schematicky vyobrazen na **Obrázku 14**.

V rámci předložené práce bude výše uvedený scénář detailně rozpracován ve třech bodech:

- 1) Analýza chemického a mineralogického složení primitivního meteoritu ukáže bohatství kovů (zejména železa) v původním materiálu impaktoru, jehož alterací vznikají na tyto kovy bohaté smektity.
- 2) Přímý vliv impaktu na chemickou transformaci modelových vulkanických atmosfér a následný výzkum stability nově vzniklých produktů v post-impaktním prostředí planet. Zdůrazňujeme, že série impaktů zasahuje do rovnovážné chemie planety. Pojem impakt je zde na mnoha místech textu ilustračně zmiňován jako jistá, jednotlivá událost, nicméně během éry bombardování k takovým impaktům docházelo z geologického hlediska často.
- 3) Studium plauzibility post-impaktní prebiotické syntézy v kráteru se speciálním zaměřením na verifikaci zcela nové hypotézy o možné introdukci síry do prebiotických molekul v přímém důsledku post-impaktní chemie.

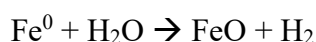


Obrázek 14: Grafické schéma navrhovaného scénář

2.6.1. Teoretický podklad navrhovaného scénáře

Na základě poznatků vyplývajících ze současného výzkumu evoluce sluneční soustavy je usuzováno, že chemické prostředí raných planet bylo v prvních atovkách milionů let po jejich zformování do značné míry ovlivněno impakty těles pohybujících se po nestabilních drahách v protoplanetárním disku během post-akreční fáze [137].

Meteority představují rezidua meziplanetární hmoty, která přežila průlet zemskou atmosférou a dopadla na povrch Země. Komplexní analýza meteoritů hraje klíčovou roli pro pochopení geologie a historie těles sluneční soustavy, jakými jsou například asteroidy, komety a dokonce i planety a jejich měsíce ve sluneční soustavě [138][139]. Znalost chemického a mineralogického složení meteoritů nám poté může poskytnout vodítko k pochopení procesů, jež vedly v období pozemského Hadaika či marsovského Pre-Noachiánu a Noachiánu k obohacení kůry terestrických planet o siderofilní prvky (např. Fe, Mn a platinové kovy, v anglosaské literatuře je tato doba označována termínem *Late Veneer* [140]), a to především kovové železo, které z převážné většiny v předchozím průběhu diferenciaci planet klesly do jejich nitra. V rámci Země řada výzkumů ukazuje, že toto obohacení siderofilními prvky může být lépe interpretováno jako výsledek jediného střetu Země s planetesimálem o velikosti našeho Měsíce, zhruba před 4.4 miliardami let [85]. Podle studie Gendy a kolektivu z roku 2017 [85] byly tento impaktor, a stejně tak i raná Země, diferenciovány. Jinými slovy, značná část železa, jež bylo převážně ve formě Fe^0 , a ostatních siderofilních prvků, bylo přítomno v jejich jádrech. Podle následně provedené numerické simulace bylo ukázáno, že se v průběhu impaktu jádro impaktoru protáhlo a následně dezintegrovalo do menších fragmentů, které následně dopadly na povrch planety. Takto dopravené neutrální železo mohlo s postupem času reagovat s kapalnou vodou, podle rovnice:



To pravděpodobně mohlo vést k obohacení zemské atmosféry o molekulární vodík v řádech několika barů. Podle této teorie většina takto vzniklého H_2 ihned zreagovala s atmosférickým CO_2 pocházejícím z vulkanismu za současné redukce na CO nebo CH_4 , čímž vzniklo prostředí přijatelné pro prebiotickou chemii [141].

Železo z impaktoru se však také mohlo vlivem geochemických procesů vázat do nejrůznějších silikátových minerálů, které mohly vlivem následné alterace vést ke vzniku

železitých jílových minerálů, jež mohly představovat významný faktor při prebiotické syntéze biomolekul [91].

Redukované i chemicky vázané železo je přítomno i v primitivních chondritických meteoritech. Z toho plyne, že četné impakty nediferenciovaných primitivních chondritů mohly do jisté míry přispět k obohacení chemického prostředí na raných planetách právě o siderofilní prvky, které mohly značně ovlivnit jejich chemickou evoluci včetně probiotické syntézy.

V rámci předkládané diplomové práce bylo řadou analytických technik studováno chemické složení a mineralogie chondritického meteoritu Porangaba. Tento meteorit byl velmi zajímavý, protože existují záznamy průletu tělesa atmosférou. Přesná analýza tak vedla ke katalogizaci dalšího, v té době v pořadí 33. meteoritu s rodokmenem. Z hlediska mineralogické analýzy bylo výsledné zastoupení jednotlivých prvků porovnáno s jinými meteority a složením povrchu Země, Marsu a Měsíce (*kapitola 5.1.*).

Mimo obohacení kůry planet o siderofilní prvky mohly primitivní meteority obohacovat prostředí raných planet také o volatilní sloučeniny, jako jsou například H_2O , NH_3 , CH_4 , CO , CO_2 , CH_3OH , $HCOOH$, $HCONH_2$ či o samotné organické molekuly. Obecně se předpokládá, že tyto organické sloučeniny pravděpodobně vznikly na chladných okrajích pre-stelárních mlhovin [142]. Zita Martins a její kolegové provedli v letech 2008 a 2015 experimenty hledající organické molekuly v primitivních uhlíkatých CM chondritech Murchinson [143] a Paris [144]. Výsledkem jejich studií bylo zjištění, že tyto primitivní meteority, a tím pádem i raná sluneční soustava, obsahují širokou škálu abioticky syntetizovaných organických molekul.

Podle současných výzkumů však mohly četné impakty meteoritů obohatit prostředí raných planet o organické molekuly také jejich přímou syntézou během impaktu [145]–[148]. Podle těchto studií mohlo plazma a rázová vlna vzniklé při impaktu iniciovat vysokoenergetickou syntézu biomolekul z tehdy dvou přítomných sloučenin, formamidu či HCN. Podstatnou roli při těchto syntézách mohly hrát také předem zmíněné jílové minerály. Stručný přehled reakčních mechanismů těchto syntéz je uveden v diplomové práci Antonína Knížka (2018) [7].

Míra účinku impaktů těles meziplanetární hmoty na chemické prostředí dané rané planety je závislá na frekvenci a celkovém množství jednotlivých impaktů. V případě sluneční soustavy byl impaktní tok (z angl. *impact flux*) poprvé odhadnut na základě škálování

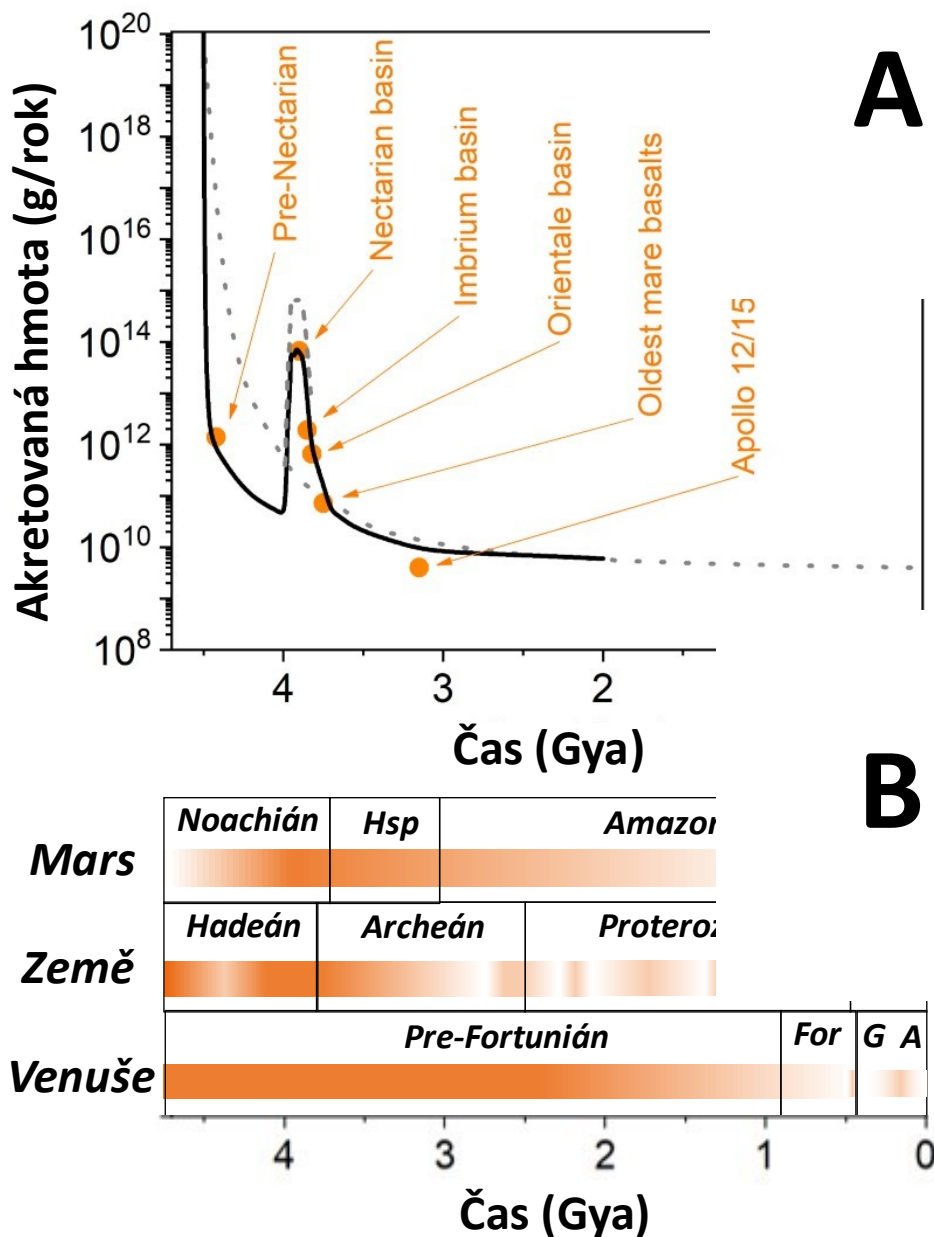
hustoty měsíčních kráterů a výzkumu úlomků impaktních tavenin a vulkanických hornin poskytnutých misemi Apollo a Luna. V práci G. Rydera (2002) [149] je odhadováno, že v rozmezí před 4.4 (formování měsíční kůry) až 3.8 miliardami let již nebyla míra impaktů dostatečná pro vypaření oceánů a sterilizaci planety. Nicméně, toto období považuje za klíčové pro vznikající planetární chemii. Obrázek 15, Panel A, reprezentuje očekávané hodnoty impaktů na Měsíci vyjádřenou jako „Akretovaná hmota“. Tečkovaná čára představuje očekávaný impaktní tok, který vychází z představy neustálého rovnoměrného poklesu impaktů, zatímco plná čára představuje odhadované hodnoty impaktního toku publikované Ryderem (2002) [149]. Ta vyniká signifikantní nárůstem okolo 3.9 miliardy let. Šedá přerušovaná čára následně představuje odhad publikovaný Koeberlem (2006) [150]. Na Obrázku 15, Panelu A je oranžovými tečkami zobrazeno datování významných impaktních událostí na Měsíci potvrzují sekundární pík v impaktním toku v období zhruba před 3.85-3.9 miliardami let. Tato událost je obecně nazývána pozdním velkým bombardováním (LHB). Marchi a kolektiv ve své publikaci z roku 2013 [151] ukazují, že globální přerod povrchu planety Merkur, který je datován do doby před 4.0-4.1 miliardami let, zjizvil povrch planety v souvislosti s vulkanismem a že nejstarší povrch Merkuru je datován na období před 4.1 miliardami let. Sopečná aktivita skončila s LHB, což naznačuje, že vulkanismus byl v tomto období podporován četnými impakty těles meziplanetární hmoty. Chronologie kráterů na Merkur a Měsíci vykazuje zřejmou shodu. Na základě nedávného výzkumu jsou pro Venuši, Zemi a Mars očekávány velmi podobné impaktní profily [137]. Nicméně konkrétní míry impaktů se liší. U Země a Venuše se předpokládá, že kumulativní počet impaktů je téměř stejný, a to o jeden řád vyšší než lunární. V případě Marsu je očekávaná hodnota impaktního toku asi pětikrát nižší než u Země a Venuše [137]. Navzdory rozsáhlému výzkumu zemského povrchu se zdá, že vlivem tektonických procesů a zvětrávání, jež odstraňují stopy po impaktech, nebude možné pro Zemi možné stanovit míru impaktů přímo. Dosud nejstarší záznamy o pozemském impaktu představují vrstvy sférulí v jižní Africe a Austrálii staré 3.4-2.5 Ga a dva impaktní krátery staré přibližně 2 Ga [151].

Ačkoli, v případě Země, nedokázalo LHB způsobit globální vypaření oceánů či globální sterilizaci planety [149], lze předpokládat jeho veliký vliv na planetární chemii. [152], [153], [154], [155].

Jak je schematicky naznačeno v panelu B, Obrázku 1, pro Zemi, Mars a pravděpodobně i Venuši, se pík maximální impaktní aktivity vyskytuje v období okolo 4.4-3.8 Gya, což

odpovídá období zvýšené sopečné činnosti na těchto planetách [156], [151]. Panel B ukazuje důležité éry planetární evoluce Venuše, Země a Marsu se schematickým znázorněním míry vulkanické aktivity.

Na základě těchto poznatků může být postulováno, že v průběhu evoluce rané Venuše, Země i Marsu byla vulkanická aktivita společně s přímým vlivem impaktů na chemické prostředí planety a exogenním transferem volatilních a refraktorních materiálů, důležitou hnací silou chemické evoluce jednotlivých planet.



Obrázek 15: Panel A zobrazuje impaktní tok Měsíce vyjádřený jako akretovaná hmota (g za rok). Tečkovaná čára ukazuje rovnoměrně klesající impaktní tok. Spojitá čára ukazuje impaktní tok zahrnující

LHB podle Rydera [149] a přerušovaná šedá čára reprezentuje hodnoty pro LHB podle Koeberla [150]. Panel B ukazuje geologické éry v planetární evoluci Venuše, Země a Marsu s přehledem významných period vulkanické aktivity (oranžové pásy). Sytější barva představuje vyšší míru vulkanismu (závislost sytosti barvy na hodnotě je pouze schématická). Hsp představuje Hesperidian, Phz – Phanerozoikum, For – Fortunian, G – Guineverian, A – Atlian.

Na základě výše uvedené hypotézy byla v rámci předkládané diplomové práce provedena pilotní studie zkoumající vliv impaktu těles meziplanetární hmoty na chemické složení modelových vulkanických atmosfér. V rámci těchto experimentů byly použity plynné směsi neutrálních (CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2) a redukovaných (H_2S , CO , CH_4 , H_2) sopečných plynů o celkovém tlaku jedné atmosféry. Vysokoenergetický impakt tělesa do prostředí modelové atmosféry byl simulován pomocí vysoko výkonového laserového systému PALS. Chemické složení jednotlivých modelových atmosfér bylo kvalitativně i kvantitativně určeno pomocí vysoce rozlišené infračervené spektroskopie (HR-FTIR). Výsledné produkty této impaktní chemie byly diskutovány v kontextu k možné planetární chemii probíhající na raných terestrických planetách. Dále byla také diskutována možnost detekce těchto produktů, jakožto markerů impaktní chemie, v exoplanetárních atmosférách. V návaznosti na teoretickou část tohoto výzkumu, byla také zkoumána stabilita jednoho vybraného produktu v přítomnosti různých minerálů a simulantů mart'anského regolitu (*kapitola 5.2.*).

Z výše uvedeného plyne, že impakty těles meziplanetární hmoty do prostředí raných terestrických planet mohly mít jednak vliv na transport materiálu, ať už ve formě anorganických sloučenin [85] či ve formě prebioticky významných molekul (např. [143], [144], [157]), dále vliv na transformaci chemického složení planetární atmosféry (např. [145], [158]) či přímý vliv na iniciaci procesů prebiotické syntézy těchto molekul, a to přímo v prostředí raných planet (např. [90], [148], [159]).

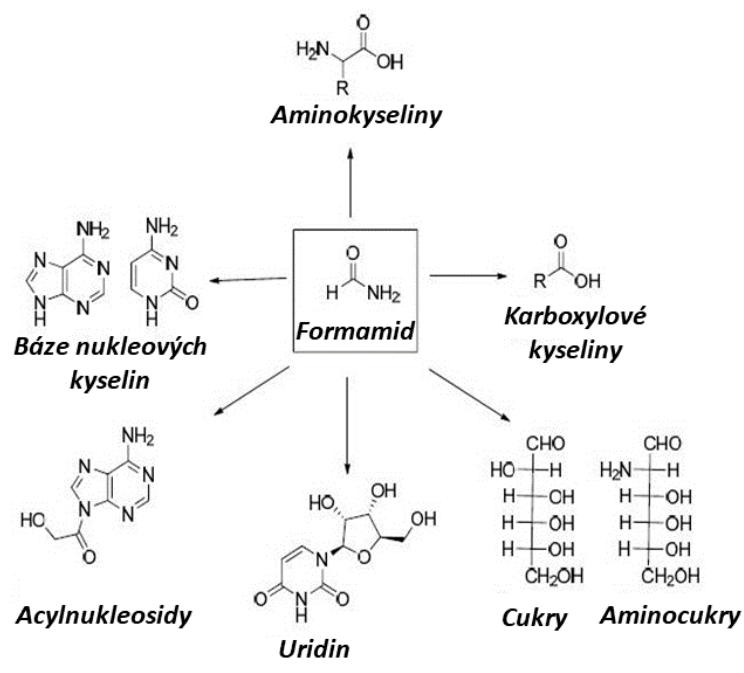
V současné době ve vědecké komunitě dominují představám týkajících se možných procesů prebiotické syntézy základních stavebních bloků života, dva možné chemické scénáře. Prvním a starším z nich je scénář postavený na molekule HCN [125], [160]–[165]. Druhý uznávaný a mladší scénář je založen na formálním produktu jeho hydrolyzy, amidu kyseliny mravenčí, formamidu (HCONH_2) [90], [159], [166]–[171].

HCN je považován za nejhojnější tříatomovou organickou molekulu v mezihvězdném prostoru (tou anorganickou je H_2O) [123]. Za hlavní zdroje HCN v období raných planet jsou považovány: uvolnění (odplynění) při impaktu tělesa meziplanetární hmoty [155],

[172], transformace atmosféry impaktním plazmatem [160], elektrickými výboji či přímým exogením dodáním komplexních a těkavých kyanidů, vycházejících z poznatků, že mladé protostelární objekty mohou být bohaté na kyanosloučeniny [173],[174],[175].

Formamid je nejjednodušší přirozeně se vyskytující amid obsahující všechny biogenní prvky s výjimkou síry a fosforu. Formamid byl mimo jiné detekován ve vesmíru [176], [177], a to například ve známých objektech, jejichž jména jsou často skloňována v souvislosti s probiotickou chemií a evolucí Země: mladá protohvězda typu Slunce IRAS 16293-2422 [178] či prastará kometa 67P/Churyumov-Gerasimenková [179]. Dodnes byla identifikována řada možných chemických cest směřující k formamidové syntéze. Mezi nimi je například hydrolyza HCN v mořské vodě [168], transformace jednoduchých redukčních atmosfér, jako například CH₄, NH₃, H₂O, H₂ [119] nebo CO, CO₂, N₂, NH₃, H₂, H₂O [180] či formaldehyd (HCHO) a jejich různé kombinace [181], [182], [166]. Dále lze také zmínit gama radiolýzu acetonitrilu [183].

Syntetický potenciál formamidu, coby vstupní prebiotické molekuly, byl demonstrován sérií studií výzkumné skupiny Rafaela Saladina a Ernesta Di Maura (např. [123], [168], [171]). Formamid může být navíc přítomen jako důležitý meziprodukt v dalších různých syntetických drahách [120], [148]. Různé syntetické cesty vycházející z formamidu jsou zobrazeny na **Obrázku 16**. Tento amid je kompatibilní s geochemií rané Země [184] a jeho chemie může být modifikována přítomností různých minerálů [77]. Zejména bylo prokázáno, že by procesy sepeptinace hornin mohly být spojeny se z formamidu vycházející syntézou řady důležitých sloučenin relevantních pro prebiotickou chemii [185], [186].



Obrázek 16: Syntetické cesty formamidu jakožto prekurzoru prebiotické chemie [187].

Jak již bylo výše uvedeno, v řadě publikací (např. [90], [148], [159]) bylo prokázáno, že události o vysoké hustotě energie, jakými jsou například impakty těles meziplanetární hmoty, mohou přímo iniciovat unikátní radikálovou chemii, která může nahradit energeticky nevýhodné kroky prebiotické syntézy.

Lze předpokládat, že impakty mohly mít také nepřímý vliv na procesy prebiotické syntézy, a to prostřednictvím obrovské mechanické energie dopadajících těles. Teplo uvolněné při nárazu na planetární povrch může být srovnatelné s teplem vulkanické činnosti. Tím by mohlo docházet k výrazné transformaci geologického prostředí, a to vyvoláním serpentinizace okolních bazaltických hornin, jež by vedla až k tvorbě železitých jílu [188]. Analogickým způsobem by mohly dané jílové minerály vzniknout i z hmoty impaktoru. Doposud byly publikovány studie zkoumající především vliv montmorillonitových jílu na prebiotickou syntézu. Nicméně, nedávná studie naznačuje [189], že formaci montmorillonitů v období rané Země pravděpodobně předcházela tvorba na železo bohatých smektitů [189]. To naznačuje, že tyto na železo bohaté jíly by mohly být relevantnějšími cíli pro studium prebiotické chemie.

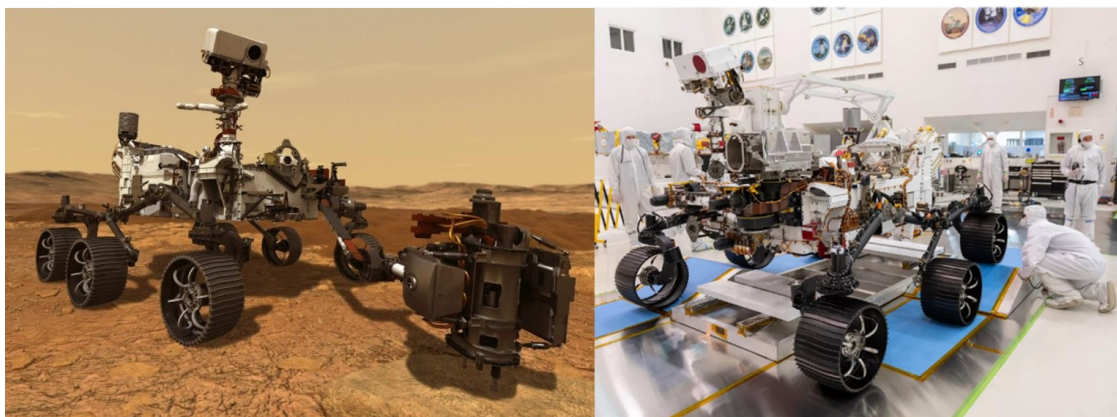
V rámci předkládané diplomové práce byla provedena řada experimentů reprezentující scénář, kdy je impaktní kráter obsahující jílové minerály, zaplaven kapalnou fází obsahující formamid. Zbytkové teplo po impaktu a přítomnost jílových minerálů

v kráteru může následně vést k syntéze prebioticky relevantních molekul. V rámci těchto experimentů byly použity různé druhy jíílů (kyselý, sodný a železitý) a byl studován vliv jejich přítomnosti na výtěžnost syntézy jednotlivých prebiotických molekul (*kapitola 5.3.1.*).

Na závěr byly provedeny experimenty dávající do souvislosti výsledky předchozího experimentu, zabývající se impaktem iniciovanou transformací vulkanických atmosfér, a termolytické experimenty. V rámci těchto experimentů bylo zkoumáno, zda při post-impaktní prebiotické syntéze v přítomnosti sirných sloučenin mohlo docházet k tvorbě sirných analog prebioticky relevantních molekul (*kapitola 5.3.2.*).

2.6. *Simulanty mart'anského regolitu*

V současné době je v široké mezinárodní spolupráci připraven koncept mise Mars Sample Return [190], [191], která by měla na Zemi dopravit vzorky sesbírané roverem *Perservance* (**Obrázek 17**), který odstartoval 30. července 2020 a měl by přistát 18. února 2021 v oblasti kráteru Jezero [192].



Obrázek 17: Rover *Perservance*. Vlevo je model roveru a v pravo je fotografie roveru ve skutečné velikosti. Zdroj: mars.nasa.gov

Nicméně, do doby, než budou vzorky z Rudé planety dopraveny na Zemi (počítá se do roku 2030), budou jedinými vzorky jeho povrchu mart'anské meteority, u nichž se na základě chemické analýzy předpokládá, že z této planety pocházejí. Identifikace nalezených meteoritů probíhá na základě několika empirických poznatků, a to zejména výskytu na železo bohatých oxidů (magnetit, chromit, ilmenit), avšak za současné absence železa v neutrální kovové formě. To může být indikátorem silně oxidačního prostředí bohatého na železo, které se vyskytuje a s vysokou pravděpodobností vyskytovalo na Marsu. Dále lze také zmínit možnou přítomnost plynů zachycených v materiálu meteoritu [193], jejichž složení odpovídá atmosféře Marsu podle výsledků sondy Viking z roku 1976 v [194] a dalších misí. Právě pionýrské poznatky sondy Viking stály v roce 1983 za identifikací prvního mart'anského meteoritu ALH77005 nalezeného 29.12 1997 v Antarktidě [193].

Podrobnější popis chemie a mineralogie mart'anských meteoritů jsou shrnuty v předešlé autorově bakalářské práci [11]. K 25.březnu 2020 bylo na Zemi identifikováno již 257 mart'anských meteoritů o celkové hmotnosti téměř 200 kg [195]. Z toho plyne, že ačkoli je možné na Zemi nalézt a následně identifikovat vzorky mart'anského povrchu, tak

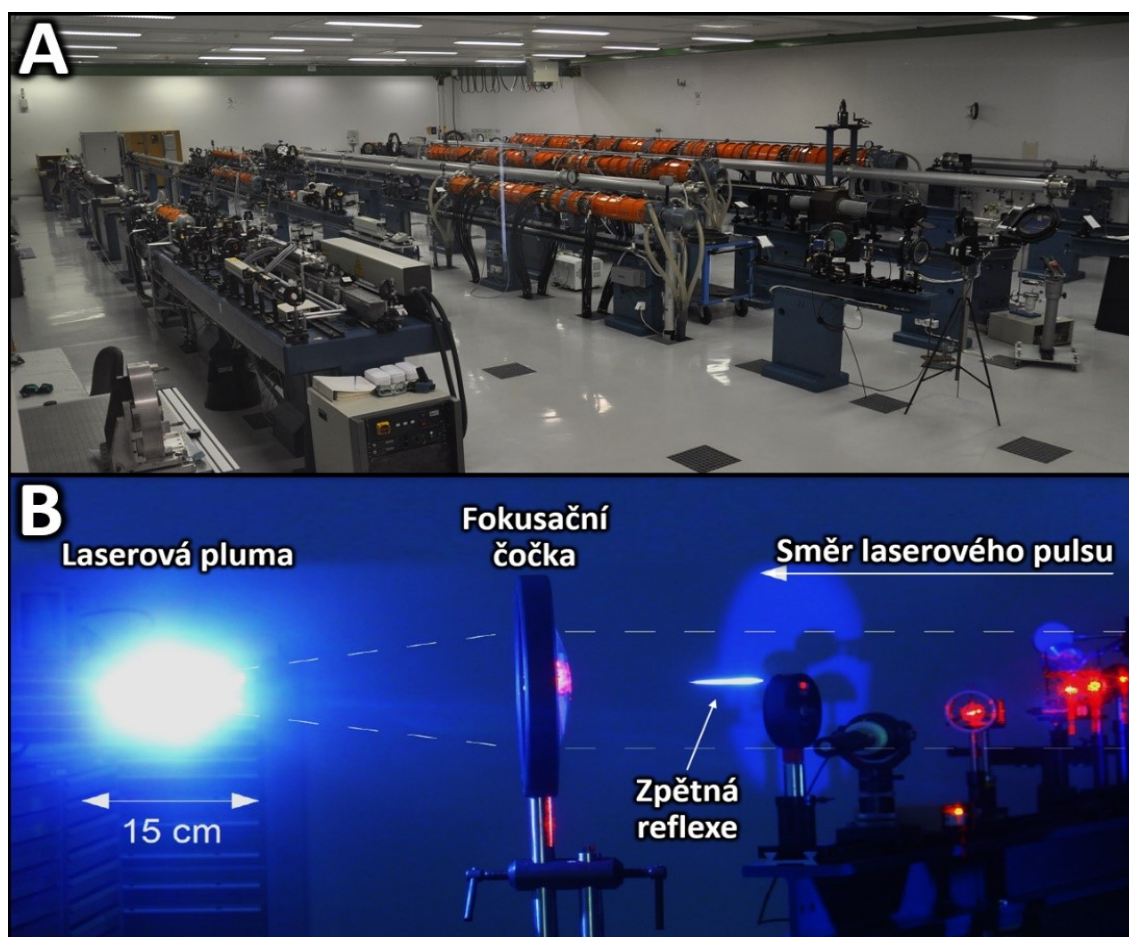
vzhledem k nalezenému množství, se stále jedná o relativně vzácné vzorky, a ačkoliv je možno mart'anské meteority zakoupit, jedná se o poměrně nákladnou komoditu. Například meteorit NWA12269 byl pořízen za částku 3900,- Kč za gram, vzorek meteoritu Nakhla nám byl věnován pro studijní účely, avšak v množství jen několika stovek miligramů. Vzorky povrchu Marsu nejsou zajímavé pouze z hlediska jejich chemie a mineralogie. Lze je využít v experimentech stejných či podobných těm, které jsou prováděny v rámci této práce, ale také při testování sond vyvíjených pro výzkum Marsu, jakožto simulaci prostředí, ve kterém se sonda bude pohybovat.

Z výše uvedených důvodů vyvinuli v roce 2007 vědci z *NASA JPL*, v rámci testování mise *Mars Phoenix Lander*, simulant mart'anského regolitu (*Mojave Mars Simulant*, MMS) [196]. Zdrojem materiálu pro tento simulant byl basalt těžný v západní části Mojavské pouště v USA.

V současné době je MMS těžen, zpracováván a distribuován společností *The Martian Garden*. [197] Společnost v současné době nabízí dvě verze simulantu, a to MMS – 1 a MMS – 2. Chemické a technické charakteristiky jednotlivých simulantů jsou uvedeny v **kapitole 5.1.3**.

2.7. Laser Asterix IV

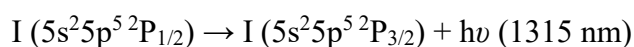
Asterix IV je sálový vysoce výkonný jódový laserový systém (**Obrázek 18**), který byl vyvinut v německém Ústavu Maxe Plancka pro kvantovou optiku v Garchingu u Mnichova. V současné době se jedná o jeden ze tří největších laserů v Evropě. Laser je v současné konfiguraci schopen na první harmonické frekvenci (1315 nm) emitovat pulsy o energii až 1 000 J. Vzhledem k optickým ztrátám v systému do interakční komory vstupuje svazek o energiích do kolem 650 J. Vlnová délka laserových svazků může být konvertována na druhou (658 nm, červenou) a třetí (438 nm, modrou) harmonickou frekvenci. Délka jednotlivých pulzů je 350 ps, díky čemuž dosahuje laser teoretického pulsního výkonu až 3 TW. Repetice jednotlivých pulzů činí 25-30 minut. Výstupní svazek laseru PALS je velmi kvalitní, tj. prostorově homogenní a stabilní. Optická dráha laseru je přibližně 160 m.



Obrázek 18: Laserový systém Asterix IV/PALS. Panel A: fotografie sálového laseru Asterix IV. Na fotografiích jsou jasně viditelné jednotlivé oscilátory (oranžová). Panel B: fotografie laserem indukovaného průrazu iniciovaného laserem Asterix IV. Foto na panelu A Dagmar Civišová ml., foto na panelu B Dr. Jiří Skála, schéma a popisky autor.

Princip

Asterix IV/PALS je plynový laser, jež využívá excitované atomy jódu ke generování záření v blízké infračervené oblasti, na základní vlnové délce 1315 nm. Jódový atom vzniká fotodisociací molekuly perfluorisopropyljodidu (C_3F_7I). Fotodisociace mateřské molekuly na excitovaný atom jódu a alkylový radikál je iniciována zábleskem UV výbojek. Excitované atomy jódu tvoří inverzní populaci vzhledem k energeticky níže ležícímu základnímu stavu. Tím jsou vznikají podmínky pro následnou laserovou akci, která probíhá mezi hladinami jemné struktury $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ základní konfigurace $5s^25p^5$ neutrálního atomu jódu:



Indukovanou emisí z této hladiny atomu jódu na základní energetickou hladinu je emitováno kvantum záření o energii

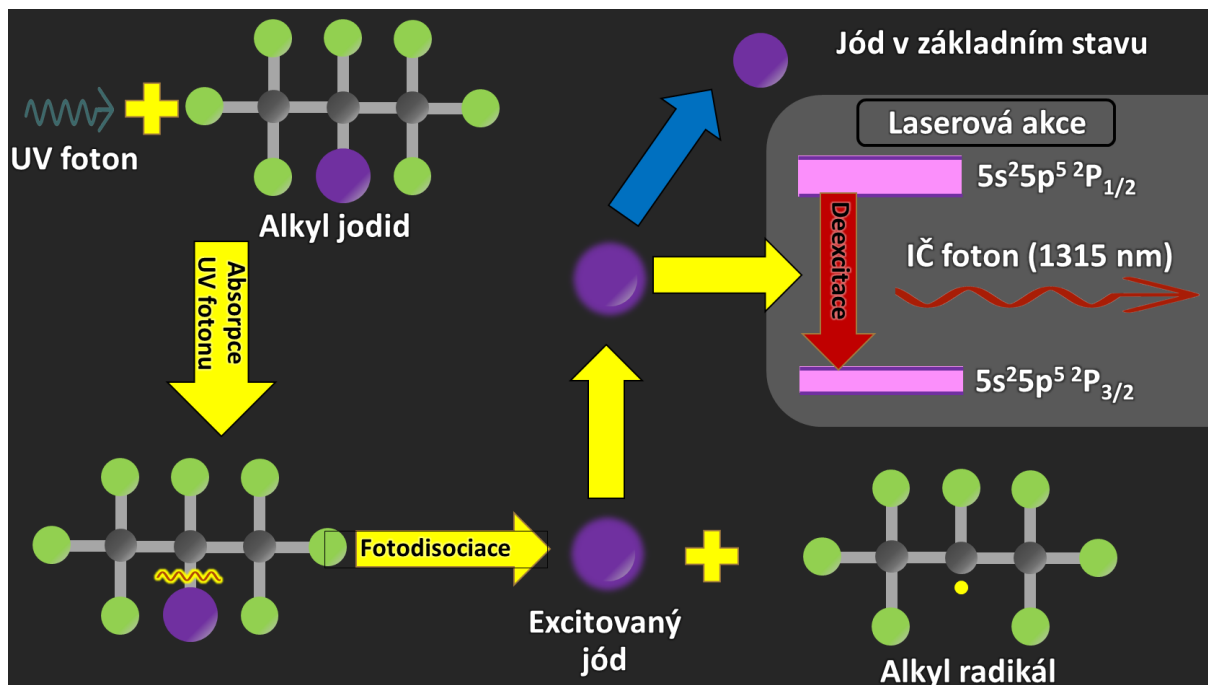
$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3)$$

kde ΔE je energie fotonu odpovídající danému přechodu, h je Planckova konstanta ($6.62607015 \cdot 10^{-34}$ J·s), ν je frekvence fotonu, c je rychlost světla ve vakuu ($2.98 \cdot 10^8$ m·s⁻¹) a λ je vlnová délka fotonu, která v tomto případě odpovídá hodnotě 1315 nm. Princip plynového laseru Asterix IV/PALS je schematicky zobrazen na **Obrázku 19**.

Přechod mezi hladinami $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ atomu jódu patří do skupiny magnetických dipólových přechodů. Vzhledem k tomuto faktu, přechod generuje oscilující magnetický dipólový moment. Z tohoto důvodu je výše zmíněný přechod charakterizován šesti blízkými spektrálními čarami, které jsou ve spektroskopické terminologii nazývány komponenty.

Aktivní medium laseru Asterix IV/PALS obsahuje kromě freonu C_3F_7I také inertní Ar, který zde má funkci pufrovacího plynu. Parciální tlaky obou složek, alkyljodidu i argonu, se v jednotlivých modulech laseru liší, nicméně, parciální tlak argonu vždy výrazně převažuje, a to řádově 1000 až 3000 mbar. Samotný argon k laserové akci nikterak nepřispívá, nicméně, má ve směsi tři významné funkce: (a) Zapříčiňuje větší kolizní prostředí v médiu, což se následně projeví tlakovým rozšířením emisních čar jódu. V konečném důsledku je dosaženo toho, že všech šest výše zmíněných spektrálních komponent se vlivem tlakového rozšíření překryje v jednu emisní linii. Tímto je zajištěno,

že se všech šest spektrálních komponent účastní laserové akce, což zvyšuje účinnost systému.

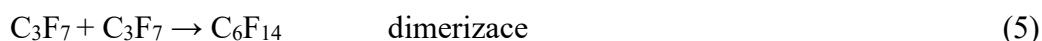


Obrázek 19: Laserový systém Asterix IV/PALS. Panel A: fotografie sálového laseru Asterix IV. Na fotografii jsou jasně viditelné jednotlivé oscilátory (oranžová). Panel B: fotografie laserem indukovaného průrazu iniciovaného laserem Asterix IV.

(b) Jeho přítomnost zlepšuje homogenitu čerpání v příčném směru tím, že „zředuje“ alkyljodid v aktivním prostředí tak, že parciální tlak alkyljodidu je nízký, přestože celkový tlak směsi, který je nutný pro výše popsany účel překrytí spektrálních komponent, je vysoký.

(c) Působí jako tepelný rezervoár, jež absorbuje část tepelné energie deponované do aktivního prostředí UV výbojkami, čímž je dosaženo výrazného omezení nežádoucího rozkladu aktivního média ve fotolyzované pracovní směsi.

Disociací vzniklé volné alkylové radikály, vytvořené fotodisociací a deexcitované neutrální atomy jódu jsou chemicky vysoce reaktivní a mají silnou tendenci podléhat řadě různých radikálových reakcí. Nejvýznamnějšími reakčními kanály jsou:

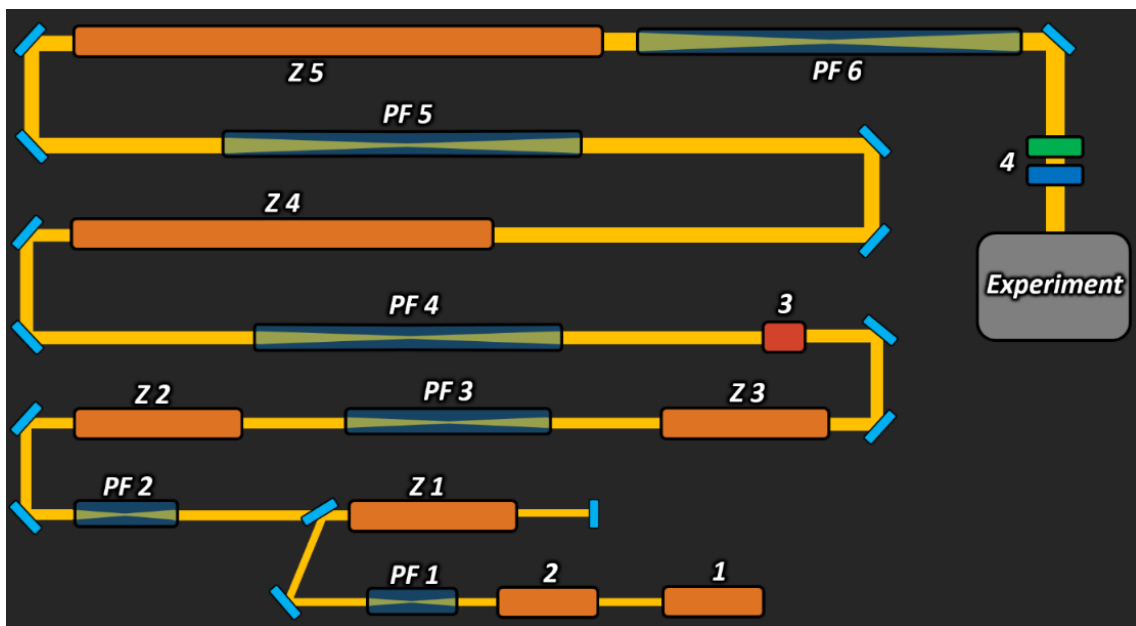


Zatímco konečné produkty dimerizace alkylových radikálů nemají vliv na další funkčnost pracovní směsi, molekulární jód velmi účinně zhasí inverzní populaci fotodisociovaného jódu a také má silné korozivní účinky. Z těchto důvodů je směs po každém výstřelu laseru vedena do kryogenních jednotek obsahujících kapalný alkyljodid. Teplota příslušné kryogenní jednotky je udržována na hodnotě, při které je tenze par kapalného alkyljodidu rovna jeho parciálnímu tlaku v pracovní směsi. Molekulární jód je zachycován v kapalném alkyljodidu, zatímco nové molekuly alkyljodidu jsou do směsi z kapalné fáze doplněny. Tímto způsobem se ozářená pracovní směs regeneruje a poté se vrací do příslušného laserového modulu.

Celkové uspořádání

PALS je jednosvazkový laserový systém, jež se skládá z oscilátorové sekce generující počáteční slabý puls a z řetězce pěti laserových zesilovačů, které tento puls postupně zesilují. Rozměry zesilovačů se postupně zvětšují, takže průměr zesilovaného svazku postupně roste, od počátečních 8 mm až po konečných 290 mm na výstupu z pátého zesilovače. Tím je udržována plošná hustota výkonu laserového svazku na hodnotě, při které ještě nemůže dojít k poškození povrchu jednotlivých optických prvků vlivem přílišné světelné zátěže. Zvětšování průměru laserového svazku je prováděno pomocí vložených prostorových filtrů, které současně zlepšují kvalitu zesilovaného svazku. Dalším velmi důležitým zařízením je Faradayův rotátor, který zabraňuje zesilování zpětně odražených paprsků, které by jinak mohli poškodit počáteční zesilovací stupně laseru. Výsledný laserový svazek poté odpovídá první harmonické frekvenci. V případě potřeby, je výstupní laserový puls konvertován pomocí konverzních krystalů na vyšší harmonické frekvence.

Výsledný laserový svazek je po průchodu šestým prostorovým filtrem zaveden do interakční komory, ve které je optickou fokusační soustavou soustředěn, dle požadovaných experimentů, na terčík (ablace) či může být soustředěn do plynné fáze (průraz). Hustota světelného výkonu v ohnisku menším než 0.1 mm dosahuje hodnot až $10^{16} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, což je o 6 řádů více, než je nutno k ionizaci plynného vzduchu laserovým zářením v oblasti vlnových délek blízkého infračerveného záření [198] Schéma laserového systému PALS je uvedeno na **Obrázku 20**.



Obrázek 20: Schéma PALS: 1 - řídicí oscilátor, 2 – předzesilovač, 3 – Faradayův oscilátor, 4 – konverzní krystaly, PF 1-6 – prostorové filtry, Z 1-5 – zesilovače.

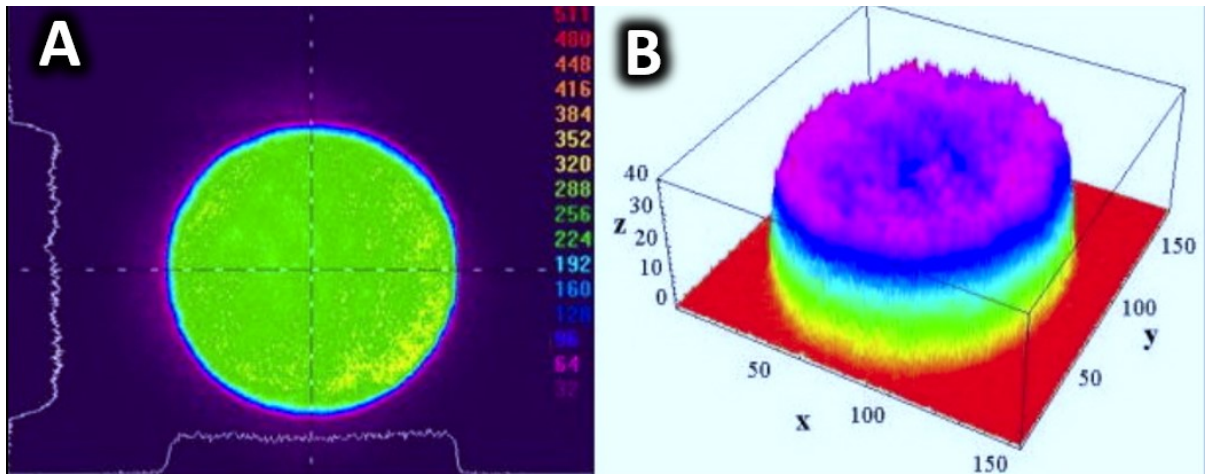
Výstupní parametry svazku

Stručná charakterizace hlavních provozních parametrů laserového systému PALS je uvedena v následující **Tabulce 4**:

Tabulka 4: Tabulka hlavních provozních parametrů laserového systému PALS [199].

Obecné	Základní vlnová délka	1315 nm
	Délka puls	200–300 ps
	Repetiční frekvence	25 min
	Stabilita výstupní energie (za 10 výstřelů)	$\leq \pm 1.5 \%$
Laserový svazek	Výstupní energie při délce pulsu 350 ps	1 000 J
	Pulsní výkon pro 350 ps	3 TW
	Průměr	290 mm
	Konverzní účinnost do 3ω	55 %

Charakteristickým rysem výstupního svazku laserového systému PALS je jeho vysoká prostorová homogenita, jež je zobrazena na **Obrázku 21**.



Obrázek 21: Panel A zobrazuje vrstevnicovou mapu prostorového rozložení intenzity po průřezu svazku. Panel B zobrazuje 3D prostorové uspořádání příslušného profilu [199].

3. Cíl práce

Cílem této práce bylo zhodnotit vliv impaktů těles meziplanetární hmoty v éře velkého bombardování na chemickou evoluci a prebiotickou syntézu v prostředí raných terestrických planet, a to zejména v kontextu raného Marsu a rané Země a dále diskutovat přínos pozorování exoplanet pro poznání prebiotických procesů zejména v kontextu mise satelitu ARIEL. Na základě na základně známých teorií týkajících se geochemie terestrických planet a historie jejich vývoje ve sluneční soustavě byl navržen scénář chemických transformací (dále viz kapitola 2.4.) a vysloveny základní hypotézy pro experimentální i teoretickou práci.

Pro porozumění vlivu impaktů mimozemských těles na chemické úrovni bylo nejprve dílčím cílem popsat prvkové a mineralogické složení primitivního meteoritu, konkrétně meteoritu Porangaba, jehož analýza řadou instrumentálních technik přispěla také k rozšíření seznamu detailne popsaných meteoritů s rodokmenem, který je v současné době pouze 32. Analýza byla zaměřena na stanovení kovů, zejména pak železa, a to s ohledem na navržený scénář katalytického působení na kovy bohatých jíílů v prebiotické syntéze, vzniklých vodní alterací impaktních kráterů. Navazujícím cílem bylo studium přímého vlivu impaktu do prostředí šesti modelových atmosfér planet vykazujících vysokou vulkanickou aktivitu podobně jako raná Země nebo Mars a jejich experimentální simulace pomocí vysoce výkonného laserového systému PALS. Tyto experimenty umožňují napodobnit přímý vliv impaktu na chemickou změnu atmosférického složení.

Na základě dílčích pozorování, kdy byl jako jeden z produktů impaktní chemie modelových vulkanických atmosfér identifikován OCS, je práce dále zaměřena na studium chemické stability této molekuly v simulovaném v post-impaktním prostředí různých minerálů, reprezentujících planetární povrch. Podrobná experimentální studie předmětných systémů dále umožnila rozšířit práci o téma prebiotické syntézy v impaktním kráteru se speciálním zaměřením na zcela novou hypotézu možné introdukce síry do prebiotických molekul v přímém důsledku post-impaktní chemie. Jako modelový prekursor byl volen formamid v systému různých jíílů, na jejichž vznik v prostředí reálné planety lze usuzovat například právě alterací impaktního materiálu. Introdukce síry byla mimo OCS studována i v systémech obsahujících CS₂ jako další možný produkt vulkanické chemie.

4. Experimentální část

V této části bude postupně uveden přehled použitých experimentálních technik a analytických metod (*kapitola 4.1.*). Dále bude popsáno provedení jednotlivých experimentů (*kapitola 4.2.*) a na závěr bude uveden přehled charakteristik použitých materiálů (*kapitola 4.3.*).

4.1. Metody

V této části bude uveden přehled všech použitých experimentálních technik a analytických metod.

4.1.1. Prvková a mineralogická analýza meteoritu Porangaba

Prvkové složení, mineralogie a petrografie meteoritu Porangaba byla studována níže uvedenými analytickými technikami.

4.1.1.1. AAS

Obsah prvků Fe, Ni, Co, Mg, Al, Na, Ca, K, Mn, Cr a Ti v části vzorku B (**Obrázek 30, Panel C**) byl stanoven technikou AAS. Toto referenční stanovení bylo provedeno Ing. Bárrou Drtinovou, Ph.D. na Katedře jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze. Vzorek meteoritu o hmotnosti 9 g byl rozdrcen v achátové misce. Pomocí magnetu a filtračního papíru byly vzájemně separovány magnetická frakce (2.47 g) a nemagnetická frakce (6.25 g). Tento postup byl zvolen podle předešlých publikací.[200]–[202] Následně byly obě frakce rozpuštěny v kyselině za použití destilovaných ultra čistých rozpouštědel.

Podle Weltena a kolektivu [201], byla magnetická frakce očištěna od silikátů za použití HCl a koncentrované HF. Hmotnost vzorku byla takto redukována z 0.7 g na 0.25 g. Alikvota vážící 0.1 g byla následně rozpuštěna v HNO₃/HCl (1:2) a poté pomalu evaporována. Zbylá část byla rozpuštěna v HNO₃ a poté přenesena do demineralizované vody (9.7 % vzorku zůstalo nerozpuštěno). Nemagnetická frakce byla vystavena působení směsi koncentrované HF/HCl a následně byla přidána HNO₃ (22.2 % vzorku zůstalo nerozpuštěno).

Stanovení bylo provedeno na přístroji Spectr AA – 240 FS (Vrian) s vyhodnocovacím programem v režimu PROMPT (maximální doba měření vzorku 10 s). Standardy byly připraveny z certifikovaných kalibračních roztoků Astasol (Analytika s.r.o.) Fe, Na a

K byly stanoveny v vzduch-acetylenovém plameni a další prvky v N₂O-acetylenovém plameni. Pro potlačení ionizace v případě Na, K a Ca byl přidán roztok CsCl, aby byla ve všech vzorcích získána konečná koncentrace 1000 mg/l Cs, a to ve všech vzorcích včetně slepého pokusu. Byla provedena korekce nespécifické absorpce měření bylo provedeno s maximální chybou ± 3 %.

4.1.1.2. LA-ICP-MS a ICP-MS

Lokální mikroanalýza hlavních, vedlejších a stopových prvků ve vzorku meteoritu byla stanovena technikou LA-ICP-MS. Toto referenční stanovení bylo provedeno Mgr. Tomášem Vaculovičem, Ph.D. na Katedře chemie PŘF MUNI. Laserová ablace byla prováděna na 35 bodech. Instrumentace se sestávala z laserového systému LSX-213 G+ (Teledyne, USA) a kvadrupólovým ICP-MS analytickým systémem Agilent 7900 (Agilent Technologies, Japan). Ablací systém se sestával z Nd:YAG pulsního laseru emitujícího záření o vlnové délce 213 nm. Vzorek byl umístěn do ablační cely (Supercell®, New Wave, USA), ve které docházelo k interakci s laserovými pulsy. Ablovaný materiál byl transportován nosným plynem (helium) o konstantním průtoku 1.0 l/min do ICP-MS systému. K nosnému plynu nesoucímu ablovaný materiál vzorku, byl za ablační celou přimícháván argon o průtoku 0.6 l/min.

Stanovení celkového obsahu prvků ve vzorku meteoritu bylo provedeno na stejném pracovišti, a to technikou ICP-MS (Agilent 7900). Pro ICP-MS analýzu bylo rozpuštěno 0.5 g vzorku v 5 ml lučavky královské. Takto připravené vzorky byly udělány v tripletech. Před samotnou analýzou byly jednotlivé triplety zředěny ředícím faktorem 100.

Parametry ICP-MS analýzy (průtok plynu, hloubka vzorkování, elektrostatické napětí čoček v MS) byly optimalizovány s ohledem na maximalizaci S/N poměru a hodnotu poměru signálů ThO⁺/Th⁺ nižší než 0.2 % a U⁺/Th⁺ nižší než 1.1 %. Veškerá LA-ICP-MS měření byla provedena v jednom vrtném režimu s průměrem laserového bodu 100 μm s laserovým tokem 7.5 J/cm² a repetiční frekvencí 10 Hz. Pro kvantifikace byly použity certifikované referenční materiály NIST 610. Všechna měření byla normalizována na celkový kyslík.

4.1.1.3. CF-LIBS

V naší laboratoři na Oddělení spektroskopie ÚFCH JH byla zkoumána část vzorku B meteoritu Porangaba (**Obrázek 30, Panel B1-B2**). Bez jakýchkoli preanalytických úprav byl řez povrchu ablován pulsním nanosekundovým ArF laserem. Vlnová délka pulsu v oboru tvrdého UV záření činila 193 nm, délka pulsu byla 12 ns, repetiční frekvence činila 10 Hz a výstupní energie byla 180 mJ. Pulsy byly fokusovány do ablační spotu o velikosti cca 1 mm². Ablace probíhala v 10 Torech vzduchu. Emisní signál plazmatu byl kolimován a snímán pomocí vysoce rozlišeného Echelle spektrografu (ESA 4000, LLA Instruments GmbH, Německo). Spektrograf má schopnost simultánně snímat spektra v rozsahu 200–700 nm, a to s efektivním rozlišením od 0.005 nm (na 200 nm) do 0.019 nm (na 780 nm). Všechna atomární spektra pořízená tímto Echelle spektrografem byla kalibrována na kalibrační rtuťové linie. V rámci těchto měření byl spektrograf nastaven na triggování 12 ns laserových pulsů. Snímání emisního signálu bylo nastaveno na 4 μs po skončení pulsu. Integrační doba snímání signálu činila 5 μs. Pro výsledné spektrum bylo akumulováno 30 měření. Simultánně byla měřena nízcí rozlišená emisní spektra, a to pomocí QHI astronomické kamery vybavené 1/1000 mm holografickou mřížkou. Výsledné rozlišení spekter činilo 0.4 nm/px. Prvkové složení bylo vypočteno pomocí bezkalibrační metody.[11], [12], [203]

4.1.1.4. SEM EDS/WDS a EBDS

Část A vzorku meteoritu Porangaba (**Obrázek 30, Panel A1-A2**) byl vyleštěn a elektrodepozicí byla nanесena cca 30 nm silnou vodivostní vrstva uhlíku. Petrografické vlastnosti, společně s texturálními a mineralogickými charakteristikami byly studovány pomocí petrografického mikroskopu LEICA DMLP.

Skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA 3GMU (Česká geologická služba v Praze, Česká republika) byl použit pro všechny mikroanalytické studie a pro sběr snímků zpětně odražených elektronů a elementárních distribučních map. Minerální složení bylo stanoveno pomocí automatického analytického systému AZtec Energy OXFORD INSTRUMENTS s energeticky disperzním rentgenovým detektorem SDD X-MaxN 80 Premium (EDS) a vlnově disperzním rentgenovým detektorem Wave 700 (WDS) pro rentgenové vlnové délky. Oba analytické systémy instalované na zmíněném

skenovacím elektronovém mikroskopu TESCAN MIRA 3GMU byly použity pro současnou EDS/WDS analýzu.

Pro EDS/WDS analýzu bylo použito urychlujícího napětí 15 kV, proudové hodnotě svazku 20 nA a průměru paprsku 0,090 μm . Pro simultánní analýzu EDS/WDS byla pro standardizaci a kalibrační postupy použita kombinace přírodních a syntetických standardů.

Snímky difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD) a elementární distribuční mapy byly generovány pomocí urychlujícího napětí 15 kV a 2–10 nA rozsahu proudové hodnoty paprsku.

Obrazy zpětně odražených elektronů (BSE) a elementární EDS rentgenové distribuční mapy byly generovány pomocí urychlujícího napětí 15 kV a 2 až 10 nA rozsahu proudu paprsku. Software AZtec Energy Automated byl použit k sběru elementárních plošných distribučních map zahrnujících kompletní oblast studovanou oblast pro co možná nejvyšší reprezentativnost shromážděných datových souborů. Každá elementární distribuční mapa byla shromážděna s rozlišením 512 x 512 pixelů s velikostí pixelu 1 μm .

Integrovaný systém zpětně odražených elektronů (EBSD) od firmy Oxfor Instruments AZtec HKL Automated, instalovaný na výše zmíněném skenovacím mikroskopu, byl použit pro potvrzení mikrostrukturálních charakteristik studovaného materiálu. Podmínky měření: 15 mm vzdálenost systému od povrchu vzorku, 20 kV urychlující napětí a hodnota proudu elektronového svazku 3,5 nA.

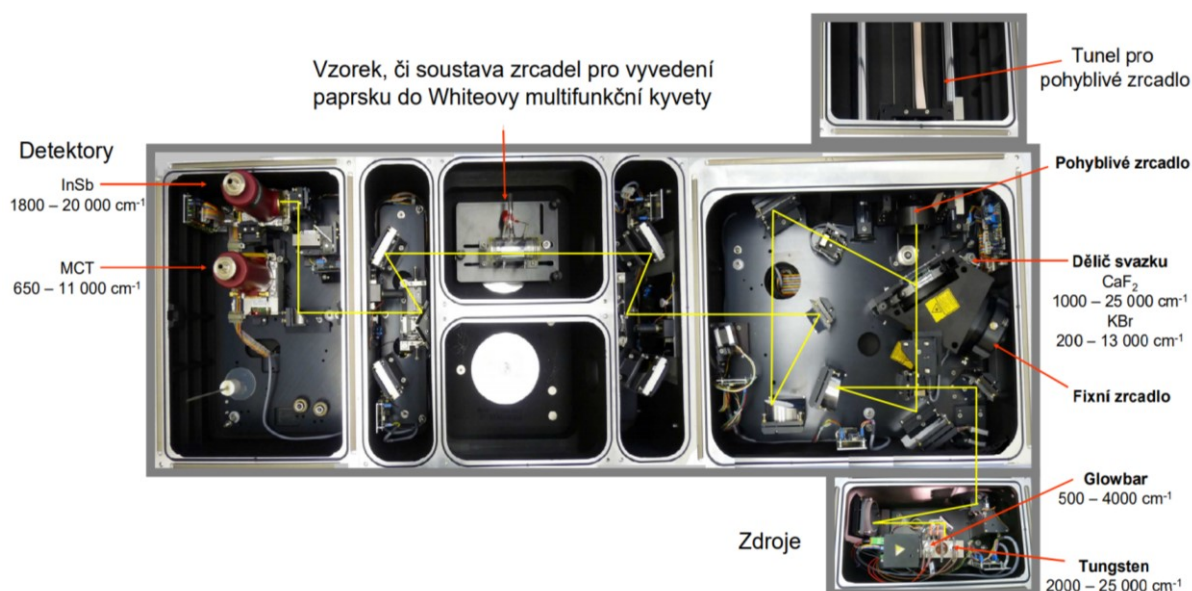
Postup SEM EDS/WDS analýzy publikován již v autorově bakalářské práci [11].

4.1.2. Interakční experimenty

Vysokorychlostní impakt tělesa meziplanetární hmoty do modelových atmosfér byl simulován pomocí vysokoenergetického laserem indukovaného průrazu (*z angl. Laser Induced Breakdown, LIBD*). Ten byl generován pomocí infračerveného plynného laseru Asterix IV v badatelském středisku PALS (*Prague Asterix Laser System*) [199]. Tento systém je schopný generovat pulsy v infračervené oblasti o vlnové délce 1315 nm. Délka jednotlivých pulsů je 350 ps. Energie jednotlivých pulsů činila 150 J. Repetiční frekvence laseru je přibližně jeden puls za 25-30 minut.

4.1.3. Analýza plynné fáze vzorků

Kvalitativní i kvantitativní analýza plynných fází vzorků byla provedena měřením jejich absorpčních spekter metodou vysoce rozlišené infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (*High Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, HR-FTIR), a to pomocí HR-FTIR spektrometru Bruker IFS 125HR (Bruker Optics, GmbH, Německo). Ten, na rozdíl od klasických spektrometrických metod, nevyužívá mřížky či hranolu, coby monochromátoru, ale funkci disperzního prvku přejímá tzv. Michelsonův interferometr, díky němuž lze dosáhnout spektrálního rozlišení až 0.002 cm^{-1} . Schéma spektrometru je uvedeno na **Obrázku 22**.



Obrázek: 22: Schéma spektrometru Bruker IFS 125 [204].

Při experimentech bylo standardně používáno rozlišení $0.05\text{-}0.02 \text{ cm}^{-1}$, které vzhledem k Dopplerovým šířkám molekul v oboru středního a blízkého IČ záření zcela dostačuje k jejich rozlišení. Kromě toho na základě našich zkušeností s tímto přístrojem zvolené rozlišení je optimálním kompromisem mezi dobou měření a optimálními poměrem signálu k šumu. Pro měření absorpčních spekter ve střední infračervené oblasti (*Middle-Infra Red region*, dále *MIR*) byl použit jako zdroj emitující elektromagnetické záření pro měření ve spektrálním rozsahu $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ zdroj Glowbar a tekutým dusíkem chlazený polovodičový detektor na bázi rtuti, kadmia a telluru (*Mercury Cadmium Tellur*, dále *MCT*) detekující signál v oblasti $650\text{-}11\,000 \text{ cm}^{-1}$. Pro měření absorpčních spekter

v blízké infračervené oblasti (*Near-Infra Red region, NIR*) byla použita wolframová žárovka (*Tungsten*) emitující elektromagnetické záření pro měření v rozsahu 2000–25 000 cm^{-1} a tekutým dusíkem chlazený polovodičový detektor na bázi india a antimonu (*IndiumAntimon (Sb), InSb*) detekující signál v oblasti 1800–20 000 cm^{-1} . Jako dělič svazku (*beamsplitter*) byl ve všech experimentech použit KBr. Pro zvýšení poměru signálu k šumu bylo pro jednotlivá spektra používána kumulace 25–200 skenů. Interferogramy byly apodizovány v softwaru OPUS pomocí Blackman-Harrisovy apodizační funkce. Při vyhodnocování dat, bylo každému spektru dodatečně vyhlazeno (z angl.: *post-zerofilling, spline funkce: faktor 4*).

Kvalitativní identifikace jednotlivých látek ve spektrech byla provedena na základě porovnání naměřených spekter s již dříve změřenými spektry v naší interní databázi či identifikací absorpčních pásů jednotlivých molekul s on-line dostupnou databází *NIST WebBook Chemie* [205]. Z hlediska kvantitativního vyhodnocení, byla pro každou látku integrována oblast deseti náhodně vybraných linií jednotlivých rotačně-vibračních přechodů. Současně bylo provedeno kalibrační měření čistých plynů (Linde Gas, Německo). Na základě kalibračního měření byl stanoven parciální tlak jednotlivých látek v kyvetě při daném měření. Věškeré zpracování a nakládání s daty bylo provedeno pomocí softwarů OPUS Software 6.0 (Bruker, Německo) a Origin 8.0 (OriginLab, USA).

4.1.4. Analýza kondenzované fáze vzorků

Netěkavé fáze vzorků byly kvalitativně i kvantitativně analyzovány pomocí plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry, dále GC-MS*) a paralelně pomocí kapilární zónové elektroforézy.

4.1.4.1. GC-MS

Po ukončení jednotlivých experimentů, bylo, jak do laserem nastřílené kyvety, tak do termolytických baněk, přidáno alikvotní množství methanolu. Vnitřek kyvety či v případě termolytických pokusů s Fe-smektity baněk byl poté macerován po dobu 2 hodin. Následně bylo z každého vzorku odebráno 100 μl do vialky. Takto odebrané vzorky byly v příslušných vialkách čerpány do vakua, a to do doby, dokud nebylo jasně viditelné odpaření veškeré kapalně fáze. U jednotlivých vzorků bylo nutné před GC-MS analýzou provést derivatizaci. Ta byla provedena derivatizační technikou, jež byla vyvinuta v naší

laboratoři. K odpařenému vzorku bylo přidáno 50 μ l derivatizačního činidla N-(terc-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluoracetamid (Sigma Aldrich; 99% (hm %/hm %), MTBSTFA, CAS 77377-52-7) a 150 μ l aprotického pyridinového rozpouštědla (Scharlau; 99.5 hm. % bezvodé). Poté byly jednotlivé vzorky temperovány na teplotu 110 °C po dobu 2 hodin. Následně byly jednotlivé vzorky podrobeny samotné GC-MS analýze. Ta byla provedena pomocí plynového chromatografu *Thermo Scientific Trace 1300* (GC) spojeného s hmotnostním spektrometrem *Thermo Scientific MS 1100* (MS, Thermo Scientific, USA). Zmíněný plynový chromatograf byl vybaven nepolární kapilární kolonou TraceGOLD TG-5MS o délce 30 m (95 % dimethylpolysiloxan, 5 % fenylmethylpolysiloxan. Pro analýzu plynových chromatogramů byl použit program *Xcalibur* společně s knihovnamí hmotnostních spekter databáze NIST. Kvalitativní analýza jednotlivých separovaných analytů byla provedena na základě shody retenčního času píku a současně i hmotnostního spektra známého standardu. Kvantitativní vyhodnocení bylo poté provedeno na základě kalibrace pomocí čistých standardů.

4.1.4.2. CE

Komparativní analýza kondenzované fáze termolyzovaných vzorků byla provedena kapilární elektroforézou (CE) pracovníky Laboratoře bioanalýzy a zobrazování na Ústavu chemie a biochemie Mendelovy univerzity v Brně.

Všechny vzorky byly kvantitativně převedeny do nových zkumavek. Pokud vzorek obsahoval například jílový sediment, bylo přistoupeno k centrifugaci po dobu 10 minut při 9000 otáčkách, následně byl odebrán supernatant. Před analýzou byly v případě potřeby jednotlivé vzorky 10 až 20x ředěny destilovanou vodou.

Pro separaci nukleových bází byla použita kapilární elektroforéza 7100 (Agilent Technologies, Německo) s absorpční detekcí. Všechny nukleové báze mají ve struktuře alespoň jeden aromatický kruh, a jsou tedy schopny absorbovat UV záření s vlnovou délkou v rozmezí 250-270 nm; pro detekci byla volena standardní vlnová délka 260 nm.

Separace probíhala v kapiláře z taveného oxidu křemičitého s vnitřním průměrem 75 μ m, celkovou délkou 64,5 cm a účinnou délkou 56 cm. Jako základní elektrolyt byl použit 40 mM borátový pufr pH 9,8 s přídatkem 60 mM dodecylsírany sodného. Vzorek byl dávkován hydrodynamicky při tlaku 40 mbar po dobu 5 s. Vložené napětí bylo 15 kV. Před každou analýzou byla kapilára promyta po dobu 100 sekund roztokem elektrolytu.

4.2. *Návrh a instrumentace experimentů*

V této sekci bude postupně uveden přehled všech provedených experimentů.

4.2.1. *Prvková a mineralogická analýza meteoritu Porangaba*

Vzorek meteoritu Porangaba byl podroben prvkové, mineralogické a petrografické analýze. Vzorek meteoritu vážící 26.7 g byl rozdělen na dvě poloviny (**Obrázek 30**). Mineralogické a petrografické analýzy jedné poloviny (**Obrázek 30, Panel A1-A2**) byla provedena v Laboratoři Elektronové mikroskopie a mikroanalýzy České geologické služby v Praze. Povrch meteoritu byl zmapován metodou skenovací elektronové mikroskopie (*Scanning Electron Microscopy, dále SEM*). Mineralogie a prvkové složení meteoritu bylo zjištěno pomocí Energeticky disperzní a vlnově disperzní rentgenové spektroskopie (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy/ Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS/WDS*) společně s difrakcí zpětně odražených elektronů (*Electron BackScatter Diffraction, EBSD*).

Druhá polovina vzorku (**Obrázek 30, Panel B1-B2**) byla podrobena prvkové analýze. Vzhledem k výrazné heterogenitě vzorku bylo prvkové složení meteoritu studováno, kromě EDS/WDS, dalšími čtyřmi analytickými technikami. Jednalo se o laserovou ablací ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, dále LA-ICP-MS*), bezkalibrační spektroskopii laserem indukovaného průrazu, resp. bezkalibrační laserovou ablační spektroskopii (*Calibration Free – Laser Induced Breakdown Spectroscopy, dále CF-LIBS*), atomovou absorpční spektrometrií (*Atomic Absorption Spectroscopy, dále AAS*), hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy, dále ICP-MS*).

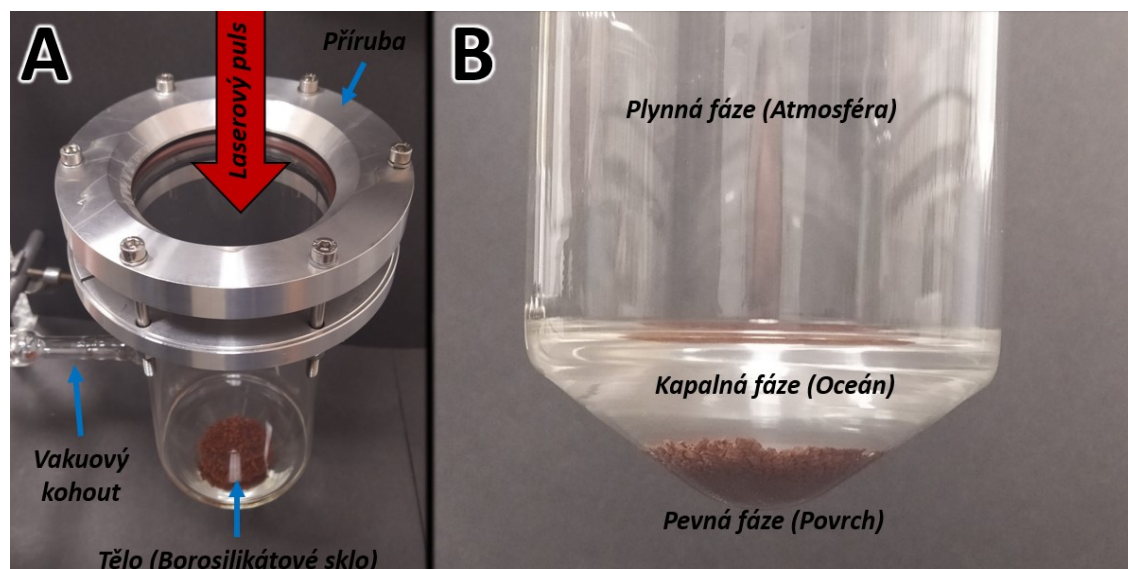
CF-LIBS analýza byla provedena v Laboratoři laserové spektroskopie na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR. Analýza AAS byla provedena na Katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské, Českého vysokého technického učení v Praze. Analýzy ICP-MS a LA-ICP-MS byly provedeny na Katedře chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity v Brně.

EDS/WDS analýza představovala nedestruktivní, CF-LIBS a LA-ICP-MS semidestruktivní a AAS a ICP-MS destruktivní analýzu vzorku.

Petrografická a mineralogická studie meteoritu pomocí SEM EDS/WDS a EBDS analýz, společně s prvkovou analýzou CF-LIBS, byly podrobně řešeny a popsány v rámci autorovy bakalářské práce [11]. Nicméně, vzhledem ke komplexní prezentaci studie tohoto meteoritu a vzájemným porovnání s výsledky ostatních analýz, budou postupy a výsledky těchto dříve publikovaných analýz v kontextu studované problematiky stručně popsány také v této práci.

4.2.2. *Impaktem iniciovaná transformace planetární atmosféry*

Jednotlivé plynné směsi byly přečerpány vakuovou linkou dokyvety speciálně zhotovené pro tento experiment (**Obrázek 23**). **Panel A** zobrazuje tělo kyvety, jež je tvořeno borosilikátovým sklem, ke kterému je pomocí kovové příruby a vitonového těsnění přichyceno okno transparentní pro svazek výkonového laseru PALS (1315 nm). Takto sestavená kyveta tvoří hermeticky uzavřený systém, jež je nejdříve přes vakuový kohout evakuován a následně naplněn příslušnou plynnou směsí. V případě experimentálního designu zde popsaného pokusu, může být před uzavření do kyvety přidána kapalná i pevná fáze. **Panel B** ukazuje detailní pohled na uspořádání interakčních experimentů, jež může být v jednom běhu tvořena jak plynnou, tak i kapalnou a pevnou fází.



Obrázek 23: Kyveta navržená speciálně na laserové interakční experimenty. **Panel A:** Celkový pohled na hermeticky uzavřenou kyvetu. **Panel B:** Detailní pohled na možnou strukturu interakčních experimentů, jež může být v jednom experimentu tvořena jak plynnou, tak i kapalnou a pevnou fází. V rámci zde prezentovaného experimentu bylo použito uspořádání obsahující pouze plynnou.

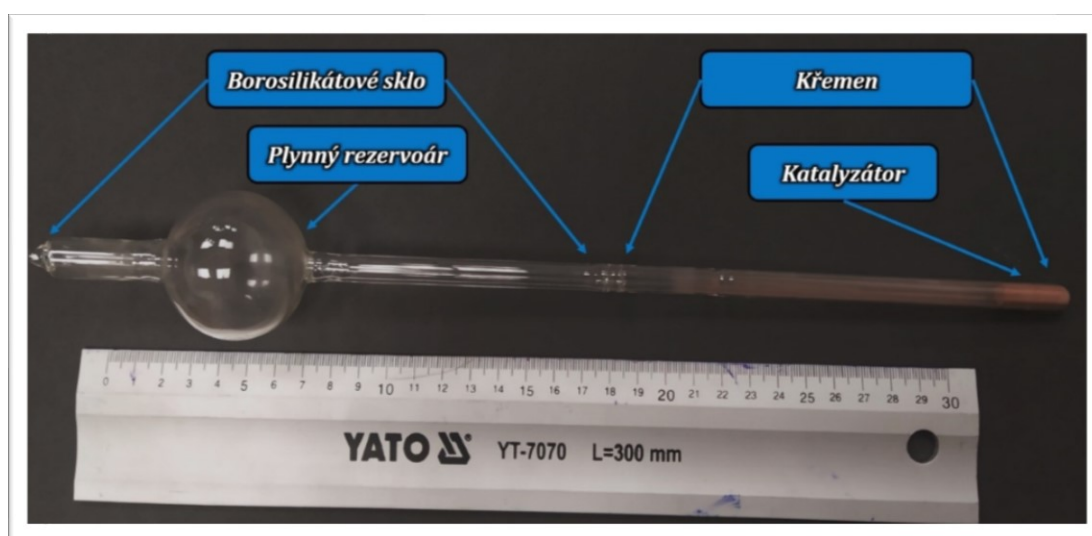
V rámci této práce bylo navrženo celkem šest modelových směsí reprezentujících vulkanické atmosféry (**Tabulka 5**).

Tabulka 5: Návrh složení modelových vulkanických atmosfér

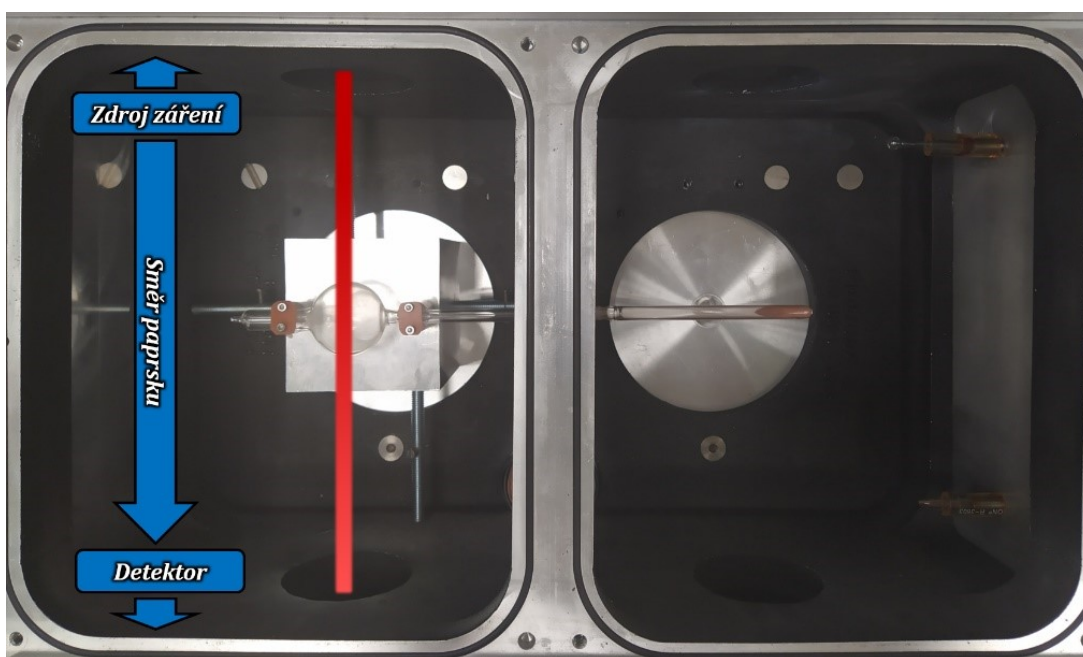
Iniciační směs	Složení [obj. %]								Tlak [atm]	Poznámka
	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	H ₂ S	SO ₂		
V1	1	20	30	20		9		20	1	Neutrální
V2	1	20	30	5		24	20		1	Redukovaná – méně CH ₄
V3	1	20	20	10		29	20		1	Redukovaná – více CH ₄
V4	1	20	30	19		10	10	10	1	H ₂ S i SO ₂
V5	1		30		20	29		20	1	Oxidovaná bez CH ₄ a CO ₂
V6	1	20	35			24	20		1	Redukovaná bez CH ₄

4.2.3. Studium stability OCS na povrchu minerálů

Pro experimenty mající za cíl test stability OCS na površích různých minerálů, byla připravena speciální kyveta (**Obrázek 24**). Vrchní část kyvety byla tvořena borosilikátovým sklem. Na vrchní straně byla také vytvořena koule o průměru 47 mm, sloužící jako rezervoár plynné fáze. Ta také následně sloužila jako měrná kyveta pro spektroskopickou detekci. Ve spodní části kyvety se nacházel rezervoár pro zkoumanou pevnou fázi.



Obrázek 24: Schéma kyvety týkající se experimenty stability OCS na površích minerálů.



Obrázek 25: Měření vzorků série OCS – 1 až OCS – 10. Jednotlivé vzorky byly vkládány komory spektrometru, jež byla následně pokaždé zčerpána do vakua, řádově na 10^{-2} Torr. Paprsek spektrometru procházel plyným rezervoárem kyvety.

Bylo připraveno celkem 10 vzorků (**Tabulka 6**). Vzorek OCS – 01 neobsahoval žádný katalyzátor a byl tedy využit jako slepý vzorek, jehož účelem bylo dokázat, že v nepřítomnosti katalyzátoru je OCS stabilní a že se jeho parciální tlak kyvetě nemění. Vzorky OCS – 01 a OCS – 03 obsahovaly katalyzátory Fe_2O_3 a TiO_2 v modifikaci anatasu, oba čistoty *p.a.* Vzorek OCS – 03 obsahoval práškový montmorillonit K10. Vzorky OCS – 06, OCS – 08, OCS – 10 obsahovaly simulanty mart'anského regolitu MMS – 1 (M-5), MMS – 2 (M-4) a MMS – 1 (M-3). Vzorky OCS – 05, OCS – 07 a OCS – 09 obsahovaly ve stejném pořadí, stejné simulanty, avšak navážky těchto vzorků byly předem žíhány na $155\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin.

Všechny kyvety byly naplněny přibližným množstvím 1.7 g příslušného sorbentu. Poté byly společně připojeny na vakuovou linku a po dobu 2 hodin čerpány do vakua, řádově na 10^{-2} Torr. Následně byla linka naplněna OCS do ustáleného tlaku 100 Torr. Následně byly jednotlivé vzorky od linky uzavřeny vakuovým kohoutem, aby nedocházelo k případné difúzi produktů do linky a jejich mísení mezi jednotlivými vzorky. Následně byly jednotlivé kyvety pomocí kyslíkového plamene odtaveny od vakuové linky a

jednotlivě podrobeny prvnímu měření, jež odpovídalo času 0 hod. Jednotlivé vzorky byly následně měřeny v časovém intervalu 0 hod – cca 4000 hod.

Tabulka 6: Složení jednotlivých vzorků pro experimenty testování stability na površích minerálů

Vzorek	Katalyzátor	m (kat)	p (OCS)	Žihání
		g	Torr	155 °C
OCS – 01	-	-	100	-
OCS – 02	Fe ₂ O ₃	1.7	100	Ne
OCS – 03	Montmorillonit	1.7	100	Ne
OCS – 04	TiO ₂ (Anatas)	1.7	100	Ne
OCS – 05	MMS – 1 (M-5)	1.7	100	Ano
OCS – 06	MMS – 1 (M-5)	1.7	100	Ne
OCS – 07	MMS – 2 (M-4)	1.7	100	Ano
OCS – 08	MMS – 2 (M-4)	1.7	100	Ne
OCS – 09	MMS – 1 (M-3)	1.7	100	Ano
OCS – 10	MMS – 1 (M-3)	1.7	100	Ne

Vysoce rozlišená infračervená spektra plynné fáze vzorků byla měřena na přístroji Bruker IFS 125HR (Bruker Optics, GmbH, Germany). Jednotlivé vzorky byly vloženy do spektrometru tak, aby paprsek záření procházel plynným rezervoárem kyvety (**Obrázek 25**). Měření bylo prováděno v oblasti NIR, a to v rozsahu 2000–4000 cm⁻¹. Jako zdroj záření byl použit Tungsten a jako detektor byl použit InSb. Rozlišení spekter činilo 0.05 cm⁻¹ a výsledné měření bylo tvořeno průměrem 25 skenů. Kvalitativní identifikace složek přítomných ve směsi byla provedena na základě identifikace absorpčních pásů daných molekul. Kvantitativní vyhodnocení bylo provedeno na základě měření kalibrační závislosti čistých standardů plynů.

Detekce CS₂

Vzhledem k nemožnosti detekovat CS₂ v kyvetách vzorků série OCS – 1 až OCS – 10, bylo nutné najít jiný způsob, jak CS₂ detekovat. Důvodem je fakt, že borosilikátové sklo (SIMAX) je transparentní pro elektromagnetické záření ve spektrálním rozsahu 40 000 –

$2\ 200\ \text{cm}^{-1}$, avšak nejintenzivnější molekulární pás, $\nu_3\ \text{CS}_2$, se středem na $1\ 535\ \text{cm}^{-1}$, nelze touto metodou detekovat. Z těchto důvodů proto musel být navržen jiný způsob, jak CS_2 ve směsi prokázat.

Pro úspěšné provedení experimentu bylo zapotřebí otevřít zatavenou kyvetu v hermeticky uzavřeném prostoru tak, aby nedošlo ke kontaminaci plynné fáze vzorku okolní atmosférou. Podle dříve publikovaných výsledků Civiše a kol. [206], bylo zjištěno, že vzniklý CS_2 se sorbuje na povrchu katalyzátoru a pro jeho desorpci do plynné fáze bylo nutné pevnou fazi katalyzátoru několik hodin inkubovat v atmosféře ve s čistým O_2 tak, aby došlo k desorpci CS_2 (kyslík má k oxidům vyšší afinitu a podle našich zjištění se snadno váže do krystalových poruch v mřížce [207]). V předmětné práci [206] byl jako katalyzátor sice použit pouze TiO_2 v modifikaci anatasu, nicméně, lze předpokládat, že daná sorpce i desorpce bude probíhat i na současně použitých katalyzátorech.

Pro úspěšné provedení experimentu bylo také požadováno, aby došlo k co nejmenší destrukci jednotlivých kyvet, a to zejména v přechodu mezi borosilikátovým sklem a křemenem.



Obrázek 26: Experimentálně sestavený inkubátor složený ze spodní pevné části a vrchní flexibilní části, tvořené vlnovcem. Inkubátor je vakuově propojen s vakuovou linkou

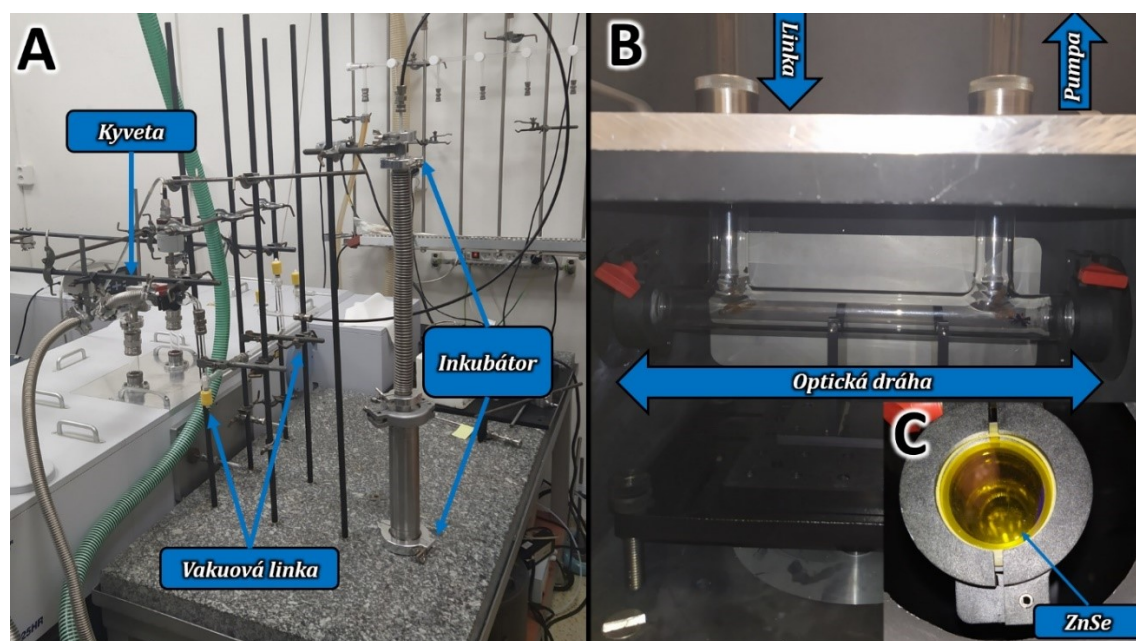
V rámci tohoto experimentu byl vytvořen experimentální inkubátor (**Obrázek 26**). Ten se sestával ze spodní statické části, tvořené trubkou a vrchní flexibilní části tvořené vlnovcem. Tento inkubátor byl nadále propojen pomocí vakuových spojů s vakuovou linkou (**Obrázek 27, Panel A**). Ta je dále propojena s průchodovou kyvetou (**Obrázek 27, Panel B**), která je vybavena okny z krystalu ZnSe (**Obrázek 27, Panel C**). Tento optický materiál je transparentní ve spektrální oblasti $20\ 000\text{--}550\ \text{cm}^{-1}$, díky čemuž je možné v plynné fázi detekovat i CS_2 .

Příslušná kyveta byla naříznuta a vložena do inkubátoru, ve kterém byla následně improvizálně utěsněna tak, aby se zvýšila pravděpodobnost zlomu v požadovaném místě. Poté byl inkubátor uzavřen a zčerpán do vakua (10^{-2} Torr). Následně bylo do systému (linka a inkubátor) napuštěno 720 Torr O_2 . Poté byl inkubátor uzavřen od linky. Ohybem

vlnovce byla kyveta v inkubátoru zlomena a ponechána v atmosféře kyslíku po dobu 24 hodin.

Po uplynutí této doby byl do předem evakuované linky spojené s měrnou kyvetou přepuštěn obsah z inkubátoru. Po vyrovnání tlaků byla provedena spektrální analýzy plynné fáze. Vysoce rozlišená infračervená spektra plynné fáze vzorků byla měřena na přístroji Bruker IFS 125HR (Bruker Optics, GmbH, Germany). Spektra byla měřena v oblasti $5\ 000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Jako zdroj záření byl použit *Glowbar*

a jako detektor sloužil MCT. Rozlišení spekter činilo 0.02 cm^{-1} a akumulováno bylo celkem 25 skenů. Kvalitativní identifikace složek přítomných ve směsi byla provedena na základě identifikace absorpčních pásů daných molekul. Kvantitativní vyhodnocení bylo provedeno na základě měření kalibrační závislosti čistých standardů plynů.



Obrázek 27: Znázornění experimentu vedoucí k detekci CS_2 . **Panel A:** Experimentálně sestavený inkubátor je propojen přes vakuovou linku až do průchodové kyvety. **Panel B:** Průchozí kyveta. **Panel C:** ZnSe okno transparentní v oblasti $20\ 000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$.

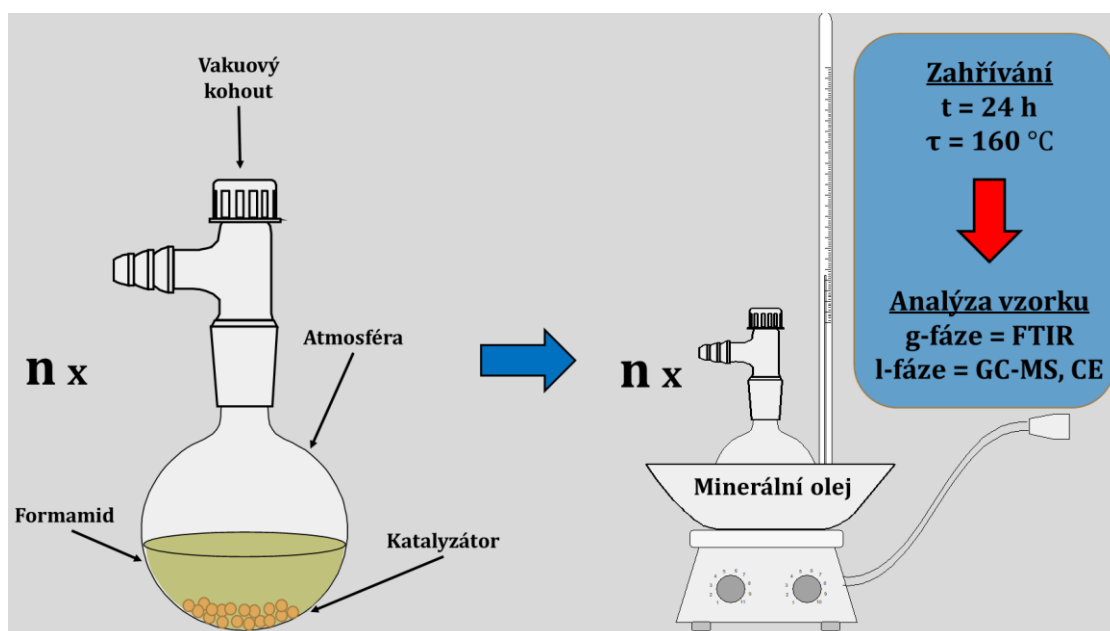
4.2.4. Termolytické experimenty

V rámci experimentů post-impaktní chemie formamidu byly provedeny celkem tři experimentální kampaně: THERMO, THERMO_CS2 a THERMO_OCS.

Cílem experimentální kampaně THERMO bylo studium post-impaktní formamidové chemie v přítomnosti sloučenin obsahujících železo v různých formách, a to jako Fe^{2+} a Fe^{3+} v Fe-jílu, jako Fe^{3+} ve Fe_2O_3 a jako neutrální Fe^0 , jež je součástí Fe-Ni hmoty v siderolitu Campo del Cielo. Pro porovnání byl použit také Na-jíl a H-jíl.

Cílem experimentálních kampaní THERMO_CS2 a THERMO_OCS bylo studium možné inkorporace atomů síry do prebiotických molekul. V případě THERMO_CS2 byl zdrojem síry kapalný CS_2 , přidáný ke vzorku po ukončení termolýzy a v případě THERMO_OCS jím byl plynný OCS, coby atmosféra vzorku. V těchto dvou zmíněných experimentálních kampaních byly také jako katalyzátory použity simulanty marťanského regolitu MMS.

Jednotlivé experimenty všech tří výše uvedených kampaní byly vyhodnoceny analogickým způsobem schematicky znázorněným na **Obrázku 28**. Do pro tyto experimenty zhotovených skleněných baniček (SIMAX), bylo odváženo příslušné množství katalyzátoru a následně bylo přidáno příslušné množství formamidu čistoty p.a. Jednotlivé baničky byly uzavřeny vakuovým kohoutem, zčerpány řádově na tlak 10^{-2} Torr. Následně byla do jednotlivých baniček napuštěna příslušná atmosféra. Komponenty jednotlivých vzorků jsou uvedeny: pro THERMO v **Tabulce 7**, pro THERMO_CS2 v **Tabulce 8** a pro THERMO_OCS v **Tabulce 9**.



Obrázek 28: Schématické znázornění termolytických experimentů

Takto připravené vzorky byly následně vloženy do olejové lázně, která byla za stálého míchání magnetickým míchadlem temperována na teplotu 160 °C. Za této teploty byly vzorky ponechány 24 hodin.

Po uplynutí 24 hodin byly vzorky vyjmuty z olejové lázně a ponechány samovolnému ochlazení na laboratorní teplotu (cca 2 hodiny). V případě vzorků kampaně THERMO byla plynná fáze vzorků analyzována pomocí FTIR. V případě vzorků kampaní THERMO_CS2 a THERMO_OCS se plynná fáze neanalyzovala. Vzorky kampaní THERMO a THERMO_OCS byly následně podrobeny analýze kondenzované fáze pomocí GC-MS a CE, a to postupem uvedeným v **kapitole 5.1.4**.

V případě vzorků kampaně THERMO_CS2 bylo ihned po temperaci na laboratorní teplotu, k polovině vzorků (TSS1-1 až TS1-6) přidáno malé množství kapalného CS₂ (cca 100 µl). Druhá polovina (TS1-7 až TS1-12) byla bez přídavku CS₂ a sloužila jako slepé pokusy. Tyto vzorky byly následně ponechány inkubaci po dobu 3 týdnů. Po uplynutí této doby byly jednotlivé vzorky analyzovány analogicky jako v případě THERMO a THERMO_CS2.

Tabulka 7: Návrh experimentů v rámci kampaně THERMO. Termolýza formamidu v přítomnosti jílových minerálů a Fe₂O₃ s přídavkem a bez přídavku meteorického Fe-Ni.

Vzorek	Katalyzátor	V (FA)		m (katalyzátor)			m (Fe-Ni)	p (N ₂)
		[ml]	[g]	[g]	[g]	[g]	[Torr]	
T-01	-	2.0	-	-	-	-	-	740
T-02	Fe-jíl	2.0	0.1	-	-	-	-	740
T-03	Na-jíl	2.0	-	0.1	-	-	-	740
T-04	H-jíl	2.0	-	-	0.1	-	-	740
T-05	Fe-jíl + Fe-Ni	2.0	0.1	-	-	-	0.01	740
T-06	Na-jíl + Fe-Ni	2.0	-	0.1	-	-	0.01	740
T-07	H-jíl + Fe-Ni	2.0	-	-	0.1	-	0.01	740
T-08	Fe-Ni	2.0	-	-	-	-	0.1	740
T-09	Fe ₂ O ₃	2.0	-	-	-	0.1	-	740
T-10	Fe ₂ O ₃ + Fe-Ni	2.0	-	-	-	0.1	0.01	740

Tabulka 8: Návrh experimentů v rámci kampaně THERMO_CS2. Termolýza formamidu v přítomnosti řady minerálů s post-termolytickým přídavkem CS₂.

Vzorek	Katalyzátor	m (katalyzátor)	V (FA)	p (CO ₂)	Přídavek
		[g]	[ml]	[Torr]	CS ₂
TS1-01	M-1	0.1	4	CO ₂	ano
TS1-02	M-4	0.1	4	CO ₂	ano
TS1-03	Na-clay	0.1	4	CO ₂	ano
TS1-04	montmorillonit	0.1	4	CO ₂	ano
TS1-05	Fe-Ni	0.01	4	CO ₂	ano
TS1-06	-	-	4	CO ₂	ano
TS1-07	M-1	0.1	4	CO ₂	ne
TS1-08	M-4	0.1	4	CO ₂	ne
TS1-09	Na-clay	0.1	4	CO ₂	ne
TS1-10	montmorillonit	0.1	4	CO ₂	ne
TS1-11	Fe-Ni	0.01	4	CO ₂	ne
TS1-12	-	-	4	CO ₂	ne

Vzorek	Katalyzátor	V (FA)	m (katalyzátor)	p (Ar)	p (OCS)
		[ml]	[g]	[Torr]	[Torr]
TS2-01	MMS-1 (M-1)	2.0	0.1	500	-
TS2-02	MMS-2 (M-4)	2.0	0.1	500	-
TS2-03	MMS-1 (M-1)	2.0	0.1	-	500
TS2-04	MMS-2 (M-4)	2.0	0.1	-	500

Tabulka 9: Návrh experimentů v rámci kampaně THERMO_OCS. Termolýza formamidu v přítomnosti simulantů marťanského regolitu a plynného OCS.

Kondenzované fáze jednotlivých vzorků experimentálních kampaní THERMO_CS2 a THERMO_OCS, byly kvalitativně analyzovány na přítomnost šesti vybraných standardů prebioticky relevantních molekul obsahujících síru. Jednotlivé standardy s příslušnými zkratkami jsou uvedeny v **Tabulce 10**:

Tabulka 10: Názvy a zkratky použitých standardů sirných sloučenin

Použitý standard	Zkratka
cystein	Cys
methionin	Met
6-merkaptopurin	6-MP
6-thioguanin	6-TG
6-merkaptoadenin	6-MA
6-hydroxy,8-merkaptopurin	6-OH-6-MP

Pro potvrzení relevantnosti experimentu, byla následně v rámci obou zmíněných kampaní provedena rutinní kvalitativní analýza kanonických nukleových bází.

4.3. Charakteristika použitých chemikálií a materiálů

V této části je uveden přehled chemikálií a materiálů, jaž byly použity v experimenty prováděných přímo autorem předkládané diplomové práce. Dále bude věnována podrobnější charakteristika meteoritu Porangaba (*kapitola 4.3.1.*), použitým jílovým minerálům (*kapitola 4.3.2.*) a použitých simulantů mart'anského regolitu (*kapitola 4.3.3.*)

Tabulka 11a: Seznam všech chemikálií a materiálů použitých při experimentech prováděných přímo autorem studie.

Experimentální kampaň	Název chemikálie/materiálu	Označení	Čistota	Výrobce	Účel
Chemie impaktoru	Meteorit Porangaba	Porangaba	chondrit L-4	-	Vzorek pro charakterizaci
	Argon	Ar	99.99995%	Linde Gas a.s.	ArF laser
	Fluor	F	10.2% + 89.8% He	Linde Gas a.s.	ArF laser
Transformace vulkanických atmosfér	Oxid uhličitý	CO ₂	99.993 obj. %	Linde Gas a.s.	příprava vzorku, standard
	Dusík	N ₂	99.96 obj. %	Messer Technogass	příprava vzorku
	Voda (vodní pára)	H ₂ O	Demineralizovaná	-	příprava vzorku, standard
	Oxid siřičitý	SO ₂	≥99%	Sigma-Aldrich	příprava vzorku, standard
	Sulfan	H ₂ S	99.5 obj. %	Linde Gas a.s.	příprava vzorku, standard
	Oxid uhelnatý	CO	99.97 obj. %	Linde Gas a.s.	příprava vzorku, standard
	Methan	CH ₄	99.9995 obj. %	Linde Gas a.s.	příprava vzorku, standard
	Vodík	H ₂	99.99990 obj.%	Messer Technogas	příprava vzorku
	Karbonylsulfid	OCS	97.5 obj. %	Aldrich chemical companion	standard
	Sirouhlík	CS ₂	≥99%	Sigma-Aldrich	standard
	Oxid dusnatý	NO	≥99%	Linde Gas a.s.	standard
	Acetylen	C ₂ H ₂	99.99 obj. %	Linde Gas a.s.	standard

Tabulka 11b: Seznam všech chemikálií a materiálů použitých při experimentech prováděných přímo autorem studie.

Stabilita OCS	Karbonylsulfid	OCS	≥99%	Aldrich chemical companion	příprava vzorku, standard
	Sirouhlík	CS ₂	≥99%	Sigma-Aldrich	standard
	Oxid uhličitý	CO ₂		The Martian garden	standard
	Kyslík	O ₂	99.995 obj. %	Messer Technogass	inkubace vzorků
	Simulant MMS-1	M-1	viz kapitola 4.3.3.	The Martian garden	příprava vzorku
		M-3	viz kapitola 4.3.3.	The Martian garden	příprava vzorku
		M-5	viz kapitola 4.3.3.	The Martian garden	příprava vzorku
	Simulant MMS-2	M4	viz kapitola 4.3.3.	The Martian garden	příprava vzorku
	Montmorillonit	Montmorillonit	-	Sigma-Aldrich	příprava vzorku
	Oxid železitý	Fe ₂ O ₃	p.a.	Sigma-Aldrich	příprava vzorku
Anatas	TiO ₂	p.a.	Sigma-Aldrich	příprava vzorku	
Termolytické experimenty	Karbonylsulfid	OCS	≥99%	Aldrich chemical companion	příprava vzorku
	Sirouhlík	CS ₂	≥99%	Sigma-Aldrich	příprava vzorku
	Oxid uhličitý	CO ₂	99.993 obj. %	Linde Gas a.s.	příprava vzorku
	Oxid uhelnatý	CO	99.97 obj. %	Linde Gas a.s.	standard
	Argon	Ar	99.99995 obj. %	Linde Gas a.s.	příprava vzorku
	Amoniak	NH ₃	99.8 obj. %	GHC Gerling	Standard
	Adenin	A	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Guanin	G	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Cytosin	C	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Thymin	T	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Uracil	U	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Purin	P	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Hypoxantin	H-X	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard

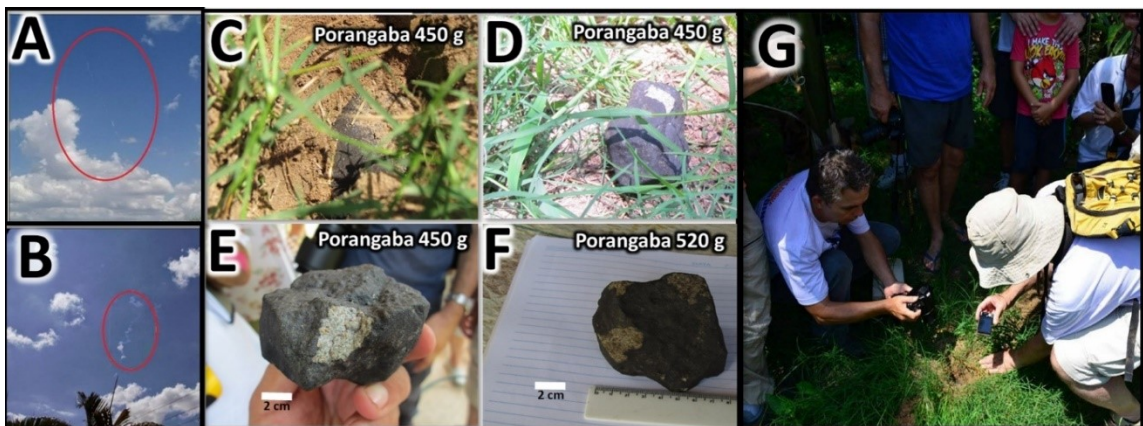
Tabulka 11c: Seznam všech chemikálií a materiálů použitých při experimentech prováděných přímo autorem studie.

Termolytické experimenty	Guanidin	GN	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Močovina	Močovina	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Glycin	Gly	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Cystein	Cys	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Methionin	Met	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	6-merkaptopurin	6-MP	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	6-thioguanin	6-TG	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	6-merkaptoadenin	6-MA	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	6-hydroxy, 8-merkaptopurin	6-OH-6-MP	p.a.	Sigma-Aldrich	Standard
	Železitý jíł	Fe-jíl	viz kapitola 4.3.2.	CMC Grand County (USA)	příprava vzorku
	Sodný jíł	Na-jíl	viz kapitola 4.3.2.	Kunimine Industries (Japonsko)	příprava vzorku
	Kyselý jíł	H-jíl	viz kapitola 4.3.2.	Vlastní příprava z Na-Jílu	příprava vzorku
	Simulant MMS-1	M-1	viz kapitola 4.3.3.	The Martian garden	příprava vzorku
	Simulant MMS-2	M-4	viz kapitola 4.3.3.	The Martian garden	příprava vzorku
	Montmorillonit	Montmorillonit	-	-	příprava vzorku
	Meteorit campo del Cielo	Fe-Ni	Siderolit IAB	-	příprava vzorku
	Oxid železitý	Fe2O3	p.a.	Sigma-Aldrich	příprava vzorku
	Formamid	HONH2	p.a.	Sigma-Aldrich	příprava vzorku
	Methanol	CH3OH	p.a.	Sigma-Aldrich	macerování vzorku
	N-(terc-butyl-dimethylsilyl)-N-methyl-trifluoroacetamid	MTBSTFA	99 obj%	Sigma-Aldrich	silylační činidlo (GC-MS)
	Pyridin	Pyridin	99.5 hm. %	Scharlau	silylace vzorku (GC-MS)
Helium	He	99.999996 obj. %	Messer Technogas	mobilní fáze (GC-MS)	

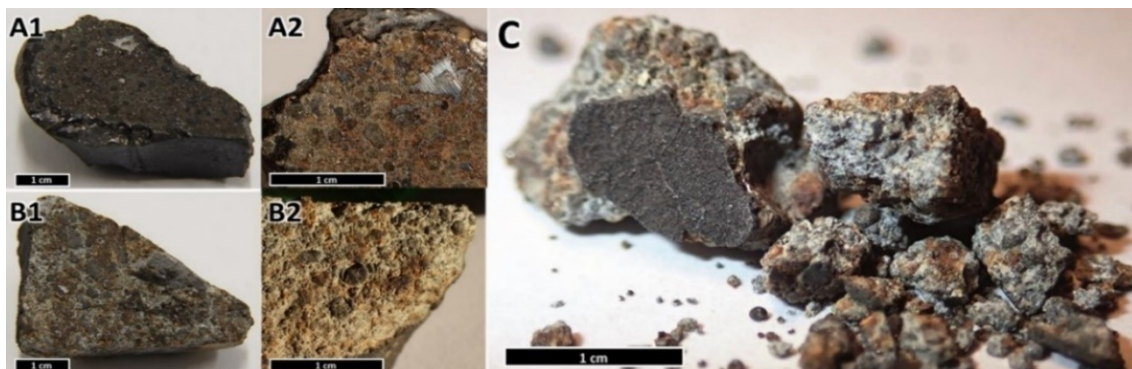
4.3.1. Meteorit Porangaba

V rámci studie složení impaktoru byla provedena podrobná prvková, mineralogická a petrografická studie vybraného meteoritu. Pro tuto komplexní analýzu byl vybrán meteorit Porangaba, který je díky znalosti jeho dráhy jedním z 33 meteoritů s rodokmenem. Porangaba [208] byl velmi jasný denní bolid, jehož pád byl pozorován 9. ledna 2015 v 17:35 světového času, a to v mnoha oblastech São Paula v Brazílii. V průběhu několika týdnů byly nalezeny celkem tři kusy meteoritu o celkové hmotnosti 976 g.

Z posledního nalezeného kusu meteoritu (520 g) byl odříznut kus vážící 26.7 g, který byl v rámci mezinárodní spolupráce brazilské organizace BRAMON (Brazilian Meteor Observation Network, Rede Brasileira de Monitoramento de Meteoros), československé organizace CEMeNt (Central European Meteor Network) a evropské sítě EDMOND (European viDeo Meteor Observation Network) odeslán na podrobnou analýzu do České republiky. Videokamerou zachycená pád meteorite a jeho fotografie v místech nalezení jsou vyobrazeny na **Obrázku 29**.



Obrázek 29: **Panel A-B:** fotografie přetrvávající stopy bolidu v atmosféře. **Panel C-F:** 450 g vážící kus nalezeného meteoritu, **Panel F:** největší, 520 g vážící, kus meteority, z něhož bylo odejmuto 26.7 g vzorku, odeslaného do České republiky na pro komplexní studii. **Panel G:** fotografie z nálezu posledního kusu meteoritu. Převzato a upraveno z autorovy publikace [12].



Obrázek 30: Fotografie pro analýzy použitých kusů meteoritu Porangaba. **Panel A:** část meteoritu A. A1 reprezentuje část meteoritu Porangaba, jež byla použita pro SEM, EDS/WDS a EBSD analýzu. A2 pak představuje více detailnější fotografii. **Panel B:** část meteoritu B. B1 představuje část meteoritu Porangaba, která byla použita pro CF – LIBS a LA – ICP – MS analýzy. B2 poté analogicky představuje detailnější foto. **Panel C:** fotografie nadrcené části B, jež byla použita pro ICP – MS a AAS analýzy. Převzato a upraveno z autorovy publikace [12].

4.3.2. Charakterizace použitých jílových minerálů

V rámci experimentů uvedených v této práci byly použity tři druhy jílových minerálů (smektity). Jednalo se o sodný jíl (Na-jíl), železitý jíl (Fe-jíl) a kyselý jíl (H-jíl). Sodný jíl je přírodním sodným montmorillonitem původem z Japonska (*Kunimine Industries*). Ze surového jílu byla postupnou přípravou pomocí sedimentace a centrifugace separována frakce o zrnitosti menší než 2 μm . Kyselý jíl byl připraven téměř analogickým způsobem jako Na-jíl. Postup přípravy se lišil v maceraci Na-jílu kyselinou chlorovodíkovou (HCl 2M). Díky čemuž došlo k průběhu reakce:



Železitý jíl byl získán z Centrálního úložiště jílu Centrální mineralogické společnosti v Grand County, Washington, USA. Jedná se o železitý smektit, jehož složení se oproti Na-jílu a H-jílu značně liší, a to především kvůli značně vysokému obsahu Fe_2O_3 , jež je inkorporován v osmistěnné koordinační geometrii smektitu.

Výše uvedené jíly byly analyzovány metodami atomové absorpční spektrometrie (AAS), rentgenové difrakční analýzy (XRD) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Všechny výše zmíněné analýzy byly provedeny na Slovenské akademii věd

Analýza elementárního složení jednotlivých jílu metodou AAS byla provedena spektrometrem Perkin-Elmer 3030.

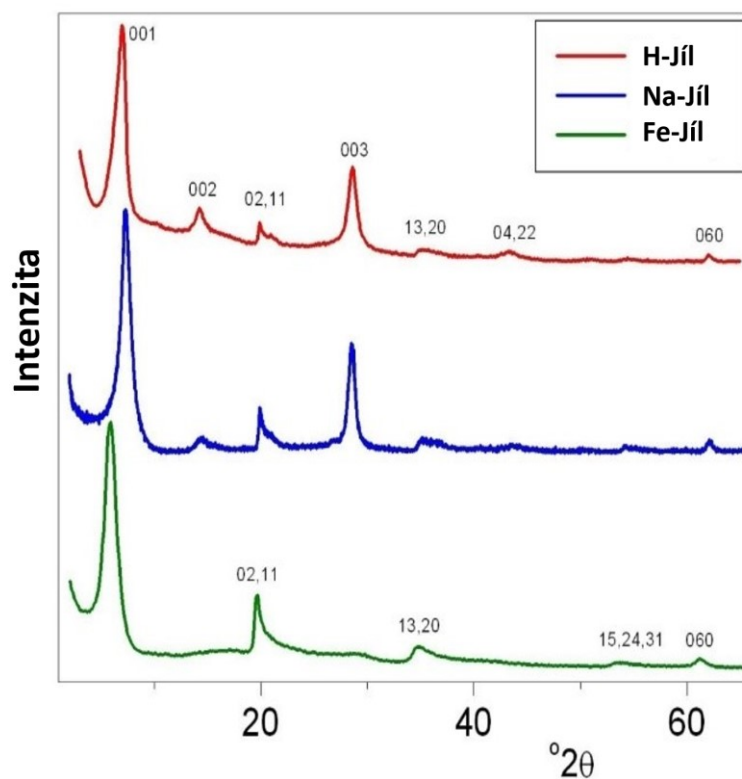
Výsledky této analýzy jsou uvedeny v **Tabulce 12**. Z výsledků elementární analýzy plyne, že chemická reakce Na-jílu s HCl nezměnila nijak znatelně zastoupení Si, Al, Mg a Fe jílu, čímž bylo potvrzeno, že aluminosilikátová vrstva jílu nebyla reakcí s kyselinou poškozena.

Ověření čistoty jílu bylo provedeno pomocí XRD analýzy s využitím D8 Advance Bruker difraktometru, který používá pro měření emisní linie $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 40 mA, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Výsledné difraktogramy jsou uvedeny na **Obrázku 31**.

Změřené difraktogramy ukazují, že v použitých jílech se nenacházejí žádné významné krystalické nečistoty. Difraktogramy jílu (**Obrázek 31**) vykazují silnou linii 001, která představuje odezvu na povahu kationů ve vnitřních krystalických vrstvách. Dále lze pozorovat dvě reflexe vyšších řádů (003 a 004) a čtyři vedlejší difrakční linie.

Tabulka 12: Chemické složení jíílů stanovené pomocí AAS.

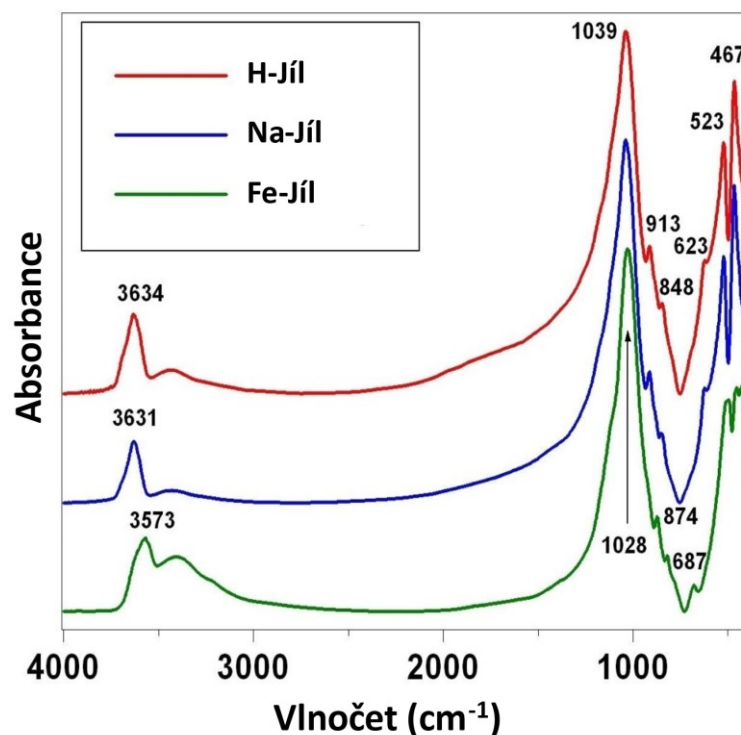
	Chemické složení [hm.%]		
	Na-jíl [%]	H-jíl [%]	Fe-jíl [%]
SiO ₂	61.67	63.98	51.63
Al ₂ O ₃	22.18	22.12	9.18
Fe ₂ O ₃	1.96	1.92	26.47
MgO	2.78	2.64	1.46
CaO	0.15	0.02	2.76
Na ₂ O	3.52	0.08	0.09
Ztráta zahřátím	7.67	8.96	8.34



Obrázek 31: XRD difraktogramy použitých jíílů. H-clay je H-jíl, Na-clay je Na-jíl a Fe-clay je Fe-jíl.

V poslední fázi byla provedena analýza jíílů pomocí FTIR v oblasti MIR, a to u všech jíílů pomocí spektrometru Nicolet 6700 FTIR. Vzorky jíílů pro FTIR analýzu byly připraveny technikou lisování do tablet s bromidem draselným (1 mg vzorku + 200 mg KBr). Tablety

jednotlivých vzorků byly vždy před měřením vysoušeny po dobu cca 12 h při teplotě 140 °C k minimalizaci obsahu vody ze vzdušné vlhkosti. Pro každý vzorek bylo provedeno 128 skenů při spektrálním rozlišení 4 cm⁻¹.



Obrázek 32: FTIR spektra pužitých jííl.

FTIR spektra jednotlivých jííl jsou uvedena na **Obrázku 32**. Jednotlivá spektra jsou si velmi podobná, což ukazuje na jejich vysokou čistotu. V jednotlivých spektrech je pozorovatelný pás hydroxylové skupiny s pozicí v oblasti 3631 cm⁻¹. Ten je typický pro vzorky bohaté na hliník ve dvoj-osmistěnné krystalové mřížce aluminosilikátu (Na-jíl). Pásky v okolí 913 a 848 cm⁻¹ ukazují na parciální substituci hliníku hořčíkem. Pásky 523 a 467 cm⁻¹ odpovídají Si-O-Al a Si-O-Si vibracím. Pás v okolí 3400 cm⁻¹ je pásem vodní páry. Fe-jíl vykazuje pás v oblasti 3573 cm⁻¹, což je pás hydroxylové skupiny, který zde potvrzuje vysoký obsah železa inkorporovaného v oktaedru.

4.3.3. Použité simulanty mart'anského regolitu

V rámci experimentů uvedených v této práci byly použity vzorky simulantů mart'anského regolitu MMS – 1 a MMS – 2, jež jsou připravovány a distribuovány společností *The Martian Garden*.

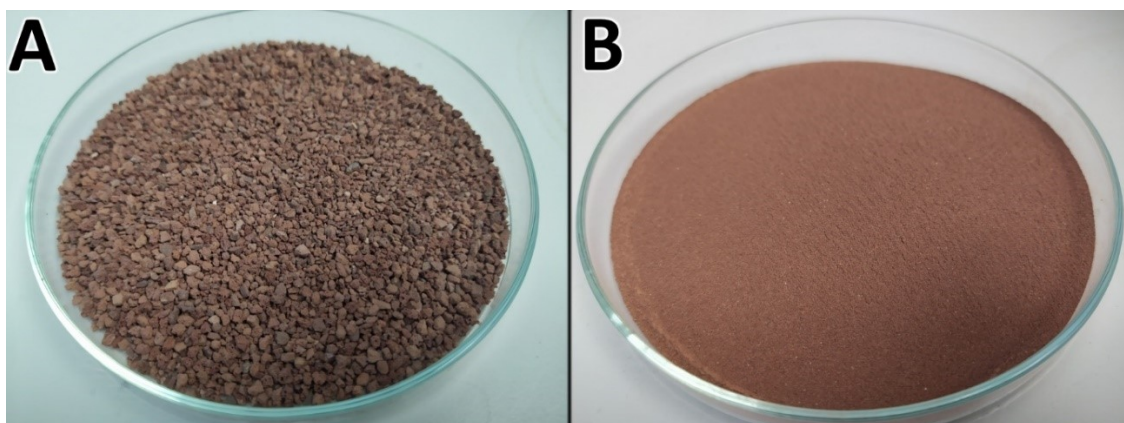
Simulant MMS – 1, je připraven s ohledem na původní výzkumy *NASA JPL* z roku 2007 pro misi *Mars Phoenix*. Je složen z basaltu těžného v Mojavské poušti a je identický s tím, který používala *JPL* pro testování sondy *Phoenix*. Vytěžený agregát je separován podle velikostí zrn do třech kategorií (hrubý, jemný, super jemný). Firma též nabízí verze netříděnou. Velikost zrn a hustota jednotlivých separovaných frakcí je uvedena v **Tabulce 13**. Jednotlivé vzorky jsou následně vakuově baleny.

Tabulka 13: Technické specifikace mart'anských simulantů poskytnuté výrobcem [197]

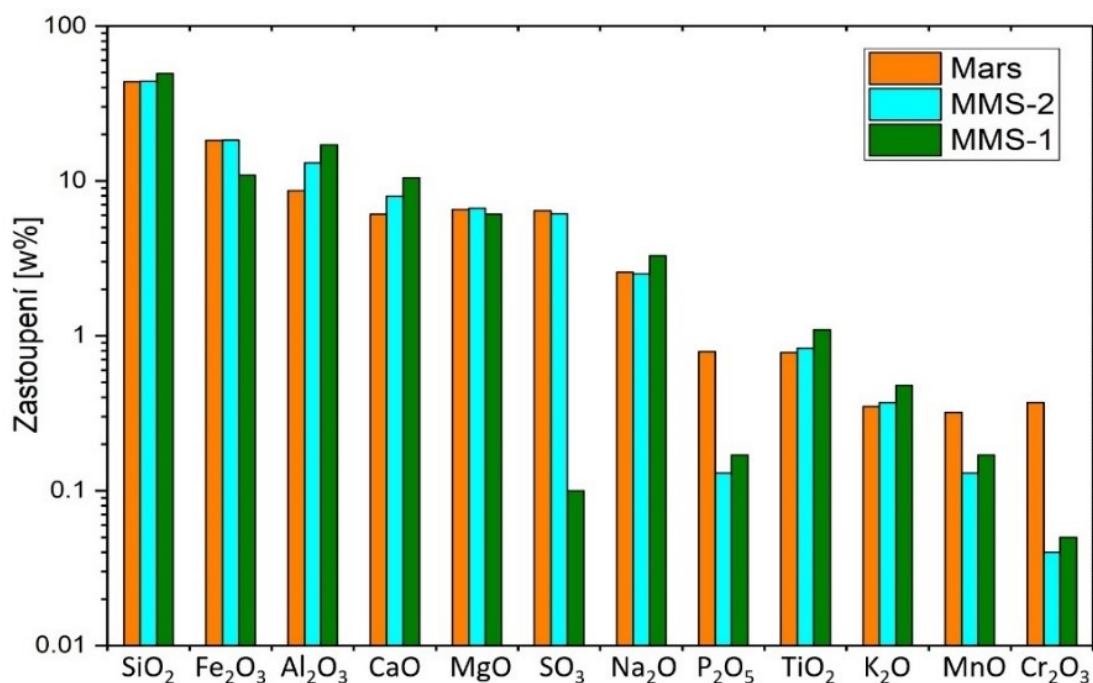
Vzorek	Specifikace	Velikost zrn	Hustota	Naše interní označení
		[mm]	[g/cm ³]	
MMS - 1	Netříděný	< 3.17	1.25	M-1
MMS - 1	Hrubý	1.27 - 3.17	1.12	M-5
MMS - 1	Jemný	0.50 - 1.27	1.29	M-3
MMS - 1	Super jemný	< 0.50	1.35	M-2
MMS - 2	Super jemný	< 0.50	1.37	M-4

Pro experimenty prováděné v rámci této práce byly použity simulanty s interním označením: (M-1), (M-3), (M-4) a (M-5) (**Obrázek 33**).

Simulant MMS – 2, představuje chemicky obohacený simulant MMS – 1. Vzorek je obohacen přidáním Fe₂O₃, SiO₂, MgO a CaO, čímž se změní poměr AlO/FeO tak, aby vzorek odpovídal chemickému složení Marsu. Na naší planetě jsou dominantní oxidy hliníku, nicméně na Marsu to jsou oxidy železa. Změnou poměru AlO/FeO u MMS – 2 je tak uměle dosaženo chemického složení Marsu. Je však nutno podotknout, že tyto simulanty jen stěží mohou odpovídat složení mineralogickému. Porovnání chemického složení simulantů MMS – 1, MMS – 2 a chemického složení Marsu, je uvedeno na **Obrázku 34**.



Obrázek 33: Simulanty marťanského regolitu. **Panel A:** MMS – 1 (M-5) (Hrubý). **Panel B:** MMS – 2 (M-4) (Super jemný)



Obrázek 34: Porovnání chemického složení marťanských simulantů MMS -1 a MMS - 2 s chemickým složením Marsu [197]

Interní charakterizace mineralogie simulantů MMS-1 (M-1) a MMS-2 (M-4) byla provedena pomocí analýzy EDS s využitím elektronového mikroskopu JEOL JSM-6380 LV spojeného s EDS detektorem od firmy Oxford Instruments, nacházejícím se na Národní technické univerzitě v Athénách. Všechna měření byla provedena za vysokého vykua a velikosti elektronového svazku 1 μm a urychlujícího napětí 20 kV.

Výsledky těchto analýz jsou uvedeny v **Tabulce 14**. Pro porovnání jsou v **Tabulce 15** uvedeny výsledky mineralogické analýzy skutečných marťanských půd (z angl. Martian

soils) Gusev soil [209] a Meridiani soil [210]. Tyto analýzy byly provedeny roverem *Spirit*, a to pomocí Moesbauerovy spektroskopie.

Tabulka 14: Zastoupení jednotlivých minerálů v simulantech marťanského regolitu MMS-1 a MMS-2

Minerál	Obecný vzorec	Simulanty marťanského regolitu	
		MMS-1	MMS-2
		[hm %]	
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	87.4	75.6
Sádra	CaSO_4	10.8	11
Hematit	Fe_2O_3	1.7	8.7
Křemen	SiO_2	0.1	1.9
Kalcit	CaCO_3	-	2.8

Tabulka 15: Zastoupení jednotlivých minerálů skutečných marťanských zemín analyzovaných roverem *Spirit*

Minerál	Obecný vzorec	Marťanské půdy	
		Gusev soil [210]	Meridiani soil [211]
		[hm%]	
Olivín	$(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}$	22	17
Vysoce vápenatý pyroxen	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	0	7
Nízce vápenatý pyroxen	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	37	23
Živce	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	23	25
Sulfáty	SO_4	7	8
Křemen	SiO_2	8	10
Jíly	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	4	5
Ostatní	-	0	4

Z hodnot uvedených v **Tabulce 14** a v **Tabulce 15** plyne, že mineralogie simulantů MMS-1 i MMS-2 je značně odlišná od mineralogie skutečných marťanských půd. Přesto, jak plyne z **Obrázku 34**, jsou simulanty MMS-1 i MMS-2 jsou vhodnými analogy skutečných marťanských půd z hlediska chemického složení.

5. Výsledky a diskuze

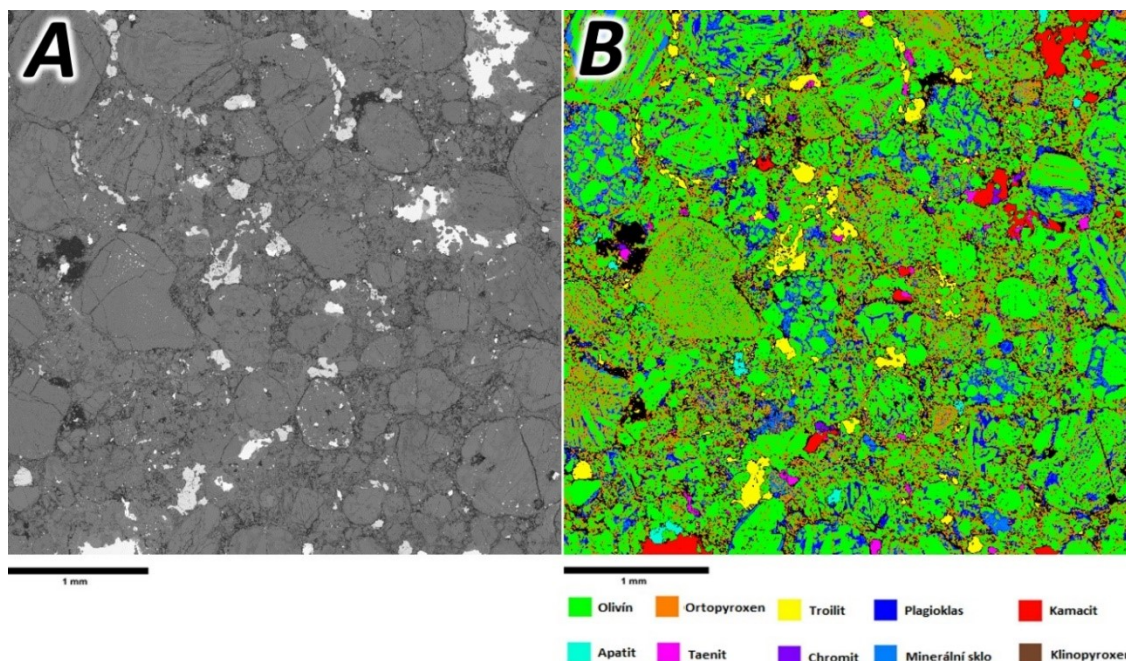
Experimentální výsledky dosažené v rámci této diplomové práce poměrně detailně obsáhly jednotlivé aspekty základního teoretického předpokladu, že podmínky na raném Marsu, stejně jako na rané Zemi, byly plausibilní pro procesy prebiotické syntézy a že porozumění chemii raného Marsu může být velmi důležité pro výzkum vzniku života na Zemi a také přínosné pro spektrální studium raných exoplanet terestrického typu, které mohou ukázat, jaké podmínky panují na těchto planetách v době stěžejní pro procesy prebiotické syntézy a vznik života. Specificky je popsán význam fyzikálního a chemického působení impaktů mimozemských těles a to z hlediska přímé iniciace prebiotické syntézy a transformace atmosfér impaktem, z hlediska chemického složení impaktoru a působení materiálu vzniklého jeho vodní alterací z hlediska postimpaktní tepelné syntézy v kráterech, dále pak introdukce chemických sloučenin vzniklých impaktem do procesů prebiotické syntézy. Diskutována je detekce markerů této prebioticky vysoce relevantní impaktní chemie na exoplanetách.

Prezentace výsledků a jejich diskuze je koncipována následujícím způsobem: V **kapitole 5.1.** budou představeny a diskutovány výsledky chemické a mineralogické analýzy meteoritu Porangaba, jakožto modelového impaktoru v rámci navrhovaného scénáře (viz **kapitola 2.5.**). Dále budou v návaznosti na tento scénář prezentovány a diskutovány výsledky experimentálního studia vlivu impaktu na transformaci chemického složení modelových vulkanických atmosfér (**kapitola 5.2.**), kde budou nejdříve diskutovány výsledky samotné impaktem iniciované transformace daných vulkanických atmosfér (**kapitola 5.2.1.**). Dále bude prezentován navrhovaný mechanismus radikálové syntézy impaktních produktů OCS a CS₂ (**kapitola 5.2.2.**), následně budou OCS a CS₂ diskutovány v kontextu planetárních atmosfér a také bude diskutována jejich možná detekce v planetárních atmosférách, coby markerů impaktní chemie, kosmickou misí ARIEL (**kapitola 5.2.3.**) a v poslední řadě budou prezentovány a diskutovány výsledky studia chemické stability OCS na površích různých minerálů, převážně na simulantech mart'anského regolitu (**kapitola 5.2.4.**). V rámci poslední experimentální kampaně budou prezentovány a diskutovány výsledky studia vlivu impaktů na post-impaktní z formamidu vycházející prebiotickou syntézu biomolekul odehrávající se v impaktním kráteru, iniciovanou reziduálním teplem impaktu v přítomnosti jílových minerálů (**kapitola 5.3.**).

Následně budou prezentovány a diskutovány výsledky studia předešlých experimentů v přítomnosti OCS a CS₂ a jejich možný vliv na introdukci síry do prebiotických molekul.

5.1. Analýza impaktoru

Meteorit Porangaba je velmi významným vzorkem, neboť se řadí díky našim analýzám a výpočtům kolegů z Hvězdárny ve Valašském Meziříčí mezi pouhých 32 unikátních meteoritů s rodokmenem, tzn. je pro něj známa dráha a je k dispozici prostudovaný a katalogizovaný vzorek tělesa. Na analýze meteoritu je vhodné demonstrovat složení původního materiálu impaktujícího tělesa. V práci je dále diskutována detekce impaktů na exoplanetách, prebiotická syntéza související jak s událostí samotného impaktu tak alterací materiálu impaktoru a katalytické působení na kovy bohatých jíílů v prebiotické syntéze. Prvkové složení, mineralogie a petrografie meteoritu Porangaba byly studovány pomocí pěti analytických technik. Prvkové složení bylo stanoveno pomocí technik LA-ICP-MS, ICP-MS, CF-LIBS, AAS a EDS/WDS. Mineralogie a minerální distribuční mapy vybraného úseku meteoritu byly stanoveny kombinací SEM, EDS/WDS a EBSD. Petrografie byla studována pomocí SEM. Studium meteoritu Porangaba bylo zahájeno a částečně prezentováno již v rámci autorovy bakalářské práce [11]. Konečné výsledky tohoto studia byly posléze publikovány v autorově odborné publikaci [12]. V první fázi bylo provedeno studium **mineralogie a petrografie** vzorku. Meteorit Porangaba byl nalezen krátce po pozorovaném pádu, a tak reprezentuje vzorek meziplanetární hmoty, která nevykazuje zvětrávání. Výjimku tvoří jen slabé žilky na povrchu fúzní kůry. Tyto pozorované vlastnosti naznačují stupeň zvětrání W0 (kategorizace podle Wlotzky [211]). Vzorek je výrazně brekciovitého charakteru, horninové úlomky, včetně chonder, jsou jen slabě stmelené a vzorek se jeví jako heterogenní směs úlomků různých materiálů. Značné nesoudržnosti vzorku odpovídá i poměrně špatná kvalita leštěné plochy vykazující vydrolování a nepravidelný reliéf. Struktura meteoritu pod elektronovým mikroskopem je ukázána na **Obrázku 35, Panelu A**.



Obrázek 35: *Panel A:* snímek zpětně odražených elektronů reprezentující vybranou oblast meteoritu Porangaba pro EDS/WDS analýzu. *Panel B:* identická oblast meteoritu, na které je vykreslena fázová distribuční mapa minerálů. Každá barva reprezentuje jeden minerál. Převzato a upraveno z autorových publikací [11],[12].

Mineralogickou studií meteoritu Porangaba, založenou na SEM, EDS/WDS a EBSD analýze, bylo stanoveno množství fayalitu v olivínu ($\text{Fa}_{23.6}$) a ferrosilitu v níže-vápenatém pyroxenu ($\text{Fs}_{20.0} \text{W}_{0.96}$). Na základě těchto výsledků, byl podle typických koncentračních rozsahů fayalitu a ferrosilitu v daných minerálech, stanovených podle Barleye a Johnse (1998) [212], meteorit Porangaba primárně klasifikován jako obyčejný chondrit typu L [11], [12]. Dále byla na základě SEM pozorování texturních vlastností meteoritu zjištěna absence viditelných zrn plagioklasu. Na základě tohoto pozorování byl meteorit Porangaba podle Van Schmuse a Wooda (1967) [213] sekundárně klasifikován jako petrologický typ 4. Olivín a pyroxen v této L-4 litologii vykazují jen velmi malé šokové rysy, reprezentované extinkcí zrn olivínu a ortopyroxenu a přítomností nepravidelných fraktur odpovídajících šokovému stupni S2. Tento stupeň podle studie Stöfflera a kolektivu z roku 1991 [214] reprezentuje jen velmi malý šokový metamorfismus (5-10 GPa).

Na základě dosažených výsledků byla softwarem AZtec Phase Map Analysis vytvořena minerální distribuční mapa (**Obrázek 35, Panel B**).

		Zastoupení minerálu ve vzorku [hm%]										
		Olivín	Ortopyroxen	Troilit	Sklo	Kamacit	Plagioklas	Klinopyroxen	Taenit	Apatit	Chromit	Ostatní minerály
		43,8	25,6	7,5	6,5	5,9	4,5	2,8	2,2	0,6	0,3	0,3
Zastoupení prvku v minerálu [hm %]	Fe	17,02	10,65	63,52	0,85	92,44	0,63	5,45	65,20	0,33	23,65	
	Si	17,91	25,86		29,85		30,58	23,70	0,18	0,74	0,06	
	O	40,99	44,64		47,93		48,26	43,09		33,76	30,15	
	Mg	23,71	17,80		0,41		0,19	11,71		0,03	1,79	
	Ca		0,46		2,30		1,67	14,44		37,65		
	Al		0,03		10,90		11,20	0,36			2,85	
	Ti		0,05		0,39			0,16			1,46	
	Cr		0,14					0,53		4,04	39,60	
	Mn	0,37	0,37					0,22		0,06		
	Na				7,02		6,69	0,34				
	K											
	Ni					6,15			34,62			
	Co			0,36		1,41						
	S			36,12								
	P									23,39		
	K				0,35		0,78					
V										0,44		
	Celkem	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

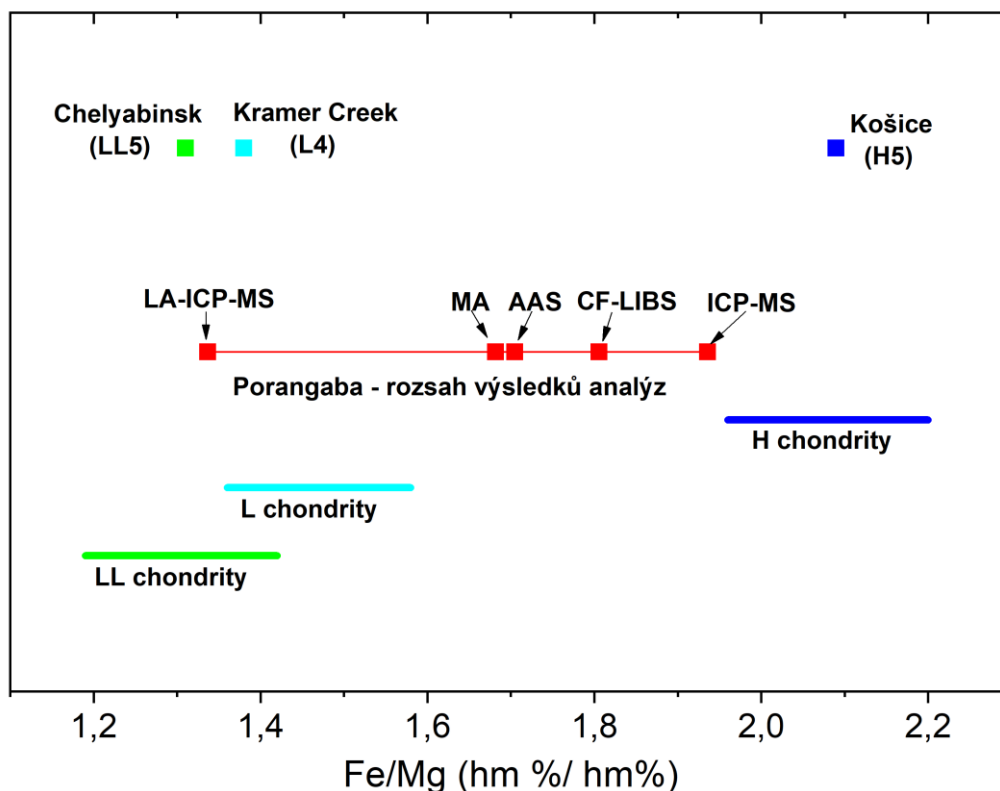
Tabulka 16: Prvková analýza jednotlivých minerálů.

Ve studovaném vzorku byly identifikovány a kvantitativně stanoveny především olivín, ortopyroxen, troilit, meteoritické sklo, kamacit, plagioklas, klinopyroxen, taenit, apatit a chromit. Hmotnostní zastoupení jednotlivých minerálů ve studované části vzorku společně s prvkovou analýzou jednotlivých minerálů je uveden v *Tabulce 16*. Podrobnější mineralogický rozbor lze nalézt v autorově publikaci [12].

V druhé fázi bylo provedeno studium **prvkového složení** vzorku meteoritu. Prvkové složení bylo nejprve stanoveno pomocí EDS/WDS analýzy a pomocí metody CF-LIBS. Vzhledem k patrné odlišnosti mezi výsledky EDS/WDS a CF-LIBS byla pro komparaci provedena série dalších stanovení prvkového složení, a to semidestruktivní metodou LA-ICP-MS a destruktivními metodami AAS a ICP-MS. Výsledky všech analýz prvkového složení relativně vztažených k Mg jsou uvedeny v *Tabulce 17*.

Tabulka 17: Relativní zastoupení prvků v meteoritu Porangaba. Všechny hodnoty jsou vztaženy k hořčíku. Uvedené hodnoty odpovídají poměrům hmotnostního obsahu jednotlivých prvků. Převzato a upraveno z autorovy publikace [12].

Hmotnostní poměr	L chondrity [215]	Porangaba				
		ICP-MS	AAS	MA	CF-LIBS	LA-ICP-
hm % / hm%						
Fe/Mg	1.44	1.936	1.705	1.682	1.942	1.337
Si/Mg	1.24	-	-	1.235	0.620	1.989
Al/Mg	0.08	0.007	0.082	0.111	0.127	0.149
Ca/Mg	0.09	0.012	0.062	0.061	0.172	0.176
Na/Mg	0.05	0.016	0.066	0.069	0.018	0.120
Cr/Mg	0.03	0.001	0.002	0.021	0.042	0.029
Ni/Mg	0.08	0.146	0.291	0.050	0.043	0.107
Co/Mg	0.004	0.005	0.031	0.009	-	0.005
Ti/Mg		0.002	0.000	0.004	0.052	0.005



Obrázek 36: Porovnání výsledných Fe/Mg poměrů jednotlivých provedených analýz (LA – ICP – MS, MA, CF – LIB a ICP – MS) s typickými rozsahy hodnot pro H-chondrity, L-chondrity a LL-chondrity [216]. Rozsah výsledných hodnot se vyskytuje v rozmezí od 1.337 (LA – ICP – MS) až do 1.936 (ICP – MS). Pro porovnání jsou v grafu uvedeny i výsledné hodnoty Fe/Mg hmotnostního poměru pro meteority: Košice (H5) [217], Kramer Creek (L4) [218] a Chelyabinsk (LL5) [219]. Převzato a upraveno z autorovy publikace [12].

Z hlediska klasifikace meteoritů do jednotlivých chemických typů se jeví jako nejlepší právě hodnota poměru Fe/Mg. Důvodem je významná abundance Fe a Mg, a to především v případě chondritických meteoritů. Na **Obrázku 36** jsou graficky znázorněny výsledné hodnoty poměru Fe/Mg stanovené jednotlivými analytickými technikami. Pro porovnání jsou uvedeny rozsahy těchto poměrů pro LL, L a H chondrity určené podle studie Nittlera a kolektivu z roku 2004 [216]. Dále jsou uvedeny také Fe/Mg poměry tří z literatury vybraných meteoritů, a to meteorit Košice (H5) [217], Kramer Creek (L4) [218] a Chelyabinsk (LL5) [219]. Jak z **Tabulky 17**, tak z **Obrázku 36** je patrný značný rozptyl hodnot Fe/Mg pohybujících se v rozmezí od 1.337 (LA-ICP-MS) do 1.936 (ICP-MS). Důvodem tohoto značného rozptylu může být právě výrazná heterogenita vzorku, která byla již zmíněna na začátku této sekce.

Výrazná heterogenita vzorku meteoritu Porangaba může naznačovat, že jeho mateřským tělesem může být asteroid s tzv. „rubble-pile“ strukturou. Tato tělesa podle literatury

(např. [220]) vznikla gravitační kolizí již dříve roztržitých těles meziplanetární hmoty. Z toho plyne, že v těchto tělesech je obsažen materiál z více předešlých mateřských těles různých chemických tříd. Příkladem meteoritů s takto nejednoznačnou klasifikací může být například meteorit Morávka, jehož detailní analýzou bylo prokázáno, že se jedná o směs H5 a H6 chondritů [221]. Jako příklad přímého pozorování asteroidu s „rubble-pile“ strukturou lze uvést asteroid Itokawa, který byl v prosinci 2005 zkoumán kosmickou sondou Hayabusa [222]. V případě meteoritu Porangaba se pravděpodobně jedná o heterogenní směs chondritů více chemických tříd.

Jak bylo uvedeno již v **kapitole 2.5.1.**, impakty těles meziplanetární hmoty mohou v post-akreční fázích protoplanetárních disků představovat významné iniciátory chemie odehrávající se na raných terestrických planetách. Příčinou této iniciace může být jednak přeměna kinetické energie impaktujícího tělesa na energii potřebnou pro procesy spojené s transformací chemického prostředí či o obohacování kůry diferenciovaných planet o volatilní a refrakterní materiály.

V případě impaktu tělesa o složení odpovídající studovanému meteoritu Porangaba by se jednalo zejména o naboacení kůry o refrakterní materiály, a to zejména o siderofilní prvky reprezentované především Fe. Jak bylo uvedeno v teoretickém úvodu, při formování objektů v protoplanetárním disku začne při určité velikosti těles docházet k tavení materiálu a k jeho diferenciaci na základě hustoty jednotlivých složek. Těžké prvky, jako jsou především Fe a Ni, klesnou převážně do jádra, čímž dojde k ochuzení jejich obsahu v kůrách planet. Železo, ať už v redukované či ve vázané formě v minerálech, může hrát důležitou roli při procese prebiotické syntézy. Tyto aspekty byly studovány v rámci experimentální kampaně týkající se procesů post-impaktní chemie a jejich výsledky budou prezentovány a diskutovány v **kapitole 5.3.**

V **Tabulce 18** je uveden přehled zastoupení významných prvků stanovených v meteoritu Porangaba v porovnání s primitivními nediferenciovanými LL, L a H chondrity, s uhlíkatými CM chondritem Murchinson, s achondrity skupiny HED a se složením povrchu Měsíce, Země a Marsu. Z uvedených dat je jasné patrné, že obsah Fe na površích Měsíce, Země a Marsu je výrazně nižší nežli v případě primitivních chondritů, a to včetně Porangaby.

Tabulka 18: Porovnání prvkového složení meteoritu Porangaba (AAS) s jinými meteority, povrchem Země, Marsu a Měsíce

Prvek	Porangaba	Chondrity				Achondrity	Měsíc			
		Obyčejné			Uhlíkaté		Měsíční moře	Měsíční vysočiny	Meteority	
		LL[216]	L[216]	H[216]	CM[216]	HED[216]	Průměr[224]	Průměr[224]	Lunární brekieie 67016[225]	Lunární brekieie 67455[225]
		hm%								
Fe	22,48	19,10	21,50	27,50	20,60	14,30	10,97	4,59	2,38	2,07
Mg	13,18	15,20	14,90	14,00	11,90	4,15	5,52	4,50	1,25	1,33
Al	1,08	1,10	1,22	1,13	1,12	6,93	7,89	12,71	15,69	16,61
Ca	3,83	1,40	1,31	1,25	1,29	7,43	8,43	11,36	11,44	12,18
Si	-	19,00	18,50	16,90	13,30	23,00	21,19	21,23	21,99	21,53
Ti	0,02	0,07	0,06	0,06	0,07	0,35	2,34	0,36	0,15	0,12
Na	0,41	0,73	0,70	0,64	0,30	0,30	0,45	0,45	0,36	0,23
Cr	0,10	0,41	0,39	0,37	0,30	0,22	-	-	0,03	0,02
Co	0,004	0,04	0,06	0,08	0,06	-	-	-	0,00	0,00
Ni	0,82	0,89	1,20	1,60	1,20	-	-	-	-	-

Prvek	Porangaba	Země			Mars					
		Horniny		Zemská kůra	Horniny a půdy	Simulanty MMS		Meteority		
		Argilit[216]	Basalt[216]	Průměr[226]	Průměr[197]	MMS-1[197]	MMS-2[197]	NWA 2737 (Chassignit)[227]	Zagami (Shergottit)[228]	Nakhla (Nakhlit)[229]
		hm%								
Fe	22,48	2,66	8,74	5,63	12,80	7,61	12,86	15,25	13,31	16,06
Mg	13,18	2,45	6,66	2,33	3,92	3,65	4,00	22,26	6,50	7,28
Al	1,08	5,95	6,85	8,23	4,57	9,05	6,92	0,46	2,94	0,85
Ca	3,83	15,57	7,02	4,15	4,35	7,46	5,70	0,60	7,08	10,61
Si	-	14,66	20,17	28,2	20,31	23,05	20,44	17,27	24,70	22,75
Ti	0,02	0,27	1,52	0,565	0,47	0,65	0,50	0,08	0,61	0,20
Na	0,41	0,096	2,88	2,36	1,91	2,43	1,86	0,13	0,50	0,35
Cr	0,10	0,0052	0,04	0,01020	0,03	0,03	0,25	1,17	-	0,23
Co	0,004	0,0009	0,0048	0,0025	-	-	-	-	-	-
Ni	0,82	0,0024	0,0026	0,0084	-	-	-	-	-	-

Tento významný rozdíl lze vysvětlit výše uvedeným procesem diferenciacie těles (planet). Objekt před diferenciací, tvořený převážně chondritickým materiálem, se svým složením podobá složení zde uvedených chondritů, a to včetně Porangaby. V průběhu diferenciacie se těžké prvky, jako Fe, Ni, Cr a Co v dostávají směrem ke středu těles, čímž dochází k relativnímu snižování jejich obsahu na površích, zatímco lehčí prvky, jako Al, Ca, Si a Na zůstávají v kůrách těchto těles, čímž dochází k relativnímu zvyšování jejich obsahu. Vyjimku tvoří pouze Mg, u kterého by se dalo předpokládat stejné chování, jako v případě Al, Ca, Si a Na, nicméně, jeho zastoupení v kůrách těles je nižší nežli v případě primitivních meteoritů.

Tuto výjimku lze vysvětlit na základě zastoupení jednotlivých prvků v jednotlivých minerálech a na základě hustoty těchto minerálů. V **Tabulce 19** jsou uvedeny hustoty jednotlivých minerálů vyskytujících se v meteoritech, hustoty různých meteoritů a odhadované hustoty kůry Měsíce, Země a Marsu.

Tabulka 19: Porovnání průměrných hustot minerálů vyskytujících se v meteoritech, průměrné hustoty meteoritů a stanovené hustoty kůry Měsíce, Země a Marsu

Minerály	Průměrná hustota[229]	Obecný vzorec	Meteority	Průměrná hustota[230]	Tělesa	Průměrná hustota	
	[g/cm ³]			[g/cm ³]		[g/cm ³]	
Taenit	8.30	γ - (Ni, Fe)	Chondrity	LL chondrit	Mars	Shergotity	3.1[230]
Kamacit	7.90	α - (Fe, Ni)		L chondrit		Nakhlity	3.15[230]
Troilit	4.70	FeS		H chondrit		Chassignity	3.32[230]
Chromit	4.54	(Fe, Mg) Cr ₂ O ₄	Achondrity	Howardity	Země	Kůra	2.58-3.2[231]
Olivín	3.32	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄		Eukrity		Kůra	2.83[232]
Pyroxen	3.20	(NaCa)(Mg, Fe, Al) (Al, Si) ₂ O ₆		Diogenity	Plášť	3.3[232]	
Apatit	3.19	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)	Siderity a siderolity	Pallasity	Měsíc	Kůra	2.55[233]
Plagioklas	2.68	(Na, Ca)(Si, Al) ₄ SiO ₄		Železné		Meteority	2.7-3.8[230]

Zavedme předpoklad, že teplota daného tělesa je vyšší nežli teplota tání nejvíce refrakterního minerálu (vše je roztaveno). Zavedme také předpoklad, že v daném tělese nedochází k žádným chemickým reakcím mezi minerály a zároveň ani nedochází

k jakýmkoli změnám fyzikálních vlastností jednotlivých minerálů (např. hustota). Předpokládejme také, že stav tohoto tělesa z hlediska fluidní mechaniky může být chápán jako ustálený, tzn. v tělese navenek nedochází ke konvektivním nebo difúzním pohybům. V tomto případě bude v daném tělese docházet k segregaci hmoty, a to pouze na základě hustoty jejích jednotlivých (minerálů). Minerály kamacit a taenit, které jsou tvořeny výhradně Fe-Ni hmotou, mají nejvyšší hustotu a budou postupně klesat ke středu tělesa, kde budou tvořit jádro planety. Minerály střední hustoty, jako je troilit a chromit budou mít tendenci klesat v roztavené hmotě níže nežli lehčí minerály, jako je apatit či plagioklas. Z obecných vzorců zde uvedených minerálů (*Tabulka 19*) plyne, že zdrojem Mg je olivín, chromit a pyroxen. Z určené mineralogie Porangaby plyne (*Tabulka 16*), že nejvyšší zastoupení Mg je v olivínu a pyroxenu. Tyto dva zmíněné minerály jsou také, společně s troilitem a chromitem, významnými zdroji chemicky vázaného Fe. Na základě průměrných hustot těchto minerálů lze předpokládat, že olivíny a pyroxeny budou mít tendenci klesat více ke středu tělesa, a tak být významně zastoupeny v plášti nežli na vápník bohatý apatit a na hliník bohatý plagioklas, které budou mít tendenci vyskytovat se nejdále od středu tělesa a v procesu chladnutí tak tvořit jeho kůru. Tímto výše popsaným modelovým předpokladem lze vysvětlit rozdíl zastoupení jednotlivých prvků mezi primitivní hmotou reprezentovanou chondritickými meteority a diferenciovanými achondritickými meteority či přímo odhadem složení kůry Měsíce, Země a Marsu.

Nutno však podotknout, že výše popsaný modelový předpoklad je jen nejjednodušší možnou aproximací a že reálné systémy vykazují daleko složitější chování, při čemž se v nich uplatňují další faktory, jako je například parciální diferenciace, vzájemné přeměny minerálů či vulkanismu, který může již pevnou kůru obohatit o magmatické horniny, které mohou obsahovat větší zastoupení Fe. V případě Země je ještě nutné uvažovat subdukcí litosférických desek, která naopak vede k obohacování pláště o lehčí prvky.

Pokud tedy na povrch rané planety dopadne těleso takového složení (*Tabulka 16*), jaké bylo zjištěno v případě meteoritu Porangaba, dojde v místě impaktu k lokálnímu relativnímu obohacení o siderofilní prvky, a to převážně o Fe. Takto dopravené železo se může vyskytovat buď v redukované kovové formě jako součást Fe-Ni hmoty, tvořené převážně minerály taenitem a kamacitem, či většinou ve dvojmocné oxidované formě v minerálech, převážně v olivínu, pyroxenech a troilitu. Trojmocné železo Fe^{3+} se v primitivních meteoritech nevyskytuje a jeho výskyt je vázán na přítomnost silného oxidačního prostředí, typického pro planetární povrchy obsahující vodu. Z tohoto důvodu

je jedním z indikátorů marťanských meteoritů právě výskyt minerálů obsahujících Fe^{3+} . To může následně hrát důležitou roli v dalších chemických procesech.

Na základě analýzy prvkového složení meteoritu Porangaba pomocí EDS/WDS bylo zjištěno, že více než pětina hmotnosti meteoritu je tvořena železem, přičemž zhruba dvě třetiny jsou chemicky vázány a jedna třetina odpovídá kovovému železu. Na základě porovnání těchto výsledků s literaturou plyne, že meteorit Porangaba touto vlastností jasně odpovídá L chondritům (*Tabulka 20*).

Tabulka 20: Porovnání celkového obsahu Fe v meteoritu a podílu kovového Fe. Výpočty byly provedeny na základě vyhodnocení EDS/WDS analýzy

	Porangaba	Obyčejné chondrity[234]		
		LL	L	H
Celkové Fe [hm%]	22.14	19.1	21.5	27.5
Kovové Fe [hm%]	6.9	0.8–4.0	7.7	16.8
Kovové Fe/celkové Fe [%]	31.2	4.2–21.0	35.8	61.1

Význam na železo bohatých smektitů, které se podle našich předpokladů formovaly právě alterací materiálu v kráteru, který vznikl smíšením hmoty impaktoru s povrchem planety, je diskutován v další části práce. Ukázalo se, že jíly bohaté na železo jsou velmi dobrým katalyzátorem, podobně jako samotné meteority studované v původních pracích Saladina a kol. [235].

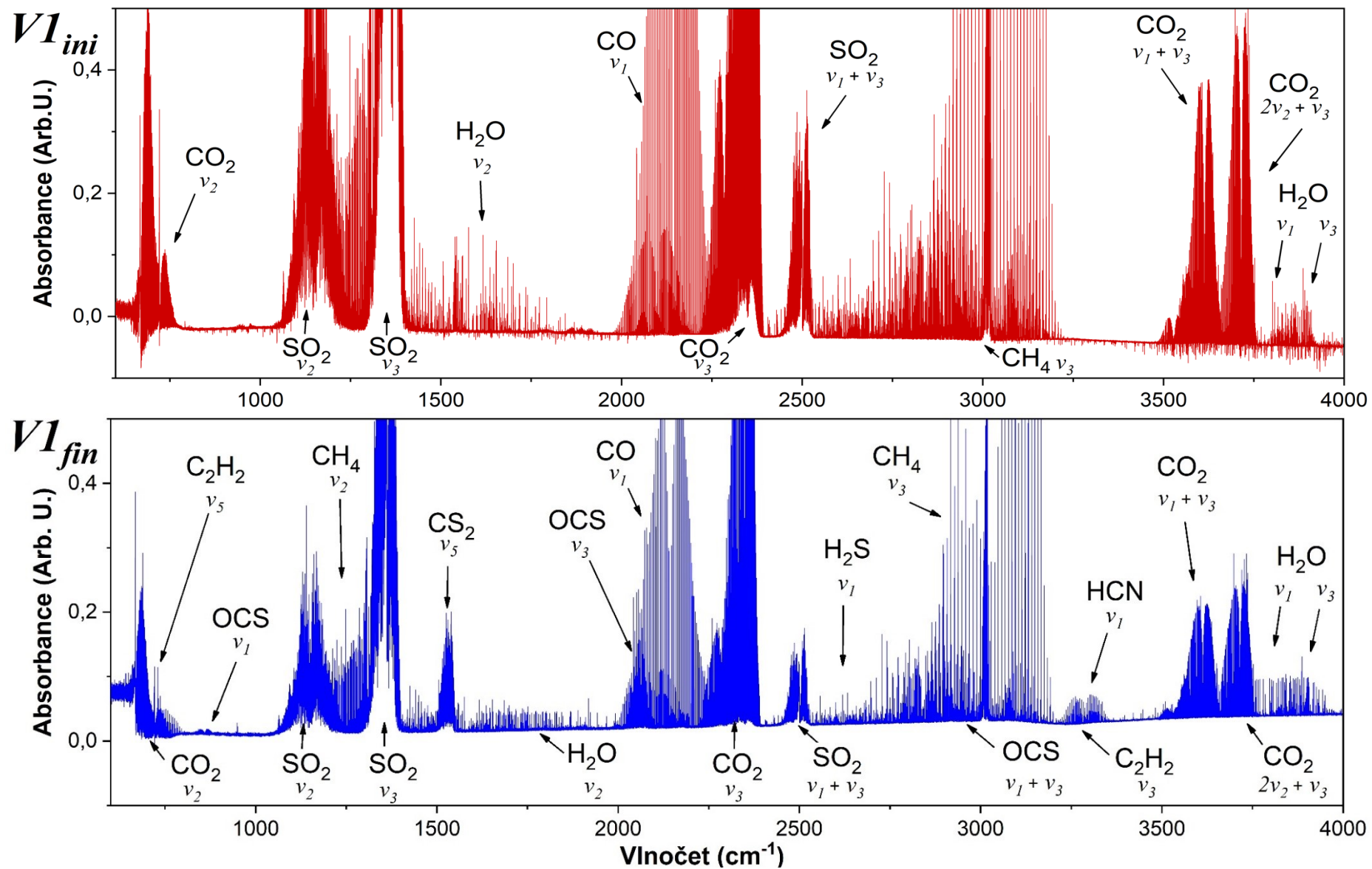
5.2. *Vliv impaktu na chemické složení atmosféry*

V této části jsou uvedeny a diskutovány výsledky studia přímého účinku impaktu na chemické složení modelových planetárních vulkanických atmosfér (*kapitola 5.2.1.*), chemii a formování impaktních produktů, OCS a CS₂ (*kapitola 5.2.2.*) a jejich kontext k planetárním atmosférám s diskuzí možné detektability kosmickou sondou ARIEL (*kapitola 5.2.3.*). V poslední fázi budou představeny a probírány výsledky studia stability atmosférického OCS na povrchích různých minerálů.

5.2.1. *Transformace modelových vulkanických atmosfér*

Spektroskopická studie modelových vulkanických atmosfér po simulaci impaktu tělesa meziplanetární hmoty ukazuje, že experimentální plynné směsi obsahující rozdílné poměry jednoduchých molekulárních plynů CO₂, N₂, H₂O, SO₂, H₂S, CO a H₂ jsou transformovány za vzniku OCS s výtěžky od 0.3 obj.% do 1.6 obj.%, CS₂ s výtěžky od 0.2 obj.% do 2.8 obj.%, NO s výtěžky od 0.8 obj.% do 2.8 obj. %, C₂H₂ a HCN s výtěžky v řádu 10⁻¹ obj.%. Výsledné výtěžky ve všech směsích odpovídají 15 laserovým pulsům, každá o přibližné energii 150 J a přibližném výkonu 0.43 TW. Absorpční spektrum vybraného experimentu uvedené na *Obrázku 37*, ukazuje absorpční pásy všech detekovaných molekul. Detailní složení jednotlivých experimentálních směsí před a po vystavení laserovým pulsům jsou uvedena v *Tabulce 21*.

Celkem bylo připraveno a ozářeno šest směsí. Protože N₂ a H₂ nejsou pozorovatelné pomocí FTIR, jejich obsah byl vypočten na základě parciálních tlaků jiných složek a potřeby mít stejné molární množství každého atomu ve směsi před a po ozáření. Chybějící atomy síry byly pravděpodobně přítomny ve vzorku v podobě molekulární síry, jak dokládá žlutý odstín stěn kyvety po ozáření. Výtěžky jednotlivých složek směsí byly stanoveny nezávislou kalibrací čistých plynů a škálovány na 100 %. Směrodatná odchylka každé hodnoty byla odhadnuta na méně než 10 %. Jak je zřejmé z *Tabulky 21*, OCS byl detekován ve všech směsích, zatímco CS₂ byl detekován v 5 z celkových 6 směsí. Ve čtyřech směsích byly detekovány společně NO, C₂H₂ a HCN, nicméně, jejich přítomnost není vázána pouze na atmosféru obsahující vázanou síru [145]. Z tohoto důvodu je následující diskuze zaměřena na OCS a CS₂, jejichž přítomnost je vázána na přítomnost SO₂ a H₂S v primární sopečné atmosféře.



Obrázek 37: Vysoce rozlišená infračervená spektra vzorku VI. VI ini odpovídá složení vzorku před vystavením laserovým pulsům (blank) a VI fin je označení pro vzorek vystaveným účinkům 15 pulsů, každý o přibližné energii 150 J.

Tabulka 21: Složení vulkanických plynů a vulkanických atmosfér v porovnání s experimentálními modelovými směsmi používanými v našich experimentech. Vrchní část tabulky obsahuje složení experimentálních vulkanických atmosfér před laserovým ozařováním Vx_{ini} a po laserovém ozařování. Obsahy jednotlivých složek jsou uvedeny buď v obj. %, obj. ppm či obj. ppt. Spodní část tabulky ukazuje složení rozdílných vulkanických atmosfér a plynů [236], [237], [238], [239], [240], [241], [242], [243],[244], [245], [246].

Směs	Složení (obj. %, obj. ppm., obj. ppt.)												
	CO ₂	N ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ S	CO	CH ₄	H ₂	OCS	CS ₂	NO	C ₂ H ₂	HCN
V1 _{ini}	21 %	12 %	1 %	20 %	-	28 %	18 %	-	-	-	-	-	-
V1 _{fin}	35 %	12 %	-	7 %	9.5 %	18 %	16 %	-	0.3 %	1.3 %	0.9 %	0.4 %	0.1 %
V2 _{ini}	20 %	27 %	1 %	-	21 %	27 %	3.4 %	-	-	-	-	-	-
V2 _{fin}	18 %	23 %	-	1.3 %	1.3 %	27 %	-	24 %	0.7 %	0.2 %	2.8 %	-	0.04 %
V3 _{ini}	21 %	27 %	1 %	-	21 %	19 %	10 %	-	-	-	-	-	-
V3 _{fin}	22 %	27 %	-	-	13 %	20 %	10 %	-	0.7 %	2.8 %	1.1 %	0.1 %	0.8 %
V4 _{ini}	22 %	10 %	1 %	11 %	11 %	27 %	19 %	-	-	-	-	-	-
V4 _{fin}	23 %	10 %	5 %	0.6 %	7.2 %	26 %	22 %	-	0.5 %	2.3 %	0.8 %	0.3 %	0.1 %
V5 _{ini}	-	30 %	1 %	21 %	-	26 %	-	21 %	-	-	-	-	-
V5 _{fin}	8 %	26 %	6 %	18 %	-	25 %	-	15 %	0.8 %	-	2.3 %	-	-
V6 _{ini}	21 %	22 %	1 %	-	21 %	34 %	0.8 %	-	-	-	-	-	-
V6 _{fin}	19 %	21 %	1 %	-	21 %	34 %	0.9 %	-	1.6 %	0.7 %	1.6 %	-	-
Atm. Venuše	96%	4%	1%	176	2 ppm	30 ppm	1 000	10 ppm	0.46 %	400 ppt			
Současný vulkanismus na Zemi	2%		94%	3%	0.2%	0.5%	10 ppm	0.9%	8 ppm	4 ppm			
Prvotní vulkanismus na Zemi	23%		59%	15%	1 246	709	2%	3%					
Vulkanismus na Io	386 pp		2%	77%	15%	13 ppm	2%		772	154			
Prvotní vulkanismus na Marsu	19%		29%	2%	1%	29%		19%					

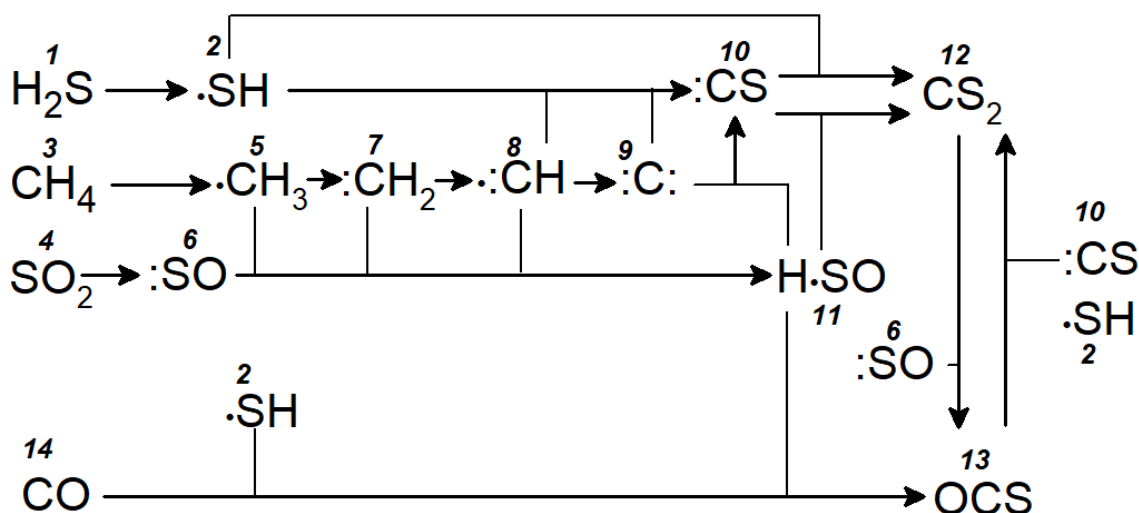
Na základně těchto experimentálních výsledků je patrné, že OCS a CS₂ představují hlavní síru obsahující produkty impaktní chemie a mohou hrát významnou roli v atmosférách raných vulkanických planet: Venuše, Země a Marsu či mladých exoplanet procházejících érou LHB.

5.2.2. Chemie formování OCS a CS₂

Z výsledků uvedených v **Tabulce 21** plyne, že OCS byl detekován ve všech šesti výsledných modelových atmosférách, přičemž CO byl současně přítomen ve všech šesti příslušných iniciačních směsích. Z tohoto zjištění lze usuzovat, že zdrojem uhlíkových atomů respektive CO fragmentu v OCS je CO a nikoli CO₂ či CH₄, které nebyly přítomny v iniciační směsi V5.

Dále lze z uvedených výsledků odvodit, že pravděpodobným zdrojem uhlíku v CS₂ je CH₄. O tomto chování svědčí pozorování silné korelace zastoupení CH₄ v iniciační směsi s celkovým výtěžkem CS₂. Tento trend je zejména patrný v experimentu V2, kde se pro potřeby diskuze kinetického chování se pracovalo s malým množstvím CH₄. V experimentu V5 prováděném bez CH₄ dokonce CS₂ nevznikal vůbec.

V návaznosti na výsledky uvedené v **kapitole 5.2.1.** byl navržen reakční mechanismus radikálové chemie vedoucí k tvorbě OCS a CS₂ ve vulkanických atmosférách (**Obrázek 38**).



Obrázek 38. Zjednodušené schéma radikálové chemie vedoucí k syntéze CS₂ a OCS. Oba mechanismy jsou vzájemně propojeny.

Syntéza CS_2 začíná s H_2S (1), CH_4 (3) a SO_2 (4) a následnou generací jejich příslušných radikálů $\cdot\text{SH}$ (2), $\cdot\text{CH}_3$ (5) a $\cdot\text{SO}$ (6). Při dostatečně vysokých energiích, které jsou poskytovány impaktem těles meziplanetární hmoty, jež je simulován vysokovýkonným laserem použitým v experimentu, může být CH_4 (3) nakonec zbaven všech atomů vodíků, vytváří nejen $\cdot\text{CH}_3$ (5), ale i $\cdot\text{CH}_2$ (7), $\cdot\text{CH}$ (8), a nakonec $\cdot\text{C}$ (9). Následně $\cdot\text{SO}$ (6) reaguje s (5), (7), (8) nebo (9) a produkuje $\text{HS}\cdot\text{O}$ (11). Tato reakce společně buď s (5), (7), (8) nebo (9) přičemž se eliminuje $\cdot\text{OH}$ nebo voda za vzniku $\cdot\text{CS}$ (10) radikálu. Alternativní cestou k tomuto radikálu vede skrze $\cdot\text{SH}$ (2) reagujícím s částicemi obsahujícími uhlík (5), (7), (8) nebo (9). Další reakce $\cdot\text{CS}$ (10) buď s $\cdot\text{HS}$ (2) nebo $\text{HS}\cdot\text{O}$ (11) za současné eliminace $\cdot\text{OH}$ nebo abstrakce $\cdot\text{H}$ vede k formování CS_2 (12). Vzniklý CS_2 (12) se může bimolekulární reakcí s $\cdot\text{SO}$ (6) přeměňovat na OCS (13). Tato reakční cesta je formálně vratná, přeměna OCS (13) na CS_2 (12) ale zahrnuje vznik meziprojektu $\cdot\text{CS}$ (10), u nějž očekáváme reakci s $\cdot\text{SH}$ (2). tato teoretická reakce vedoucí na CS_2 , ale vyžaduje abstrakci $\cdot\text{H}$ další participující částicí, například $\cdot\text{SO}$ (6). Tato zvrtná dráha zahrnující dvě reakce, včetně tříčásticové kolize, je tedy z kinetické teorie velmi málo pravděpodobná. Ke konverzi OCS (13) na CS_2 (12) tedy pravděpodobně nedochází v detekovatelné míře, jak lze vidět na výtěžcích experimentu V5. Při něm očekávatelně vznikl OCS (13), avšak na detekovatelné množství CS_2 (12) se nepřeměnil.

5.2.3. *OCS a CS₂ v kontextu planetárních atmosfér a jejich možná detekce*

Vzhledem k tomu, že dodnes nebylo zjištěno složení sekundární zemské atmosféry, byly v rámci provedených experimentů použity různé směsi plynů, reprezentující modelové vulkanické atmosféry. Kromě toho je kvantitativní i kvalitativní odhad složení sopečných plynů na neustále se vyvíjejících tělesech sluneční soustavy sám o sobě dosti komplikovaným problémem. Důvodem je fakt, že rekonstrukce evoluce těles sluneční soustavy, a to zejména Venuše, Země a Marsu, je v současné době možná pouze na základě řady nepřímých důkazů, jakými může být například studium geochemických markerů (např.: [80], [81], [247], [248]). V souvislosti s tak velkou nejistotou lze exoplanety považovat za laboratoře, díky nimž je možné studovat rozmanitý soubor těles o různém složení atmosfér i celkovém chemickém profilu, a to se značným statistickým významem. V blízké budoucnosti by technický vývoj spektroskopie exoplanet mohl vést k pozorování raných Zemí podobných světů a k pochopení globální atmosférické chemie

společně s detekovatelnými markery probíhajících procesů v raných atmosférách planet [249].

Vyvinutá tělesa sluneční soustavy, jež v současnosti vykazují vulkanickou aktivitu, se od sebe vzájemně liší složením svých atmosfér i koncentrací jednotlivých plynů uvolňovaných z jejich sopek. Několik reprezentativních příkladů vulkanických atmosfér, jako je například současná atmosféra na Venuši či vulkanismus v prvotní marťanské atmosféře, jsou pro porovnání s provedenými experimenty uvedeny v **Tabulce 21**.

Další těleso sluneční soustavy s rozvinutým vulkanismem je Jupiterův měsíc Ió. Tento není obklopen hustou atmosférou jako například Venuše či Země a díky tomu všechny jeho sopečné výpary unikají do meziplanetárního prostoru. V iónských sopečných plynech hrají dominantní roli CO_2 , N_2 , H_2O a SO_2 [250], [251].

V neposlední řadě existují důkazy, chemické prostředí a tedy patrně také atmosféra rané Země, byly v období před 4.3 až 3.6 miliardami let redukční [248]. Proto byly v rámci provedených experimentů studovány modelové atmosféry obsahující redukční plyny, kterými jsou H_2 , CH_4 , CO a H_2S . Tyto molekuly byly detekovány také ve vulkanických výparech měsíce Ió a očekává se, že byly důležitými složkami prvotního vulkanismu na rané Zemi, rané Venuši i raném Marsu. Výsledky dosažené v rámci této studie ukazují, že obsah redukčních plynů v impaktem transformované atmosféře významně mění výsledné složení produktů. Mimo již známé impaktem iniciované transformace modelových atmosfér bohatých na CH_4 , jež mají za následek *de novo* tvorbu HCN a C_2H_2 [252], současná studie ukazuje, že přítomnost sirných molekul v těchto směsích vede k *de novo* syntéze OCS a CS_2 .

CS_2 je minoritní nebo chybějící složka v sopečných výparech nebo atmosférách běžně pozorovaných ve sluneční soustavě. V případě Venuše odhadují Young a kolektiv ve své publikaci z roku 1979 [253], koncentraci CS_2 na 400 ppt (**Tabulka 21**). Příslušný spektrální rys (z angl. *spectral features*), byl bohužel později přiřazen SO_2 , a podle současného stavu výzkumu tak není v atmosféře této planety CS_2 přítomen. V rámci Ió a Země je CS_2 v sopečných plynech kvantifikován v řádech ppm.

V případě OCS je situace srovnatelná s CS_2 . V planetárních atmosférách nelze nicméně predominantně očekávat jen stopová množství tohoto plynu. Například koncentrace OCS v atmosféře Venuše dosahuje nezanedbatelného množství 0.45 % (**Tabulka 21**).

Koncentrace této atmosférické složky tak může být dále zvýšena impaktem iniciovanou transformací vulkanických atmosfér.

Rimmer , Ferus a kol. [252] v rámci své studie ukázali, že simulace impaktů těles meziplanetární hmoty do modelové planetární atmosféry obsahující ekvimolární množství CH_4 , CO a N_2 , iniciuje *de novo* syntézu signifikantního množství HCN , C_2H_2 a NH_3 , a to v řádech jednotek procent. Ačkoliv tyto sloučeniny mohou být produkovány např. fotochemicky, na základě numerických modelů planetárních atmosfér se ukázalo, že impaktem iniciovaná *de novo* syntéza C_2H_2 je řádově významnější nežli fotochemie. Z těchto výsledků následně vyvozují, že C_2H_2 by mohl sloužit jako atmosférický marker impaktů těles meziplanetární hmoty v na methan bohatých atmosférách.

V případě vulkanických planetárních atmosfér by OCS a CS_2 mohly posloužit jako chemické stopy (markery) bombardování exoplanet s atmosférami ovlivněnými významnou vulkanickou aktivitou.

Tyto chemické markery by měly být dobře rozpoznatelné např. teleskopem na palubě satelitu ARIEL, jehož start je plánován na rok 2028. ARIEL [254] (z angl.: *Atmospheric Remote-sensing Infrared Large-survey*) je kosmickou misí třídy M-4 Evropské kosmické agentury (ESA). Dalekohled bude zkoumat 500–1000 vybraných exoplanet. Sonda bude vybavena *Casegrainovým* dalekohledem s mimoosým parabolickým zrcadlem o rozměrech 0.7x1.1 m. Díky sérii čtyř pokročilých spektrometrů VISPhot (0.5-0.55 μm), FGS (kanál 1: 0.8-1.0 μm , kanál 2: 1.05-1.2 μm), NIRSpec (1.25-1.95 μm) a AIRS (kanál 0:1.95-3.90) dohromady pracujících v rozsahu vlnových délek 0.5-7.8 μm (20000-1282 cm^{-1}), bude možné pomocí transmisní spektroskopie studovat chemické složení exoplanetárních atmosfér [255]. Na základě těchto poznatků může následně vědecká komunita rozšířit své povědomí o podmínkách a procesech, jež mohou na daných exoplanetách panovat.

Primárním cílem spektroskopického pozorování v rámci mise ARIEL budou především molekuly H_2O , MH_2 , NO , HCN , NH_3 , CH_4 , CO , AlO , TiO , O_2 , Na , K , FeO , Fe , Mg , MgO a FeH . Naše výsledky však ukazují, že příprava spektrálních dat by se měla orientovat také na detekci C_2H_2 [252] či signifikantního množství OCS a CS_2 z čehož by bylo možné usuzovat, že daná exoplaneta prochází impaktními procesy podobně jako vnitřní planety sluneční soustavy v období LHB nebo že došlo v nedávné době k velké impaktní události na dané planetě. Cílem mise nebude pouze pozorování terestrických planet, ale také

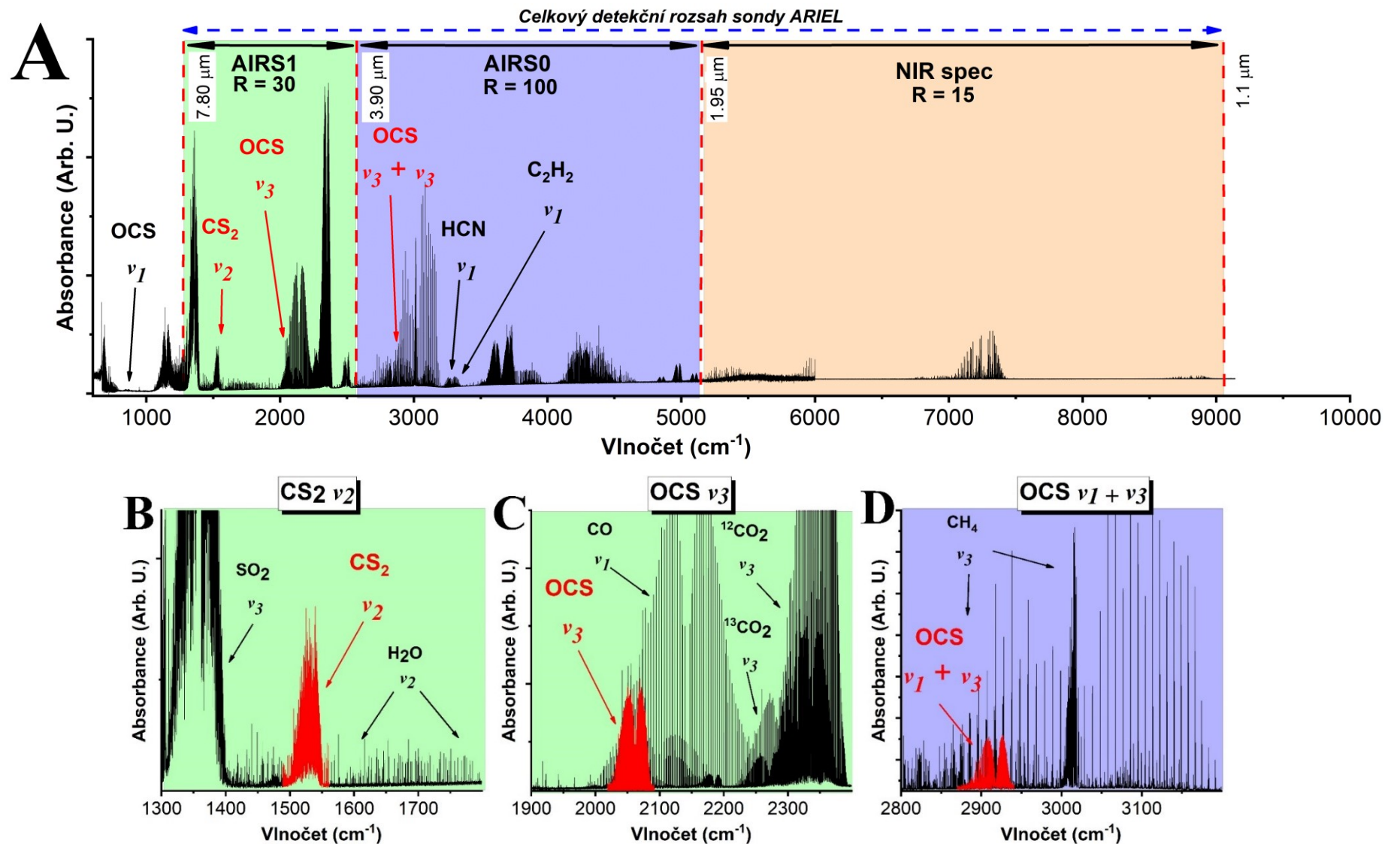
studium plynných obrů. Důsledky impaktů do jejich atmosfér by mohly být také zajímavé z hlediska jejich planetární evoluce i rovnovážného chemismu. Model planetární chemie na základě našich dat může poukázat na to, jaká by měla být očekávaná koncentrace acetyleny či kyanovodíku v jejich atmosférách v souvislosti s ostatními procesy, které tyto plyny produkují (blesky, fotochemie). Odchylka od očekávaných hodnot může poukázat na kolizi exoplanety s tělesem meziplanetární hmoty – asteroidem nebo např. kometou, jak se to stalo v roce 1994 v případě dopadu komety Shoemaker–Levy 9 do atmosféry Jupiteru. V případě terestrických planet na základě těchto pozorování by bylo možné usuzovat na možné s impaktem související procesy prebiotické syntézy popsané v této práci, které by mohly v konečném důsledku vyústit až ve vznik života.

Tabulka 22: Přehled absorpčních pásů impaktních markerů modelových vulkanických atmosfér

Species	Vibrační mód	Střed pásu [cm ⁻¹]	Relativní intenzita	Koincidence	Detektabilita ARIEL
OCS	ν_1	855.2	61	Nevýznamná	Ne
OCS	ν_3	2064.3	100	Výrazná s CO ν_1	Ano (NIRspec)
OCS	$\nu_1 + \nu_3$	2922.9	53	Výrazná s CH ₄ ν_4	Ano (AIRS0)
CS ₂	ν_5	1525.0	-	Méně výrazná s H ₂ O ν_2	Ano (NIRspec)
HCN	ν_1	3284.4	-	Výrazná s C ₂ H ₂ ν_3	Ano (AIRS0)
C ₂ H ₂	ν_3	3146.8	-	Výrazná s HCN ν_1	Ano (AIRS0)

V rámci této studie byly po laboratorní simulaci impaktu ve výsledných absorpčních spektrech modelových vulkanických atmosfér, v měřeném spektrálním rozsahu (600–6000 cm⁻¹), za laboratorní teploty (300 K) a na daných koncentračních hladinách jednotlivých produktů, identifikovány celkem tři absorpční pásy OCS a jeden absorpční pás CS₂. Mimo absorpčního pásu OCS ν_1 , který leží mimo operační rozsah sondy ARIEL, byly všechny zbylé pásy identifikovány v oblasti možné detektability. V **Tabulce 22** je uveden přehled jednotlivých absorpčních pásů OCS a CS₂ identifikovaných ve výše uvedených směsích, společně s jejich vlastnostmi, a to včetně koincidence s jinými dominantními pásy vulkanických složek a jejich možnou detektabilitou pomocí sondy

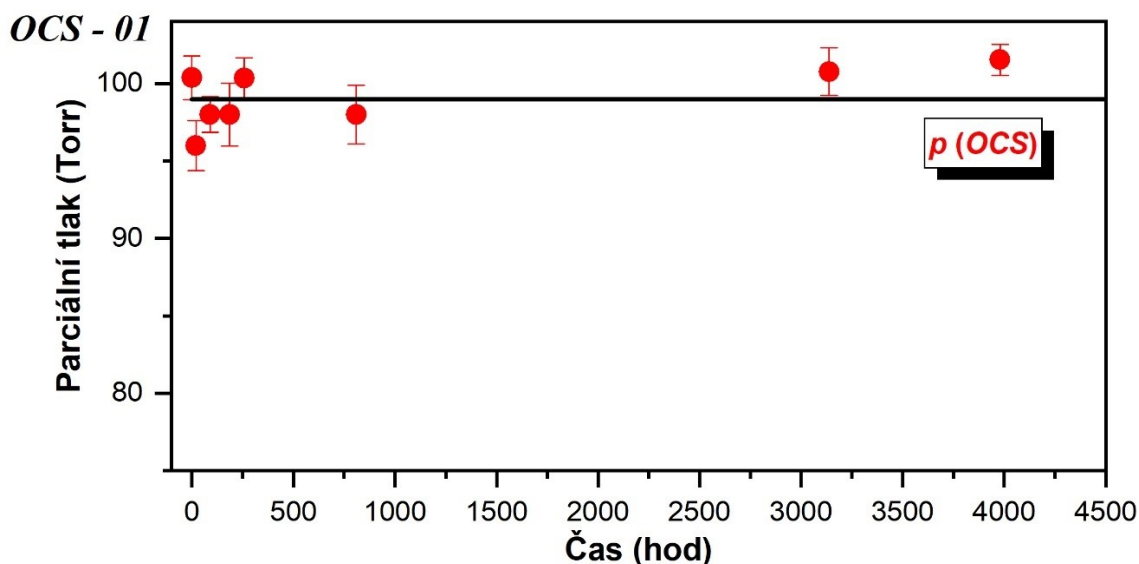
ARIEL. V této tabulce jsou uvedeny také námi očekávané pásy HCN a C₂H₂, indikující atmosféru bohatou na CH₄ [252]. Na **Obrázku 39** jsou následně pozice těchto absorpčních pásů, společně s operačním rozsahem sondy ARIEL, vyobrazeny graficky.



Obrázek 39: Panel A: Porovnání absorpčního spektra modelové vulkanické atmosféry vystaveného simulovanému impaktu. Operační rozsahy jednotlivých spektrometrů jsou barevně odlišeny. Dále jsou přiřazeny pozice absorpčních pásů jednotlivých impaktních markerů. **Panely B, C a D** vyobrazují okolí absorpčních pásů sirných markerů v detekčním rozsahu spektrografu dalekohledu na družici ARIEL.

5.2.4. Studium stability OCS na površích minerálů

Stejně jako v případě C_2H_2 , také OCS a CS_2 coby důležité produkty impaktní chemie v atmosférách planet, vstupují do chemických a fyzikálních procesů zahrnujících např. fotolýzu či atmosférickou depozici. Kromě dalších dějů v atmosféře, které shrne model v současné době připravovaný ve spolupráci s týmem na Univerzitě v Cambridge, může hrát významnou roli také interakce OCS a CS_2 s planetárním povrchem. Studie Civiše a kol. z roku 2014 [206] ukázala, že na povrchu TiO_2 může dojít ke konverzi OCS na CO_2 a CS_2 . Ukazuje se, že typické produkty impaktní chemie se mohou vzájemně transformovat. Věnovali jsme se tedy studiu stability plynného OCS nejen na TiO_2 , ale hlavně na površích různých minerálů reprezentujících planetární povrch. Obzvláště pak byly použity simulanty marťanského regolitu jako demonstrátory chemie povrch Marsu. Spektroskopická studie systémů obsahující definovanou navážku minerálu a definované množství OCS prokázala, že přítomný OCS byl téměř ve všech případech zkonvertován na CO_2 , a to s více než 98% stupněm konverze. Výjimku tvořil, podle očekávání, pouze vzorek OCS-01 (slepý pokus), který obsahoval pouze OCS, nikoli však navážku minerálu. Pomocí vzorku OCS-01 bylo dokázáno, že OCS v zatavené skleněné baničce v nepřítomnosti minerální fáze vykazuje značnou chemickou stabilitu (**Obrázek 40**).



Obrázek 40: Graf závislosti parciálního tlaku na čase ve vzorku OCS-01.

Celkem bylo připraveno deset vzorků. Jednotlivé vzorky byly v časových intervalech analyzovány pomocí FTIR spektroskopie v NIR oblasti $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Na základě

měření kalibrační závislosti čistých plynných standardů byly u daných vzorků v daných časových intervalech stanoveny parciální tlaky OCS a CO₂. CS₂ v tomto případě přímo v plynné fázi detekován nebyl, neboť stejně jako v naší předchozí práci zabývající se TiO₂, také ostatní minerály jeví významnou sorpci CS₂. Kromě toho ani průběžný monitoring nebyl možný, neboť pozice dominantních absorpčních pásů (především pak pás CS₂ u₅ se středem na 1 520 cm⁻¹) leží mimo oblast transparence borosilikátového skla SIMAX (2 200-40 000 cm⁻¹), z něžž byly dané baničky zhotoveny z důvodu rychlého a levného provedení experimentů. Detekce CS₂ však byla provedena na závěr experimentu pomocí desorpce kyslíkem.

Vhledem k neznámým reakčním mechanismům probíhajícím v tomto systému, byly konverzní křivky přeměny OCS na CO₂ postupně odhadovány jako výsledek zjednodušené kinetiky celočíselného řádu. Nejdříve byly dané závislosti fitovány podle rovnic kinetiky prvního řádu. Nicméně, vzhledem k výraznému nesouladu mezi experimentálními body a získaným fitem, byl následně iterativně zvolen fit experimentálních bodů podle kinetiky druhého řádu, a to přesněji podle modelu:



která po přepsání do tvaru studovaného systému dá tvar:



Vzhledem ke skutečnostem, že v daném experimentu nelze spektroskopicky pozorovat CS₂, a k téměř 100% konverzi OCS na CO₂ byla daná reakce aproximována na tvar:



kde \square označuje pseudoprodukt, tedy produkt či produkty následných chemických reakcí, které nelze postihnout naším zjednodušeným modelem ani naším měřením. Daná pseudorovnice byla následně fitována pouze na pokles OCS a nárůst CO₂. Její rychlostní rovnice má tvar:

$$v = k \cdot c_A^2 \quad (11)$$

kde v představuje rychlost reakce, k představuje rychlostní konstantu reakce a c_A koncentraci reaktantu v čase t .

Následně byly ze vztahu (11) odvozeny tvary rovnic pro aktuální parciální tlak OCS a CS₂:

$$p_{OCS,t} = \frac{p_{OCS,0}}{2ktp_{OCS,0} + 1} \quad (12)$$

$$p_{CO_2,t} = p_{OCS,0} \left(1 - \frac{p_{OCS,0}}{2ktp_{OCS,0} + 1} \right) \quad (13)$$

kde $p_{OCS,0}$ představuje parciální tlak OCS v čase $t = 0$, $p_{OCS,t}$ představuje parciální tlak OCS v čase t , $p_{CO_2,t}$ je parciální tlak CO₂ v čase t a k je rychlostní konstanta dané reakce.

Takto definovaný systém by teoreticky měl záviset na jediném parametru, jímž je rychlostní konstanta k . Zpracováním experimentálních dat, jak ukazuje **Tabulka 23** a **Obrázek 41**. Bylo zjištěno, že pokles parciálního tlaku OCS má jinou efektivní rychlostní konstantu než nárůst parciálního tlaku CO₂.

Vysvětlení lze rámcově naznačit zavedením myšlené elementární reakce



Ta napovídá, že CO₂ může teoreticky vznikat i výměnou atomů kyslíku mezi vedlejším produktem či produkty konverze OCS. Myšlenou bilanci parciálního tlaku CO₂ bychom tak ve smyslu Guldbergova-Waageova zákona aktivních hmot vyjádřili jako

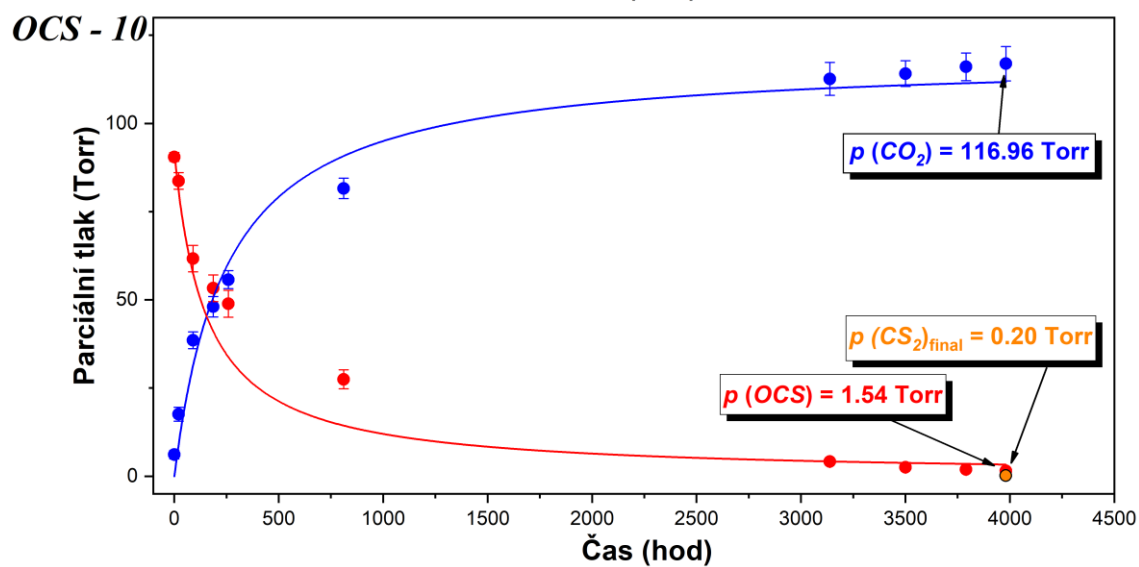
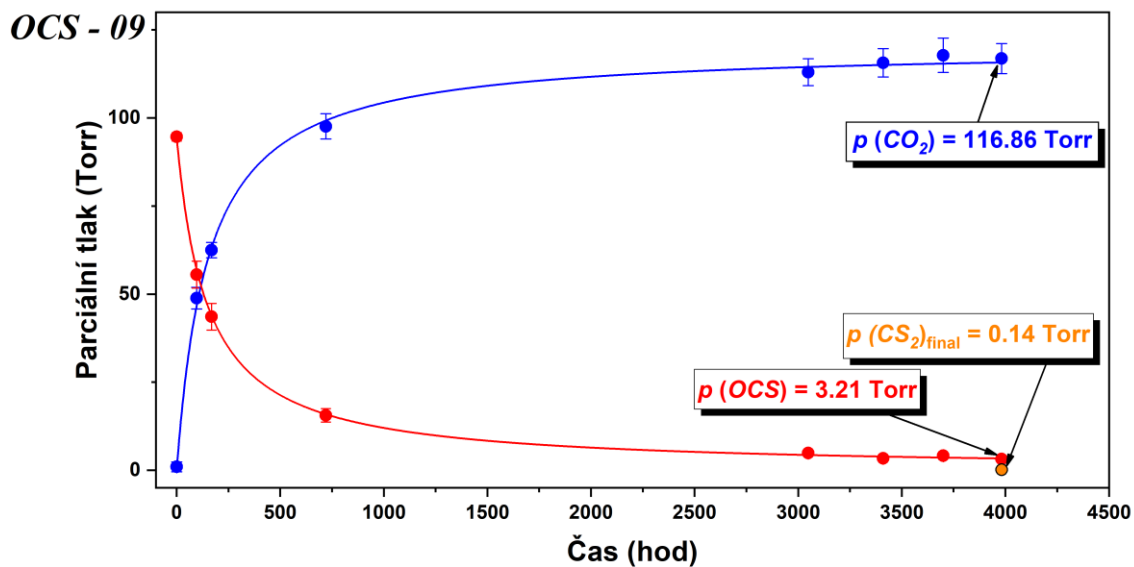
$$\frac{dp(CO_2)}{dt} = kp(OCS)^2 + k_{\square}p(\square) \quad (15)$$

kde \square je plynný pseudoprodukt reakce (10), který interakcí s povrchem může generovat CO₂. Uvedená abstrakce je velmi zjednodušená, protože nezahrnuje neznámý mechanismus myšlených či skutečných povrchových reakcí. Podstatné však je, že podobná kombinace chemických reakcí, jaká byla vyjádřena rovnicí 8, vede na systém popsaný jinou efektivní rychlostní konstantou než samotný úbytek OCS. Podle vzájemných vztahů ve skutečném reakčním mechanismu může dojít i k systematické chybě fitu reakcí druhého řádu v závislosti například na vlastnostech povrchu katalyzátoru (vyžihání atd.), jak ukazuje **Obrázek 41**.

Tabulka 23: Stanovené efektivní rychlostní konstanty pro rozklad OCS a produkci CO₂ v rámci vyhodnocení jednotlivých experimentů

Odkaz na tabulku, kde je složení OCS-01 až 10 včetně stránky.

Vzorek	k _{ef} (OCS)	Odchylka	k _{ef} (CO ₂)	Odchylka
	Torr ⁻¹ ·s ⁻¹		Torr ⁻¹ ·s ⁻¹	
OCS - 01	-	-	-	-
OCS - 02	8.07·10⁻⁶	9.76·10 ⁻⁷	4.10·10⁻⁵	1.59·10 ⁻⁵
OCS - 03	5.70·10⁻⁶	5.27·10 ⁻⁷	4.84·10⁻⁶	9.61·10 ⁻⁷
OCS - 04	-	-	-	-
OCS - 05	-	-	-	-
OCS - 06	4.19·10⁻⁵	9.60·10 ⁻⁶	1.89·10⁻⁵	4.74·10 ⁻⁶
OCS - 07	3.20·10⁻⁵	1.20·10 ⁻⁶	3.01·10⁻⁵	1.55·10 ⁻⁶
OCS - 08	2.69·10⁻⁵	3.19·10 ⁻⁶	1.64·10⁻⁵	4.94·10 ⁻⁶
OCS - 09	3.62·10⁻⁵	1.39·10 ⁻⁶	2.75·10⁻⁵	1.36·10 ⁻⁶
OCS - 10	3.61·10⁻⁵	6.62·10 ⁻⁶	1.69·10⁻⁵	4.39·10 ⁻⁶

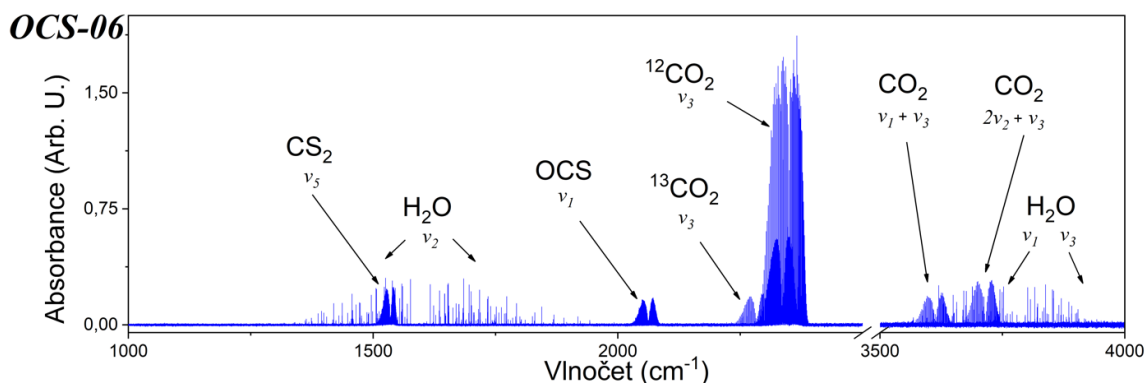


Obrázek 41: Vybrané konverzní křivky vzorků OCS – 09 a OCS – 10. Z obrázku je jasně viditelně, že konverzní křivky vzorku OCS – 09, jež obsahují vyžiháný pevný povrch, vykazují lepší shodu s experimentálními body nežli vzorek OCS – 10 (nevyžiháný pevný povrch). Oranžovou barvou je vyznačen výsledný parciální tlak CS_2 v systému za předpokladu jeho plné desorpce.

Tabulka 24: Výsledky stanovení sorpční kapacity pro jednotlivé simulanty marťanského regolitu

Vzorek	Sorbent	Žihání	Aktivní plocha
		155 °C	m ² /g
OCS - 05	MMS - 1 (M-5)	Ano	31.0
OCS - 06	MMS - 1 (M-5)	Ne	30.7
OCS - 07	MMS - 2 (M-4)	Ano	37.2
OCS - 08	MMS - 2 (M-4)	Ne	37.7
OCS - 09	MMS - 1 (M-3)	Ano	36.5
OCS - 10	MMS - 1 (M-3)	Ne	36.4

Bylo zjištěno, že ve všech experimentálních systémech probíhá rozklad OCS s téměř 100% stupněm konverze na CO₂, při čemž sirné meziprodukty se buď zachytávají povrchovými reakcemi na strukturu přítomné pevné fáze, nebo se přeměňují na malá množství CS₂. Jeho detekce byla z důvodu limity transparentnosti aparatury provedena na závěr těchto experimentů vytěsnění kyslíkem. Jednotlivé vzorky byly mechanicky přeneseny do sestaveného inkubátoru, kde byly následně exponovány 1bar atmosféře čistého kyslíku po dobu 24 hodin. V získaném eluátu byl CS₂ následně stanoven absorpčním měřením v kyvetě transparentní pro předmětný rozsah vlnočtů (viz **kapitola 4.2.3.**). Tyto experimentální podmínky jsou dostatečné k tomu, aby byl veškerý získaný CS₂ vytěsněn z povrchu pevné fáze, kam se jako produkt pevně váže. Výsledky jeho kvantitativního stanovení ukazuje **Tabulka 25** společně s vybraným absorpčním spektrem na **Obrázku 42**. Jeho stanovení ve velmi malém množství odpovídá předpokladů, jaké byly učiněny o celkovém chování reakčního systému.



Obrázek 42: Absorpční spektrum inkubovaného vzorku. Pro ilustrativní účely bylo vybráno spektrum vzorku OCS-06, a to z důvodu nejintenzivnějšího pásu CS₂.

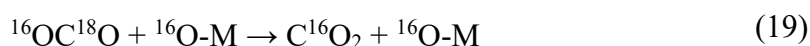
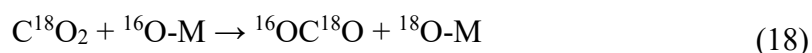
Tabulka 25: Výsledná látková množství OCS, CS₂ a CO₂ v analyzovaných vzorcích. Hodnota OCS – 01, který byl slepým experimentem, zároveň odpovídá iniciačnímu látkovému množství OCS.

Experiment	OCS		CS ₂		CO ₂	
	n	Odchylka	n	Odchylka	n	Odchylka
	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]
OCS - 01	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-
OCS - 03	0	0	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
OCS - 05	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
OCS - 06	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
OCS - 08	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
OCS - 09	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
OCS - 10	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

Vzhledem k tomu, že látková množství CO₂ a ani CS₂ v **Tabulce 25** neodpovídají hypotetické disproportionaci OCS podle rovnice (9) původně navržené Civišem a kol. z roku 2014 [206], lze dovést, že zřejmě děje podle rovnic (10) a (14) navržené již na základě kinetického fitu, mohou zahrnovat následnou výměnu síry za kyslík na povrchu materiálu, tedy rozklad CS₂ za následného vzniku CO₂:

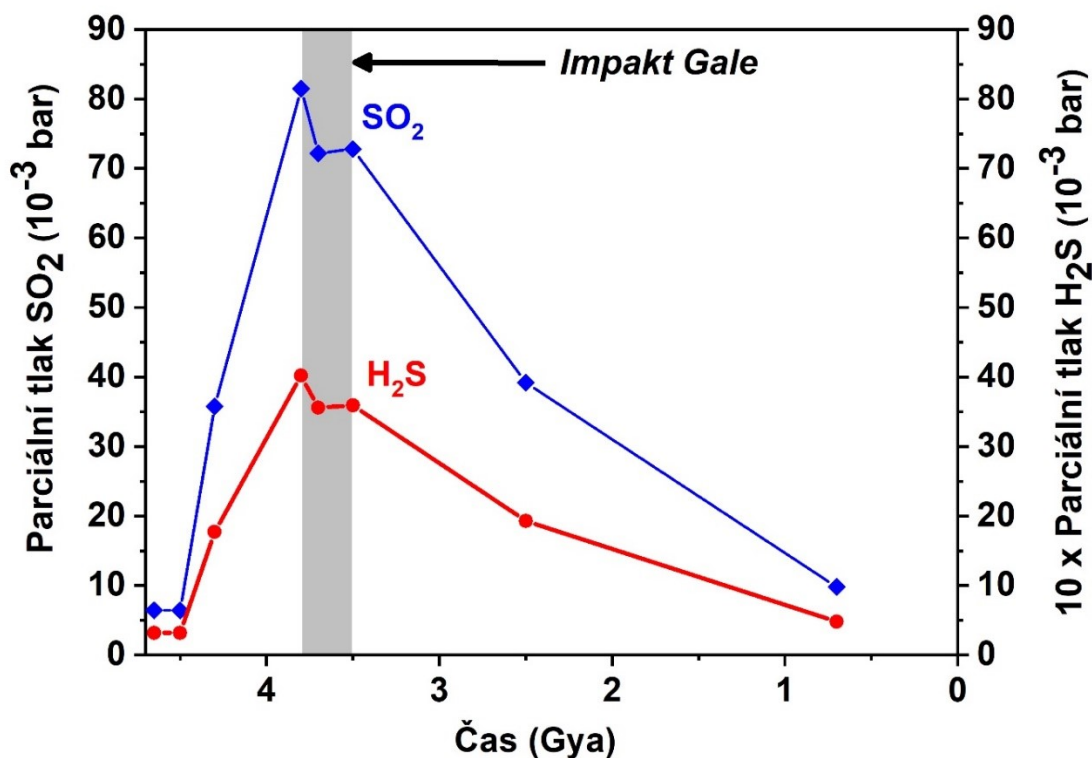


Tato výměna kyslíků mezi plynným médiem a pevnou fází oxidů či různých minerálů byla rovněž popsána ve studiích Civiše a kol. jak experimentálně, tak z hlediska jejího teoretického mechanismu [256], [257], [258], [259], [260], [261], [262], [263], [264]. Tato výměna, pozorovaná však pro CO₂ (který je nicméně analogem OCS), zahrnuje právě reakci podobnou reakcím (16) a (17):



Výsledek provedeného experimentu tedy empiricky stanovuje přísnou rovnováhu v systému, ve kterém probíhá nejen disproporcionace OCS na CO₂ a CS₂, ale zároveň také interakce CS₂ s kyslíkovými atomy pocházejícími z pevné fáze minerálu za současného vzniku CO₂, který je však nerozlišitelný od CO₂ produkovaného původní disproporcionací. Je však vidět, že v takovém systému je rovnováha výrazně posunuta ve prospěch vzniku CO₂, úplnému rozkladu OCS a sorpci malého množství CS₂ na povrch minerálu, do jehož struktury je takto introdukována síra na místo původního kyslíku. Množství introdukované síry je však v našich experimentech velmi malé, neboť látkové množství v řádech 10⁻⁴ mol OCS je zanedbatelné oproti látkovému množství použitého minerálu v řádech 10⁻² mol. Lze předpokládat, že i tato interakce bude probíhat jenom do určitého rovnováženého stavu, protože na ní patrně budou, podobně jako na izotopové výměně, participovat poruchy – vakance – na povrchu materiálu. Neočekáváme tedy, že by se např. působením OCS mohl oxid v podstatě změnit na sulfid.

Zmíněná chemie je potencionálně vysoce relevantní pro impakt, který vytvořil Galeův kráter i pro ostatní impakty na Marsu v době dozvuků éry velkého bombardování kolem 3.8 mld. let před současností. Jak již bylo zmíněno v úvodu, tato doba zároveň koinciduje s vysokou vulkanickou aktivitou na Marsu. Ve studii Craddocka a kolektivu z roku 2009 [156] byla studována míra vulkanické činnosti na Marsu a nastíněna možná koncentrace sopečných plynů v atmosféře planety. Schématicky výsledky studie ukazuje **Obrázek 44**.



Obrázek 43: Grafické znázornění průběhu průběhu parciálních tlaků SO_2 a H_2S v atmosféře Marsu v čase [156]. Přítomnost těchto plynů v atmosféře odráží také míru vulkanismu na planetě.

Jak je vidět, doba vysoké koncentrace sopečných plynů v atmosféře planety odpovídá také předpokládané době impaktu, který vytvořil Galeův kráter. Pokud byla atmosféra Marsu bohatá zároveň na methan, lze předpokládat, že došlo k procesům popsaným v této práci včetně vzniku CS_2 působením impaktu i sorpcí konverzí sopečného či impaktem vzniklého OCS . V kráteru Gale byly nalezeny organické látky obsahující síru. Experimenty popisující introdukci síry z OCS a CS_2 v rámci mechanismů prebiotické chemie založených na formamidu jsou popsány v následujících kapitolách této práce.

Kromě vlivu chemických reakcí zahrnujících konverzi OCS na CS_2 a CO_2 na složení post-impaktní atmosféry či probiotickou chemii se zde nabízí zajímavá možnost, že na povrchu Venuše je přítomen sorbovaný CS_2 pocházející z obdobné reakce OCS s minerály na povrchu. Studie provedená za teplot a tlaků odpovídajících povrchu Venuše by poskytla potenciálně zajímavý dílčí vhled do detailů termochemického zvětrávání povrchu této planety, kdy je sopečný plyn OCS přeměněn za vzniku dominantního atmosférického konstituentu, tj. CO_2 .

5.3. *Post-impaktní syntéza*

V předchozích kapitolách této práce bylo na analýze meteoritu Porangaba ukázáno, jak je původní materiál impaktoru bohatý na železo a další kovy. Byla popsána transformace vulkanických atmosfér za vzniku OCS a CS₂ včetně jejich reakcí s povrchem za vzniku CO₂ a dalšího sorbovaného CS₂. Výzkum však zahrnoval dílší aspekty samotné impaktní události, která se, byť během éry bombardování opakovaně, děje jen po určité časově omezenou dobu desítek vteřin. Po impaktní události však následuje dlouhá doba, během níž dozívají její následky. Nejedná se pouze o reakce plynných produktů v atmosféře a s povrchem, ale také o termální procesy v horkém impaktním kráteru. Jejich časová škála může být značná, jak již bylo zmíněno v úvodu této práce, konkrétně v případě kráteru Gale se jednalo o několik set tisíc let. Mohou podmínky po impaktu zasáhnout do prebiotické syntézy? V následující části diplomové práce budou prezentovány a diskutovány výsledky experimentální kampaně THERMO (*kapitola 5.3.1.*), simulující reziduálním impaktním teplem iniciovanou prebiotickou syntézu biomolekul z formamidu v přítomnosti různých minerálů. Výsledky této studie byly již publikovány v autorově odborné publikaci [91].

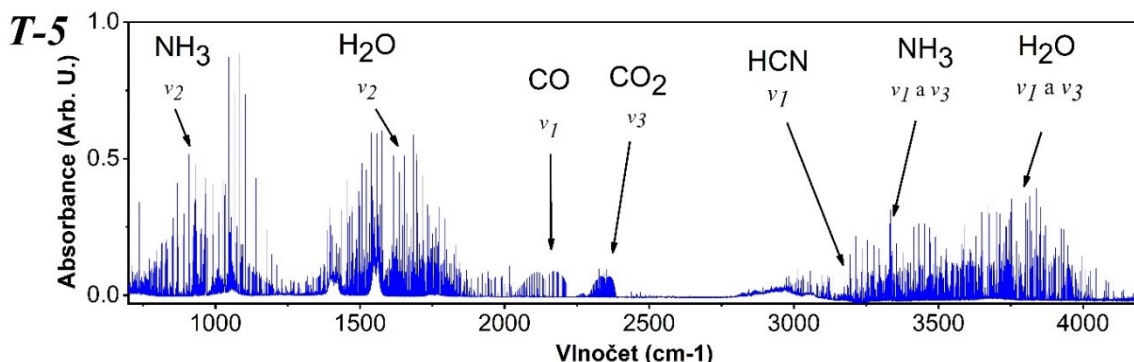
Dále budou představeny a probírány výsledky experimentálních kampaní THERMO_OCS a THERMO_CS2 (*kapitola 5.3.2.*), které vycházejí z kampaně THERMO a v nichž byl studován možný vliv inkorporace síry do prebioticky relevantních molekul

5.3.1. *Termálně iniciovaná prebiotická syntéza*

V rámci experimentální kampaně THERMO bylo připraveno celkem deset vzorků. Všechny tyto vzorky obsahovaly 2 ml formamidu čistoty p.a. a N₂ atmosféru. Lišily se pak pouze přidavkem 0.1 g pevné fáze, kdy byly použity jednak pouze čisté jílové minerály a jednak bylo k těmto minerálům přidáno 0.01 g Fe-Ni (meteorit Campo del Cielo).

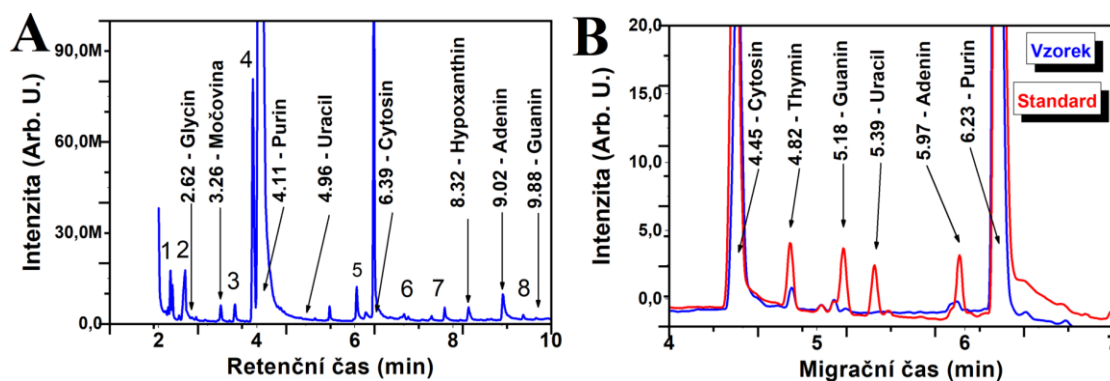
Spektroskopická studie plynné fáze jednotlivých vzorků po 24h zahřívání na teplotu 160 °C ukazuje, že hlavními produkty termální dekompozice formamidu, jsou ve všech případech HCN, NH₃ a CO. Koncentrace těchto jednotlivých plynů jsou uvedeny v *Tabulce 26*. Kvalitativní složení je v souladu s výsledky předchozích experimentů

[146], nicméně, jak výsledky naznačují, poměry jednotlivých produktů mohou být mírně ovlivněny přidáním pevnou fází.



Obrázek 44: Absorpční spektrum plynné fáze vzorku obsahujícího Fe-jíl + Fe-Ni po 24h termálním zahřívání na teplotu 160 °C

Pomocí v naší laboratoři zavedené interní metody stanovení nukleových bází technikou GC-MS (*kapitola 5.1.4.1.*), byla kvalitativně i kvantitativně detekována široká paleta produktů prebiotické syntézy. Jednalo se zejména o všechny kanonické RNA nukleové báze, nekanonické nukleové báze (purin a hypoxantin), aminokyselinu glycin, močovinu a guanidin. Z důvodu neschopnosti naší GC-MS metody detekovat thymin, byla komparativně provedena CE analýza, a to thyminu, adeninu, uracilu a purinu.



Obrázek 45: Detekce nukleových bází, glycinu a močoviny vzniklých při termálním zahřívání formamidu po dobu 24 h za teploty 160 C v přítomnosti Fe-jílu. **Panel A:** chromatogram z GC. Očíslované píky souvisí s nespecifickými silylačními produkty. **Panel B:** elektroferogram z CE. Červená křivka: standardy. Modrá křivka: vzorek. Převzato a upraveno z autorovy publikace [91].

Kvalitativní vyhodnocení bylo provedeno na základě identifikace a shody retenčních, respektive migračních časů detekovaných analytů se standardy v daných

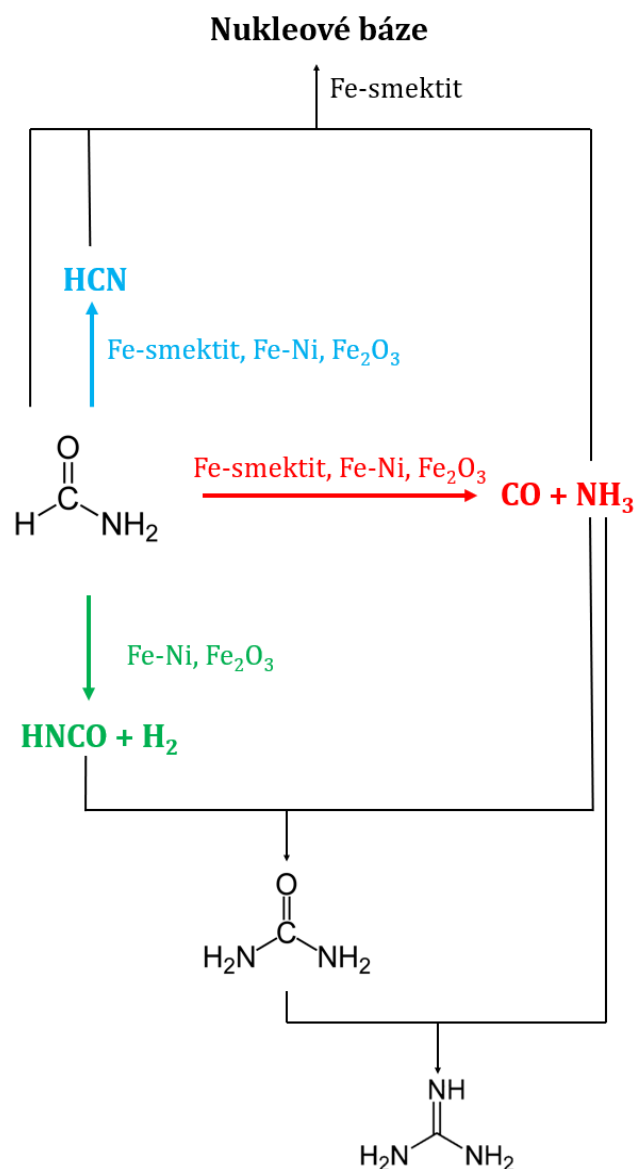
chromatogramech (GC-MS) respektive elektroferogramech (CE). Kvantitativní vyhodnocení bylo následně v obou případech provedeno metodou měření kalibrační přímky. Výsledky jednotlivých stanovení jsou shrnuty v *Tabulce 26*.

Na základě dosažených výsledků lze zmínit, že co se syntézy nukleových bází týká, katalyzátory obsahující Fe podporují zejména syntézu purinu a adeninu, a to významnou částí skrze reakční mechanismus zahrnující HCN (*Obrázek 46, modrý reakční kanál*). Dále se zdá, že samotný Fe-Ni či jeho malý přídavek k Fe₂O₃ podporuje syntézu cytosinu a uracilu. Naproti tomu tyto dva zmíněné katalyzátory vykazují inhibiční účinek na tvorbu thyminu. Jak již bylo uvedeno výše, tak ve všech provedených experimentech byly detekovány mezi produkty plynné fáze detekovány HCN, CO a NH₃.

Jak již bylo zmíněno v předešlých studiích [90], [265], jílové minerály obecně podporují syntézu nukleových bází. Příkladem může být vliv Na-jílu (T-03) a H-jílu (T-04), které v rámci této studie vedly k 6-10ti násobnému zvýšení syntézy purinu v porovnání se vzorkem obsahující pouze čistý formamid (T-01). V případě guaninu, jehož termální syntéza je v nepřítomnosti katalyzátorů obecně známá jako neefektivní (viz T-01), je v případě reakce katalyzované Na-jílem (T-03) výrazně efektivnější. Katalytický účinek jílu s největší pravděpodobností souvisí s jejich schopností koncentrovat molekuly prekurzorů daných reakcí, a to v mezivrstvách jednotlivých aluminosilikátových rovin. Výsledky této studie poukazují na to, že Fe-smektity (T-02) jsou ještě lepšími katalyzátory pro vznik nukleových bází než ostatní jíly, zatímco celkový katalytický účinek meteorického Fe-Ni (T-08) či Fe_2O_3 (T-09) má na syntézu nukleových bází zanedbatelný vliv. Na druhou stranu, tyto katalyzátory vykazují neobvykle vysokou katalytickou aktivitu při tvorbě močoviny a guanidinu, což je v souladu s výsledky studie Saladina a kolektivu z roku 2013 [235], a to na rozdíl od Fe-jílů, které tuto tvorbu inhibují. Na základě dosažených výsledků lze předpokládat, že složení směsi produktů v experimentech používajících různé železo obsahující materiály je určeno jemnou rovnováhou mezi třemi hlavními konkurenčními reakčními kanály. Tyto reakční kanály znázorněny na **Obrázku 46**. Výsledky této studie i výsledky předchozích studií termolýzy formamidu [235], [266] naznačují, že tyto kanály jsou v omezeném rozsahu funkční také v nepřítomnosti katalyzátorů. Ukazuje se, že všechny tři železo obsahující katalyzátory (tj. Fe-smektity, Fe_2O_3 a Fe-Ni) upřednostňují dehydrataci formamidu na HCN [267] (**Obrázek 46, modrý reakční kanál**) stejně tak jakou současnou tvorbu CO a NH_3 (**Obrázek 46, červený reakční kanál**).

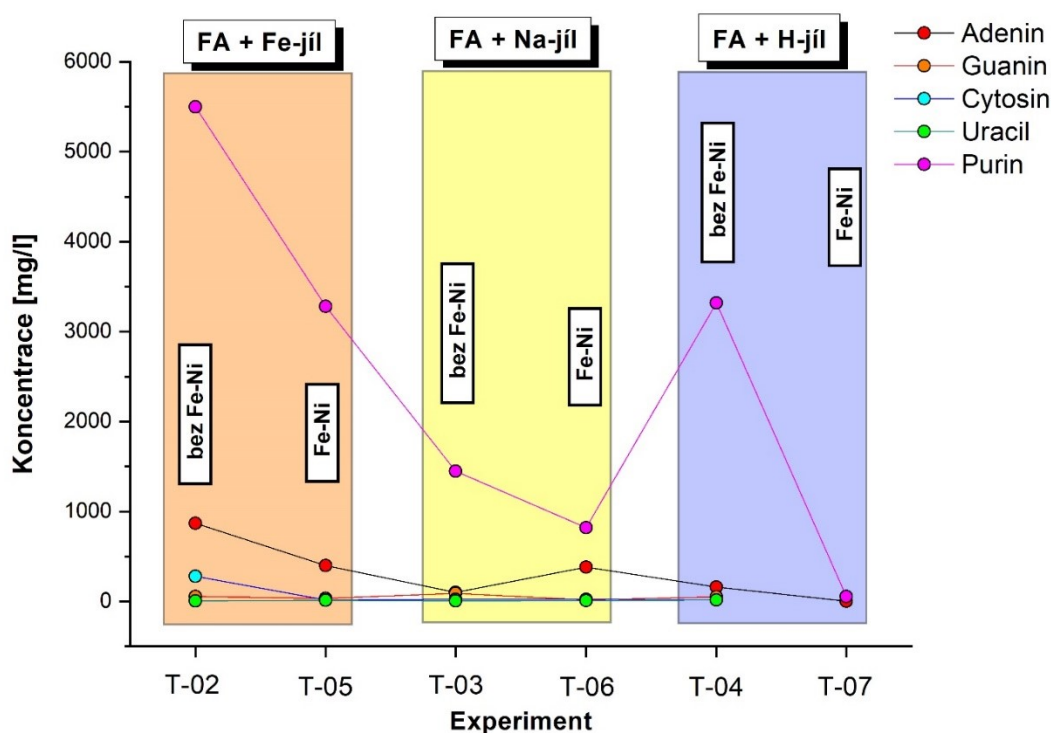
Výrazné množství močoviny vytvořené v experimentech T-08, T-09 a T-10 (**Tabulka 26**) poukazuje na to, že třetí reakční kanál, kdy dochází k dehydrogenaci formamidu na kyselinu isokyanatou (HNCO) (**Obrázek 46, zelený reakční kanál**), je významný pouze v případě přítomnosti Fe-Ni a Fe_2O_3 . Toto tvrzení je rovněž v souladu se studií Gaoa a kolektivu z roku 1991 [268], kteří demonstrují, že povrch Ni^{111} může katalyzovat rozklad formamidu na HNCO. Na druhou stranu, Fe-smektity jsou více kompatibilní s chemií související s HCN, což je prokázáno akumulací purinu a dalších nukleových bází v experimentu T-02 (**Tabulka 26**).

Pozoruhodné je, že syntéza nukleových bází se zdá být více kompatibilní s Fe-smektity než Na-montmorillonity či H-montmorillonity. Dále je také v publikaci Meuniera a kolektivu z roku 2010 [189] uvedeno, že poslední dvě jílové formy byly v zemské kůře v období vzniku života zastoupeny méně, než je tomu v současnosti.



Obrázek 46: Reakční schéma termálního zahřívání formamidu při 160 ° C po dobu 24 hodin v přítomnosti Fe-jílu, Ni / Fe meteoritu a Fe₂O₃. Tři hlavní disociační kanály vedoucí k HCN, CO + NH₃ a HNCO + H₂. jednotlivé zmíněné kanály jsou ve zmíněném pořadí zvýrazněny modrou, červenou a zelenou barvou. Převzato a upraveno z autorovy publikace [91].

V rámci experimentů T-05, T-06, T-07 a T-10 byl studován vliv příměsi malého množství Fe-Ni na celkovou výtěžnost produktů jednotlivých experimentů. Na základě výše diskutovaných faktů ohledně konkurenčních reakčních mechanismů, bude při smíšení jílových minerálů s Ni-Fe meteoritem, složení směsi produktů určeno kompeticí všech tří výše zmíněných reakčních mechanismů (**Obrázek 46**). Přidáním Fe-Ni meteoritu k Fe-jílu a k Na-jílu jasně vedlo k posunutí složení směsi produktů směrem k močovině oproti nukleovým bázím (**Obrázek 47**). Naproti tomu celková reaktivita dané směsi se prakticky vytrácí, pokud smísíme Fe-Ni s H-jílem. Pravděpodobně totiž dochází k acidobazické reakci H-jílu s NH₃ za současné fixace plynného vodíku kovovým Ni, čímž jsou zastaveny obě uvažované rozkladné dráhy formamidu. Zároveň je však poloha dané chemické rovnováhy posunuta výrazně k produktům, což pravděpodobně zamezuje tvorbě komplexnějších sloučenin. Zatímco materiál Fe-Ni se nezdá být přímým participantem na syntetických procesech vedoucích k tvorbě prvních stavebních bloků života, mohla by přesto být zapojena do syntézy guanidinu, což je prebioticky vysoce relevantní kondenzační činidlo odvozené od močoviny.



Obrázek 47: Výtěžnost prebiotické syntézy jednotlivých nukleových bází v závislosti na přítomnosti Fe-Ni (Předělat názvy a koncentrace (mg/l))

Fe-jíly, Fe-Ni či čistý Fe_2O_3 však obecně vykazovaly vyšší katalytickou aktivitu vzhledem k navrženým syntetickým drahám než pevná fáze železo neobsahující. Interpretace získaných dat ukazuje, že mechanismus daných drah mimo jiné závisí na formě, v jaké je železo v katalyzátoru vázáno. Velmi dobrou katalytickou aktivitu vykazovaly zejména ionty železa vázané v oktaedrických dutinách smektitu, což lze vztáhnout sterických aspektů výměny náboje mezi Fe^{2+} a Fe^{3+} v krystalochemickém systému [189]. Zejména Fe^{3+} v oktaedrické koordinaci smektitu může být významnou Lewisovou kyselinou katalyzující dehydrataci formamidu za vzniku HCN. Předmětná pevná fáze potom dále katalyzuje navržené reakční kroky vedoucí až na nukleové báze, mimo jiné lokálním zkoncentrováním klíčových reaktantů, HCN a NH_3 . HCN sice vzniká v porovnatelném množství i v přítomnosti Fe-Ni nebo Fe_2O_3 , ale tyto struktury neumožňují lokální zvýšení koncentrace malých molekul. Jejich katalytický efekt je tedy méně významný a spíše strukturně komplexní nukleové báze vznikají produkty jako močovina nebo guanidin.

Obecně lze říct, že lokální transformace geochemického prostředí raných planet vlivem impaktů mohla mít v minulosti velmi významný vliv na syntézu prebiotických i jiných organických struktur. V závislosti na konkrétních minerálech, kde tyto iniciační reakce probíhaly, se tak tyto změny projevovaly za vzniku velmi rozmanitých produktů. Možných chemických cest, jimiž lze teoreticky nebo experimentálně mimetizovat prebiotickou syntézu je samozřejmě velké množství a tyto cesty zahrnují například také radikálové reakce [90], nebo reakce čistě termochemické či fotochemické. Navržený scénář je však jednoznačným a experimentálně prokázaným příkladem možných optimálních drah, u nichž lze navíc diskutovat citlivost výsledného složení dynamického systému na počáteční podmínky.

Výše popsané výsledky ukazují nejen velmi plausibilní roli na železo bohatých jíílů, které mohly vzniknout také alterací impaktních kráterů, ale rovněž detailně popisují mechanismy, které k prebioticky vysoce relevantní syntéze vedou.

5.3.2. Inkorporace síry do prebiotických molekul

V rámci experimentálních kampaní THERMO_CS2, respektive THERMO_OCS byla studována možnost inkorporace atomu síry z molekuly CS_2 , respektive OCS do

prebiotických molekul, a to při termálním zahřívání formamidu v přítomnosti různých katalyzátorů.

Kondenzovaná fáze jednotlivých vzorků byla kvalitativně analyzována metodou GC-MS, a to na přítomnost šesti vybraných standardů prebioticky relevantních molekul obsahujících síru. Jednalo se o aminokyseliny cystein (Cys) a methionin (Met) a dále pak o čtveřici sirných analogů purinových nukleových bází: 6-merkaptopurin (6-MP), 6-thioguanin (6-TG), 6-hydroxy, 8-merkaptopurin (6-OH-6-MP). Pro zjištění funkčnosti experimentu byla provedena také GC-MS kvalitativní analýza kanonických nukleových bází.

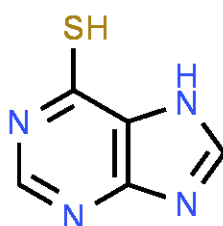
V případě vzorků experimentální kampaně THERMO_CS2 nebyly pomocí GC-MS detekovány žádné z výše uvedených standardů sirných prebiotických molekul. U vzorků obsahujících post-termolytický přídavek kapalného CS₂ (TS1-01 až TS1-06) byl danou metodou kvalitativně detekován pouze silylovaný H₂S. Jeho přítomnost lze vysvětlit reakcí CS₂ s vodou:



Zdrojem molekul vody ve studovaném systému může být sorbce na nevyžíhaných minerálech. V rámci rutinní analýzy kanonických nukleových bází byly ve všech vzorcích kampaně THERMO_CS2 (TS1-01 až TS1-12) kvalitativně identifikovány purin, adenin a guanin. Uracil a cytosin přítomny nebyly.

V rámci experimentální kampaně THERMO_OCS byly připraveny a zahřívány celkem čtyři vzorky. Vzorky TS2-03 a TS2-04 představovaly uzavřený systém obsahující simulant marťanského regolitu, jako pevnou fázi, formamid a plynný OCS jako zdroj atomu síry. Vzorky TS2-01 a TS2-02 byly následně termolyzovány pod argonovou atmosférou a představovaly tak slepé pokusy k vzorkům obsahujícím OCS.

V případě vzorku TS2-03, jež obsahoval MMS-1 (M-1) materiál, prokázala GC-MS analýza kvalitativní přítomnost 6-MP (*Tabulka 27, Obrázek 48*).



Obrázek 48: Struktura 6-merkaptopurinu

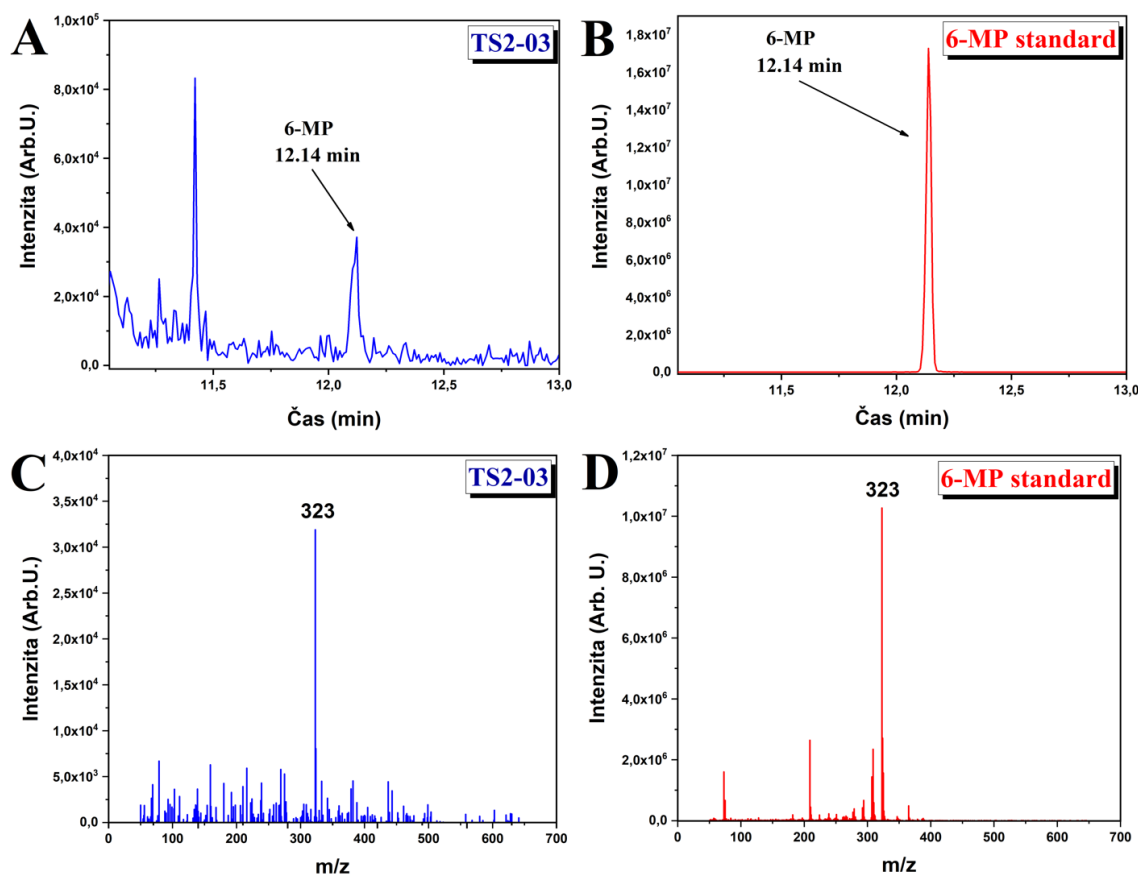
Tabulka 27: Přehled sirných sloučenin detekovaných ve vzorcích experimentální kampaně THERMO_OCS. Cys je cystein, Met je methionin, 6-MP je 6-merkaptopurin, 6-TG je 6-thioguanin a 6-MA je 6-merkptoadenin a 6-OH-6-MP je 6-hydroxy, 8-merkaptopurin

Vzorek	Katalyzátor	Atmosféra	Cys	Met	6-MP	6-TG	6-MA	6-OH-6-MP	H ₂ S
TS2-01	M-1	Ar	x	x	x	x	x	x	x
TS2-02	M-4	Ar	x	x	x	x	x	x	x
TS2-03	M-1	OCS	x	x	+	x	x	x	+
TS2-04	M-4	OCS	x	x	x	x	x	x	x

Kvalitativní identifikace 6-MP ve vzorku TS2-03 je zobrazena na **Obrázku 49**. Retenční čas píku v čase 12.14 minuty ve vzorku TS2-03 (**Panel A**) odpovídá retenčnímu času píku standardu 6-MP (**Panel B**). Kvalitativní shodu lze pozorovat i v podobě MS spektra vzorku (**Panel C**) a standardu (**Panel D**). V obou zmíněných spektrech lze pozorovat specifický signál odpovídající hodnotě $m/z = 323$.

Současně s 6-MP byl také ve vzorku TS2-03 kvalitativně identifikován signál silylovaného H₂S. Ve vzorku TS2-04 však H₂S ani žádný jiný sirný analyt identifikován nebyl. Jako možný zdroj přítomnosti H₂S v tomto vzorku může být považován CS₂. Ten může vznikat prostou konverzí OCS na CO₂ a CS₂ na površích minerálů. Vzniklý CS₂, stejně jako v případě vzorků kampaně THERMO_CS2 (TS1-1 až TS1-6), k nimž byl přidán CS₂, může analogicky reagovat s vodou obsaženou ve formamidu či v katalyzátoru, a to podle rovnice (20).

U vzorků série THERMO_OCS byla stejně jako v předešlém případě provedena kvalitativní GC-MS analýza kanonických nukleových bází. V případě této kampaně byly ve všech vzorcích identifikovány purin a adenin. Uracil a cytosin identifikovány nebyly. Nicméně guanin, který byl ve vzorcích kampaně THERMO_CS2 identifikován ve všech případech, byl zde identifikován pouze ve vzorcích obsahujících inertní argonovou atmosféru (TS2-01 a TS2-02).



Obrázek 49: Detekce 6-MP ve vzorku TS2-03. **Panel A:** chromatogram vzorku TS2-03, **Panel B:** chromatogram standardu 6-MP, **Panel C:** MS spektrum vzorku TS2-03 s hmotnostním filtrem pro $m/z = 323$, **Panel D:** hmotnostní spektrum standardu 6-MP03 s hmotnostním filtrem pro $m/z = 323$

Nutno podotknout, že v případě experimentů série THERMO_CS2 a THERMO_OCS byla provedena pouze pilotní studie na základě šesti intuitivně zvolených standardů síru obsahujících molekul relevantních pro prebiotickou chemii. Skutečná škála vzniklých sírných produktů může být rozmanitá a může vyžadovat optimalizaci samotné analytické koncovky či vývoj zcela nové analytické metody. V rámci dalšího výzkumu bude provedena kvalitativní analýza více sírných standardů. Dále bude ve spolupráci s teoretickým křídlem výzkumu navržen reakční mechanismus vzniku 6-MP a případně dalších identifikovaných molekul. Výzkum bude také zaměřen na podrobné studium chemismu systému OCS-formamid-katalyzátor a CS₂-formamid-katalyzátor, a to za různých iniciačních podmínek, jako je fotochemie, iniciace impaktním plazmatem a rázovou vlnou či prostým zahříváním, jak je tomu v této studii.

6. Závěr

Předložená diplomová práce si kladla za cíl popsat aspekty chemických důsledků velkého bombardování raných terestrických planet, zejména Země a Marsu, a přinést důkazy podporující hypotézu možné prebiotické syntézy na těchto planetách. Studovaná problematika má velký význam v základním výzkumu chemické evoluce a vzniku života na Zemi; zároveň může ukazovat směr rozvíjejícího se výzkumu chemického prostředí na mladých terestrických exoplanetách moderními spektroskopickými metodami.

Analýza velmi důležitého vzorku meteoritu Porangaba, který je jedním z 32 meteoritů s rodokmenem, ukázala vysoké zastoupení železa a dalších kovů v tomto vzorku meziplanetární hmoty [12]. Analýza meteoritického vzorku takto vzácné skupiny má v základním výzkumu značný význam sama o sobě. Velké zastoupení železa v nediferencované meziplanetární hmotě je obecně známým faktem, nicméně pro účely diplomové práce tyto výsledky slouží pro konkrétní experimentální demonstraci složení impaktorů bombardujících povrch mladých planet.

Podle navazující teorie pak vodní alterací impaktních struktur mohlo docházet ke vzniku na železo bohatých smektitů. Jejich katalytické účinky v post-impaktní prebiotické syntéze jsou uvedeny a kvantifikovány na základě experimentálních termolýz formamidu v přítomnosti železitých, ale také kyselých a sodných jílu. Tyto experimenty měly za cíl simulovat hydrotermální aktivitu pocházející ze zbytkového tepla udržujícího se v impaktním kráteru po desítky až stovky tisíc let. Například v případě kráteru Gale, pro jehož chemii jsou získané výsledky velice relevantní, tomu bylo až po dobu 300 00 let [269]. Na železo je bohatý i současný povrch planety Mars, což s ohledem na zjištěný pozitivní vliv Fe-smektitů na prebiotickou syntézu, může vést k představě analogické syntézy biomolekul přímo na jeho povrchu a v kráteru Gale.

Pomocí výkonového laserového systému PALS pak byly za kontrolovaných podmínek prostudovány chemické účinky jevů, které lze těžko napodobit jinými energetickými zdroji s přesně definovatelnými parametry. Vyhodnocení laserových experimentů a detailní fyzikální a analytická měření ukázaly, že prebiotické chemické látky vznikají nejen za extrémních podmínek během dopadu asteroidu či komety (např.: [90], [120]), ale že důležitou roli hrají výše zmíněné na železo bohaté jíly a reziduální teplo v impaktních strukturách [91]. Ukázali jsme, že prebiotická chemie je úzce spjata s následnými impakty těles meziplanetární hmoty provázející chemickou evolucí v

prostředí rané planety, jejíž podmínky jsou do značné míry ovlivňovány sopečnou činností. Předkládaná práce přispívá k porozumění procesů hrajeících důležitou úlohu ve vzniku základních stavebních molekul prvotních živých soustav na raném Marsu, rané Zemi a případně i extraterestrickém prostředí. V kontextu těchto komplexních procesů nahlíží také do chemie vzniku prebiotických látek účinky četných impaktů těles meziplanetární hmoty v éře pozemského Hadaika a raného Archaika, v případě Marsu pak během Noachiánu. Nicméně, jakékoli geologické struktury, jež by do dnešní doby přechovávaly informace o tehdejších procesech prebiotické syntézy a chemické evoluce života, byly v průběhu evoluce prostředí planety Země především vlivem procesů deskové tektoniky, eroze a zvětrávání nenávratně ztraceny. Z tohoto důvodu je v předkládané práci kladen důraz na planetu Mars, kde vzhledem k obecně známé nízké geologické aktivitě k podobným procesům pravděpodobně nedocházelo. Chladné a suché prostředí planety Mars, které se na Marsu ustavilo v průběhu Amazoniánu, mohlo následně přispět k zakonzervování daných chemických struktur, a to i včetně případně vzniklého života. Budoucí kosmické mise, jejichž cílem je průzkum planety Mars, zejména pak mise roveru *Perservance* a navazující mise *Mars Sample Return*, jež si klade za cíl do roku 2030 dopravit na zem vzorky marťanského povrchu, mohou o případné existenci podobných struktur přinést podstatné informace.

Provedené experimenty simulující přímé chemické účinky impaktů dále ukázaly, že ve vulkanických atmosférách dochází ke vzniku CS_2 a OCS . Ty podléhají dalších chemickým reakcím v atmosféře, které budou popsány v našem připravovaném planetárně chemickém modelu. V rámci této práce však byl nově prozkoumán efekt konverze OCS na CO_2 a CS_2 na povrchu minerálů a navazující možnosti introdukce síry do prebiotických struktur. Ukázalo se, že kromě molekul CS_2 vzniklých *de novo* v plynné fázi, může docházet i k jeho adsorpci na povrch minerálů. Vznik CS_2 a zejména pak jeho významná konverze na CO_2 může mít vzhledem k odbourávání sopečných plynů za současné regenerace abundantnějších složek atmosféry značný vliv nejen na rané planety, ale i například na atmosféru současné Venuše. Dále bylo zjištěno, že z molekuly OCS může do mechanismů prebiotické syntézy vstupovat síra za vzniku nekanonické nukleové báze 6-merkaptopurinu.

S ohledem na budoucí satelitní mise, zejména pak teleskopu ARIEL určeného k detailnímu studiu chemického složení atmosfér exoplanet, tedy lze na základě výsledků popsaných v této práci potvrdit rozšíření základního seznamu cílových molekul o

nedávno doplněné C_2H_2 a HCN , ale také navrhnout rozšíření o detekci CS_2 a OCS jakožto markerů impaktní transformace atmosfér vulkanicky aktivních planet.

Výsledky předkládané diplomové práce přinesly další důkazy do skládačky odpovědi na otázku, jak vznikl život ve vesmíru.

Vznik života je důsledkem celé řady na sebe vzájemně navazujících nevyhnutelných procesů, přičemž život lze chápat jako stupeň evoluční organizace hmoty ve vesmíru.

7. Seznam autorových odborných publikací

Zde je uveden seznam autorových odborných publikací relevantních v rámci předkládané diplomové práce:

M. Ferus *et al.*, “Elemental composition, mineralogy and orbital parameters of the Porangaba meteorite,” *Icarus*, vol. 341, p. 113670, 2020.

A. Pastorek *et al.*, “Prebiotic synthesis at impact craters: the role of Fe-clays and iron meteorites,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 71, pp. 10563–10566, 2019.

M. Ferus *et al.*, “Main spectral features of meteors studied using a terawatt-class high-power laser,” *Astron. Astrophys.*, vol. 630, p. A127, 2019.

M. Ferus *et al.*, “Prebiotic synthesis initiated in formaldehyde by laser plasma simulating high-velocity impacts,” *Astron. Astrophys.*, vol. 626, p. A52, 2019.

Výše uvedené publikace budou v plném rozsahu součástí přílohy s názvem: Autorovy odborné publikace.

Reference

- [1] J. Žďárská, “O chemii života,” *Tajemství vesmíru* 9, pp. 52–56, 2019.
- [2] A. I. Oparin, *Vznik a vývoj života (Происхождение жизни, Moskva 1924)*. Praha: Naše Vojsko, 1950.
- [3] S. L. Miller and H. C. Urey, “Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth,” *Science* (80-.), vol. 130, no. 3370, pp. 245–251, 1959.
- [4] T. M. McCollom, “Miller-Urey and Beyond: What Have We Learned About Prebiotic Organic Synthesis Reactions in the Past 60 Years?,” in *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 41, R. Jeanloz, Ed. 2013, pp. 207–229.
- [5] C. Freissinet *et al.*, “Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars,” *J. Geophys. Res.*, vol. 120, no. 3, pp. 495–514, 2015.
- [6] J. L. Eigenbrode *et al.*, “Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars,” *Science* (80-.), vol. 360, no. 6393, pp. 1096–1101, Jun. 2018.
- [7] A. Knížek, “Experimental study of chemical evolution of biomolecules under early Earth conditions,” Charles University, Faculty of Science, 2018.
- [8] E. Swedenborg, “Opera philosophica et mineralia I–III,” *Dresden & Leipzig*, 1734.
- [9] A. Bouvier and M. Wadhwa, “The age of the Solar System redefined by the oldest Pb-b age of a meteoritic inclusion,” *Nat. Geosci.*, vol. 3, no. 9, pp. 637–641, 2010.
- [10] W. Kley and R. P. Nelson, “Planet-disk interaction and orbital evolution,” *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 50, pp. 211–249, 2012.
- [11] L. Petera, “Analýza pevných vzorků bezkalibrační analýzou laserem indukovaného průrazu – aplikace pro stanovení metalurgie meteoritů,” Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, 2018.
- [12] M. Ferus *et al.*, “Elemental composition, mineralogy and orbital parameters of the Porangaba meteorite,” *Icarus*, vol. 341, p. 113670, 2020.
- [13] D. Nesvorný and A. Morbidelli, “Statistical Study of the Early Solar System’s Instability with Four, Five, and Six Giant Planets,” *Astron. J.*, vol. 144, no. 4, pp. 20–68, 2012.
- [14] R. Gomes, H. F. Levison, K. Tsiganis, and A. Morbidelli, “Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets,” vol. 435, no. May, pp. 4–7, 2005.
- [15] K. Tsiganis, R. Gomes, A. Morbidelli, and H. F. Levison, “Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System,” *Nature*, vol. 435, no. 7041, pp. 459–461, 2005.
- [16] W. F. Bottke *et al.*, “An Archaean heavy bombardment from a destabilized extension of the asteroid belt,” *Nature*, vol. 485, no. 7396, pp. 78–81, 2012.
- [17] M. Mayor and D. Queloz, “A Jupiter-mass companion to a solar-type star,” *Nature*, vol.

- 378, 1995.
- [18] R. L. Akeson *et al.*, “The NASA Exoplanet Archive: Data and Tools for Exoplanet Research,” *Publ. Astron. Soc. Pacific*, vol. 125, no. 930, pp. 989–999, 2013.
- [19] J. Schneider, C. Dedieu, P. Le Sidaner, R. Savalle, and I. Zolotukhin, “Defining and cataloging exoplanets: the exoplanet.eu database,” *a&a*, vol. 532, no. February 1995, 2011.
- [20] N. JPL, “Habitable Exoplanet Observatory (HabEx).” [Online]. Available: <https://www.jpl.nasa.gov/habex/>. [Accessed: 16-Jul-2020].
- [21] M. R. Swain *et al.*, “A ground-based near-infrared emission spectrum of the exoplanet HD 189733b,” *Nature*, vol. 463, no. 7281, pp. 637–639, 2010.
- [22] K. B. Stevenson *et al.*, “Thermal structure of an exoplanet atmosphere from phase-resolved emission spectroscopy,” *Science (80-.)*, vol. 346, no. 6211, pp. 838–841, 2014.
- [23] D. Charbonneau *et al.*, “The broadband infrared emission spectrum of the exoplanet HD 189733b,” *Astrophys. J.*, vol. 686, no. 2, p. 1341, 2008.
- [24] H. R. Wakeford *et al.*, “The complete transmission spectrum of WASP-39b with a precise water constraint,” *Astron. J.*, vol. 155, no. 1, p. 29, 2017.
- [25] NASA, “Kepler and K2,” 2019. [Online]. Available: https://www.nasa.gov/mission_pages/kepler/main/index.html. [Accessed: 13-Aug-2020].
- [26] NASA, “Kepler By the Numbers – Mission Statistics,” 2018. [Online]. Available: <https://www.nasa.gov/kepler/missionstatistics>. [Accessed: 13-Aug-2020].
- [27] D. Sudarsky, A. Burrows, and I. Hubeny, “Theoretical spectra and atmospheres of extrasolar giant planets,” *Astrophys. J.*, vol. 588, no. 2, p. 1121, 2003.
- [28] S. Seager and D. D. Sasselov, “Theoretical transmission spectra during extrasolar giant planet transits,” *Astrophys. J.*, vol. 537, no. 2, p. 916, 2000.
- [29] R. A. Murray-Clay, E. I. Chiang, and N. Murray, “Atmospheric escape from hot Jupiters,” *Astrophys. J.*, vol. 693, no. 1, p. 23, 2009.
- [30] ESA/SCI, *ARIEL Enabling Planetary Science across Light years*. 2017.
- [31] Jack J. Lissauer, “Habitable zone,” *Encyclopedia Britannica*, 2018. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/science>.
- [32] J. F. Kasting, D. P. Whitmire, and R. T. Reynolds, “Habitable zones around main sequence stars,” *Icarus*, vol. 101, no. 1, pp. 108–128, 1993.
- [33] S. Nakajima, Y.-Y. Hayashi, and Y. Abe, “A study on the ‘runaway greenhouse effect’ with a one-dimensional radiative–convective equilibrium model,” *J. Atmos. Sci.*, vol. 49, no. 23, pp. 2256–2266, 1992.
- [34] A. P. Ingersoll, “The runaway greenhouse: A history of water on Venus,” *J. Atmos. Sci.*, vol. 26, no. 6, pp. 1191–1198, 1969.

- [35] S. I. Rasool and C. de Bergh, “The runaway greenhouse and the accumulation of CO₂ in the Venus atmosphere,” *Nature*, vol. 226, no. 5250, pp. 1037–1039, 1970.
- [36] M. H. Carr and J. W. Head, “Geologic history of Mars,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 294, no. 3–4, pp. 185–203, 2010.
- [37] R. Luque *et al.*, “Planetary system around the nearby M dwarf GJ 357 including a transiting, hot, Earth-sized planet optimal for atmospheric characterization,” *Astron. Astrophys.*, vol. 628, no. July 2018, p. A39, 2019.
- [38] PHL @ UPR Arcibo, “Habitable Exoplanets Catalog, Conservative Sample of Potentially Habitable Exoplanets,” 2020. [Online]. Available: <http://phl.upr.edu/projects/habitable-exoplanets-catalog>. [Accessed: 24-Feb-2020].
- [39] M. Zechmeister *et al.*, “The CARMENES search for exoplanets around M dwarfs—Two temperate Earth-mass planet candidates around Teegarden’s Star,” *Astron. Astrophys.*, vol. 627, p. A49, 2019.
- [40] M. Gillon *et al.*, “Seven temperate terrestrial planets around the nearby ultracool dwarf star TRAPPIST-1,” *Nature*, vol. 542, no. 7642, pp. 456–460, 2017.
- [41] E. Costa, R. A. Méndez, W.-C. Jao, T. J. Henry, J. P. Subasavage, and P. A. Ianna, “The solar neighborhood. XVI. Parallaxes from CTIOPI: final results from the 1.5 m telescope program,” *Astron. J.*, vol. 132, no. 3, p. 1234, 2006.
- [42] A. J. Burgasser and E. E. Mamajek, “On the Age of the TRAPPIST-1 System,” *Astrophys. J.*, vol. 845, no. 2, p. 110, 2017.
- [43] exoplanet.eu, “Planet GJ 1061 d,” 2020. [Online]. Available: http://exoplanet.eu/catalog/gj_1061_d/.
- [44] G. Anglada-Escudé *et al.*, “A dynamically-packed planetary system around GJ 667C with three super-Earths in its habitable zone,” *Astron. Astrophys.*, vol. 556, p. A126, 2013.
- [45] G. Torres *et al.*, “Validation of 12 small Kepler transiting planets in the habitable zone,” *Astrophys. J.*, vol. 800, no. 2, p. 99, 2015.
- [46] N. Astudillo-Defru *et al.*, “The HARPS search for southern extra-solar planets—XLI. A dozen planets around the M dwarfs GJ 3138, GJ 3323, GJ 273, GJ 628, and GJ 3293,” *Astron. Astrophys.*, vol. 602, p. A88, 2017.
- [47] F. Feng *et al.*, “Color difference makes a difference: four planet candidates around τ Ceti,” *Astron. J.*, vol. 154, no. 4, p. 135, 2017.
- [48] C. O. Wright, M. P. Egan, K. E. Kraemer, and S. D. Price, “The Tycho-2 spectral type catalog,” *Astron. J.*, vol. 125, no. 1, p. 359, 2003.
- [49] E. E. Mamajek and L. A. Hillenbrand, “Improved age estimation for solar-type dwarfs using activity-rotation diagnostics,” *Astrophys. J.*, vol. 687, no. 2, p. 1264, 2008.
- [50] A. G. A. Brown *et al.*, “Gaia Data Release 2—Summary of the contents and survey

- properties,” *Astron. Astrophys.*, vol. 616, p. A1, 2018.
- [51] G. Anglada-Escudé *et al.*, “A terrestrial planet candidate in a temperate orbit around Proxima Centauri,” *Nature*, vol. 536, no. 7617, pp. 437–440, 2016.
- [52] P. Karvella and F. Thevenin, “A Family Portrait of the Alpha Centauri System,” 2003. [Online]. Available: <https://www.eso.org/public/news/eso0307/>.
- [53] W. J. Borucki *et al.*, “Kepler-62: a five-planet system with planets of 1.4 and 1.6 Earth radii in the habitable zone,” *Science (80-.)*, vol. 340, no. 6132, pp. 587–590, 2013.
- [54] W. Borucki, S. E. Thompson, E. Agol, and C. Hedges, “Kepler-62f: Kepler’s first small planet in the habitable zone, but is it real?,” *New Astron. Rev.*, vol. 83, pp. 28–36, 2018.
- [55] T. D. Morton *et al.*, “False positive probabilities for all Kepler objects of interest: 1284 newly validated planets and 428 likely false positives,” *Astrophys. J.*, vol. 822, no. 2, p. 86, 2016.
- [56] University of Puerto Rico, “Kepler 442 b (K-Warm Terran),” 2018. [Online]. Available: http://www.hpcf.upr.edu/~abel/phl/hec_plots/hec_orbit/hec_orbit_Kepler-442_b.png.
- [57] G. Torres *et al.*, “Validation of small Kepler transiting planet candidates in or near the habitable zone,” *Astron. J.*, vol. 154, no. 6, p. 264, 2017.
- [58] T. A. Berger, D. Huber, E. Gaidos, and J. L. van Saders, “Revised radii of Kepler stars and planets using Gaia Data Release 2,” *Astrophys. J.*, vol. 866, no. 2, p. 99, 2018.
- [59] University of Puerto Rico, “Kepler 1229 b (M-Warm Terran),” 2018. [Online]. Available: https://www.hpcf.upr.edu/~abel/phl/hec_plots/hec_orbit/hec_orbit_Kepler-1229_b.png.
- [60] A. O. Martinez *et al.*, “Stellar and Planetary Parameters for K2’s Late-type Dwarf Systems from C1 to C5,” *Astrophys. J.*, vol. 837, no. 1, p. 72, 2017.
- [61] I. J. M. Crossfield *et al.*, “197 candidates and 104 validated planets in K2’s first five fields,” *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, vol. 226, no. 1, p. 7, 2016.
- [62] University of Kyoto, “Extrasolar Planets Catalogue- Kepler-1410.” [Online]. Available: http://www.exoplanetkyoto.org/exohtml/Kepler-1410_b.html. [Accessed: 13-Aug-2020].
- [63] University of Kyoto, “Extrasolar Planets Catalogue - Kepler 1512.” [Online]. Available: http://www.exoplanetkyoto.org/exohtml/Kepler-1512_b.html. [Accessed: 13-Aug-2020].
- [64] University of Kyoto, “Extrasolar Planets Catalogue - Kepler 560.” [Online]. Available: http://www.exoplanetkyoto.org/exohtml/Kepler-560_b.html. [Accessed: 13-Aug-2020].
- [65] T. Barclay *et al.*, “THE FIVE PLANETS IN THE KEPLER-296 BINARY SYSTEM ALL ORBIT THE PRIMARY: A STATISTICAL AND ANALYTICAL ANALYSIS,” *Astrophys. J.*, vol. 809, no. 1, p. 7, 2015.
- [66] K. M. S. Cartier, R. L. Gilliland, J. T. Wright, and D. R. Ciardi, “REVISION OF EARTH-SIZED KEPLER PLANET CANDIDATE PROPERTIES WITH HIGH-RESOLUTION IMAGING BY THE HUBBLE SPACE TELESCOPE ☆,” *Astrophys. J.*, vol. 804, no. 2,

- pp. 1–16, 2015.
- [67] P. S. Muirhead, K. Hamren, E. Schlawin, K. R. Covey, and J. P. Lloyd, “CHARACTERIZING THE COOL KEPLER OBJECTS OF INTERESTS . NEW EFFECTIVE TEMPERATURES , METALLICITIES , MASSES , AND RADII OF LOW-MASS KEPLER PLANET-CANDIDATE HOST STARS,” vol. 37, 2012.
- [68] University of Kyoto, “Extrasolar Planets Catalogue - Kepler 438.” [Online]. Available: http://www.exoplanetkyoto.org/exohtml/Kepler-438_b.html. [Accessed: 13-Aug-2020].
- [69] R. Heller, M. Hippke, J. Freudenthal, K. Rodenbeck, N. M. Batalha, and S. Bryson, “Transit least-squares survey-III. A $1.9 R_{\oplus}$ transit candidate in the habitable zone of Kepler-160 and a nontransiting planet characterized by transit-timing variations,” *Astron. Astrophys.*, vol. 638, p. A10, 2020.
- [70] David R. Williams, “Venus Fact Sheet,” *NASA Goddard Space Flight Center*, 208AD. [Online]. Available: <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/venusfact.html>. [Accessed: 03-Aug-2020].
- [71] D. R. Williams, “Sun Fact Sheet,” 2013. [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20100715200549/http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html>.
- [72] David R. Williams, “Mars Fact Sheet,” *NASA Goddard Space Flight Center*, 2020. [Online]. Available: <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/marsfact.html>. [Accessed: 03-Aug-2020].
- [73] exoplanet TEAM, “The Extrasolar Planets Encyclopedia,” 2020. [Online]. Available: <http://exoplanet.eu/>. [Accessed: 24-Feb-2020].
- [74] R. Barnes, “Tidal locking of habitable exoplanets,” *Celest. Mech. Dyn. Astron.*, vol. 129, no. 4, pp. 509–536, 2017.
- [75] M. G. Gowanlock, D. R. Patton, and S. M. McConnell, “A model of habitability within the milky way galaxy,” *Astrobiology*, vol. 11, no. 9, pp. 855–873, 2011.
- [76] N. Prantzos, “On the ‘galactic habitable zone,’” in *Strategies of Life Detection*, Springer, 2008, pp. 313–322.
- [77] D. S. McKay *et al.*, “Search for past life on Mars: possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001,” *Science (80-.)*, vol. 273, no. 5277, pp. 924–930, 1996.
- [78] International Commission on Stratigraphy, “Hadean eon,” *INTERNATIONAL CHRONOSTRATIGRAPHIC CHART*, 2020. [Online]. Available: <https://stratigraphy.org/timescale/>.
- [79] Y. Zhang, “The age and accretion of the Earth,” *Earth-Science Rev.*, vol. 59, no. 1–4, pp. 235–263, 2002.
- [80] S. A. Wilde, J. W. Valley, W. H. Peck, and C. M. Graham, “Evidence from detrital zircons

- for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago,” *Nature*, vol. 409, no. 6817, pp. 175–178, 2001.
- [81] A. J. Cavosie, J. W. Valley, and S. A. Wilde, “Magmatic delta O-18 in 4400-3900 Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 235, no. 3–4, pp. 663–681, 2005.
- [82] K. Zahnle *et al.*, “Emergence of a habitable planet,” *Space Sci. Rev.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 35–78, 2007.
- [83] M. Weisberg, “7 Billion-Year-Old Stardust Is Oldest Material Found on Earth,” *Live Science*. [Online]. Available: <https://www.livescience.com/oldest-material-on-earth.html>. [Accessed: 04-Aug-2020].
- [84] P. R. Heck *et al.*, “Lifetimes of interstellar dust from cosmic ray exposure ages of presolar silicon carbide,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 117, no. 4, pp. 1884–1889, 2020.
- [85] H. Genda, R. Brasser, and S. J. Mojzsis, “The terrestrial late veneer from core disruption of a lunar-sized impactor,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 480, pp. 25–32, 2017.
- [86] W. F. Bottke *et al.*, “Dating the Moon-forming impact event with asteroidal meteorites,” *Science (80-.)*, vol. 348, no. 6232, pp. 321–323, 2015.
- [87] T. M. Harrison, “The Hadean crust: evidence from > 4 Ga zircons,” *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 37, pp. 479–505, 2009.
- [88] K. Tyrell, “Oldest fossils ever found show life on Earth began before 3.5 billion years ago,” *University of Wisconsin-Madison News*, Madison, Dec-2017.
- [89] J. W. Schopf, K. Kitajima, M. J. Spicuzza, A. B. Kudryavtsev, and J. W. Valley, “SIMS analyses of the oldest known assemblage of microfossils document their taxon-correlated carbon isotope compositions,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, no. 1, pp. 53–58, 2018.
- [90] M. Ferus *et al.*, “High-energy chemistry of formamide: A unified mechanism of nucleobase formation,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 3, pp. 657–662, 2015.
- [91] A. Pastorek *et al.*, “Prebiotic synthesis at impact craters: the role of Fe-clays and iron meteorites,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 71, pp. 10563–10566, 2019.
- [92] P. Jenniskens *et al.*, “Meteors: A Delivery Mechanism of Organic Matter to the Early Earth,” *Earth. Moon. Planets*, vol. 82, no. 0, pp. 57–70, 1998.
- [93] T. M. Erickson, C. L. Kirkland, N. E. Timms, A. J. Cavosie, and T. M. Davison, “Precise radiometric age establishes Yarrabubba, Western Australia, as Earth’s oldest recognised meteorite impact structure,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 300, 2020.
- [94] T. W. Lyons, C. T. Reinhard, and N. J. Planavsky, “The rise of oxygen in Earth’s early ocean and atmosphere,” *Nature*, vol. 506, no. 7488, pp. 307–315, 2014.
- [95] National Research Council, “6 Mars: Evolution of an Earth-Like World,” in *Vision and Voyages for Planetary Science in the Decade 2013-2022*, Washington, DC: The National

Academies Press, 2011.

- [96] E. A. Bell, P. Boehnke, T. M. Harrison, and W. L. Mao, “Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 112, no. 47, pp. 14518–21, Nov. 2015.
- [97] S. Moorbath, “Dating earliest life,” *Nature*, vol. 434, no. 7030, p. 155, 2005.
- [98] A. G. Galofre, A. M. Jelinek, and G. R. Osinski, “Valley formation on early Mars by subglacial and fluvial erosion,” *Nat. Geosci.*, pp. 1–6, 2020.
- [99] H. J. Melosh and A. M. Vickery, “Impact erosion of the primordial atmosphere of Mars,” *Nature*, vol. 338, no. 6215, pp. 487–489, 1989.
- [100] R. O. Pepin, “Evolution of the Martian Atmosphere,” *Icarus*, vol. 111, no. 2. pp. 289–304, 1994.
- [101] M. H. Acuna *et al.*, “Magnetic field and plasma observations at Mars: Initial results of the Mars Global Surveyor mission,” *Science (80-)*, vol. 279, no. 5357, pp. 1676–1680, 1998.
- [102] P. R. Christensen, “Water at the poles and in permafrost regions of Mars,” *Elements*, vol. 2, no. 3, pp. 151–155, 2006.
- [103] M. H. Carr, *The surface of Mars*, vol. 6. Cambridge University Press, 2007.
- [104] C. C. Reese, V. S. Solomatov, J. R. Baumgardner, D. R. Stegman, and A. V. Vezolainen, “Magmatic evolution of impact-induced Martian mantle plumes and the origin of Tharsis,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 109, no. E8, 2004.
- [105] K. L. Tanaka, “The stratigraphy of Mars,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 91, no. B13, pp. E139–E158, 1986.
- [106] G. Neukum *et al.*, “Recent and episodic volcanic and glacial activity on Mars revealed by the High Resolution Stereo Camera,” *Nature*, vol. 432, no. 7020, pp. 971–979, 2004.
- [107] B. A. Archinal *et al.*, “ISPRS Working Group IV/7 Extraterrestrial Mapping Advances in Planetary Mapping 2007,” 2007.
- [108] W. B. Banerdt, M. P. Golombek, and K. L. Tanaka, “Stress and tectonics on Mars,” *Mars*, pp. 249–297, 1992.
- [109] J. Buz, B. L. Ehlmann, L. Pan, and J. P. Grotzinger, “Mineralogy and stratigraphy of the Gale crater rim, wall, and floor units,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 122, no. 5, pp. 1090–1118, 2017.
- [110] S. P. Schwenzer *et al.*, “Gale Crater: Formation and post-impact hydrous environments,” *Planet. Space Sci.*, vol. 70, no. 1, pp. 84–95, 2012.
- [111] O. Abramov and D. A. Kring, “Impact-induced hydrothermal activity on early Mars,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 110, no. E12, 2005.
- [112] NASA Science, “MARS 2020 MISION PERSEVANCE ROVER,” 2020. [Online]. Available: <https://mars.nasa.gov/mars2020/>. [Accessed: 05-Aug-2020].

- [113] M. Hanzel, “Prime landing sites chosen for biggest Martian rover,” *NewScientist*, 2007. [Online]. Available: <https://www.newscientist.com/article/dn12873-prime-landing-sites-chosen-for-biggest-martian-rover/?ignored=irrelevant>. [Accessed: 05-Aug-2020].
- [114] P. Kubala, “Postup jako z Mart’ana: NASA a ESA chtějí dopravit vzorky rudé planety na Zemi,” *VTM*, 2019. [Online]. Available: <https://vtm.zive.cz/clanky/postup-jako-z-martana-nasa-a-esa-chteji-dopravit-vzorky-rude-planety-na-zemi/sc-870-a-199587/default.aspx>. [Accessed: 05-Aug-2020].
- [115] D. D. Sasselov, J. P. Grotzinger, and J. D. Sutherland, “The origin of life as a planetary phenomenon,” *Sci. Adv.*, vol. 6, no. 6, p. eaax3419, Feb. 2020.
- [116] H. V. Frey, “Impact constraints on, and a chronology for, major events in early Mars history,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 111, no. E8, 2006.
- [117] N. Kitadai and S. Maruyama, “Origins of building blocks of life: A review,” *Geoscience Frontiers*, vol. 9, no. 4, pp. 1117–1153, 2018.
- [118] J. B. Corliss, J. Baross, and S. Hoffman, *Oceanologica acta*. Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 1981.
- [119] S. L. Miller, “A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions,” *Science (80-.)*, vol. 117, no. 3046, pp. 528–529, May 1953.
- [120] M. Ferus *et al.*, “Formation of nucleobases in a Miller–Urey reducing atmosphere,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 17, pp. 4306–4311, 2017.
- [121] C. Sagan, *Carl Sagan’s cosmic connection: An extraterrestrial perspective*. Cambridge University Press, 2000.
- [122] I. Asimov, “Not as We Know It—The Chemistry of Life,” *Cosm. Search*, vol. 3, no. 1, p. 5, 1981.
- [123] R. Saladino, C. Crestini, S. Pino, G. Costanzo, and E. Di Mauro, “Formamide and the origin of life,” *Phys. Life Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 84–104, 2012.
- [124] N. A. I. NASA, “About Astrobiology,” 2008. [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20081011192341/http://astrobiology.nasa.gov/about-astrobiology/>. [Accessed: 28-Feb-2020].
- [125] J. D. Sutherland, “The Origin of Life-Out of the Blue,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 1, pp. 104–121, 2016.
- [126] F. U. Battistuzzi, A. Feijao, and S. B. Hedges, “A genomic timescale of prokaryote evolution: insights into the origin of methanogenesis, phototrophy, and the colonization of land,” *BMC Evol. Biol.*, vol. 4, no. 1, p. 44, 2004.
- [127] C. R. Woese, “On the evolution of cells,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 99, no. 13, pp. 8742–8747, 2002.
- [128] E. Imai, H. Honda, K. Hatori, A. Brack, and K. Matsuno, “Elongation of oligopeptides in

- a simulated submarine hydrothermal system,” *Science* (80-.), vol. 283, no. 5403, pp. 831–833, 1999.
- [129] J. Oro and E. Stephen-Sherwood, “The prebiotic synthesis of oligonucleotides,” *Orig. Life*, vol. 5, no. 1–2, pp. 159–172, 1974.
- [130] S. L. Miller, “A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions,” *Science* (80-.), vol. 117, no. 3046, pp. 528–9, May 1953.
- [131] J. Hrnčířová, “Vznik biomolekul na površích jílů v prostředí raných terestrických planet,” Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2018.
- [132] P. Monnard and D. W. Deamer, “Membrane self-assembly processes: Steps toward the first cellular life,” *Anat. Rec. An Off. Publ. Am. Assoc. Anat.*, vol. 268, no. 3, pp. 196–207, 2002.
- [133] J. F. Kasting, “Earth’s early atmosphere,” *Science* (80-.), vol. 259, no. 5097, pp. 920–926, 1993.
- [134] M. P. Robertson and S. L. Miller, “An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil,” *Nature*, vol. 375, p. 772, Jun. 1995.
- [135] M. Yücel, A. Gartman, C. S. Chan, and G. W. Luther III, “Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean,” *Nat. Geosci.*, vol. 4, p. 367, May 2011.
- [136] J. P. Ferris, “Mineral catalysis and prebiotic synthesis: montmorillonite-catalyzed formation of RNA,” *Elements*, vol. 1, no. 3, pp. 145–149, 2005.
- [137] D. Nesvorný, F. Roig, and W. F. Bottke, “Modeling the historical flux of planetary impactors,” *Astron. J.*, vol. 153, no. 3, p. 103, 2017.
- [138] V. L. Afanasiev, V. V. Kalenichenko, and I. D. Karachentsev, “Detection of an intergalactic meteor particle with the 6-m telescope,” Dec. 2007.
- [139] A. Siraj and A. Loeb, “Discovery of a Meteor of Interstellar Origin,” Apr. 2019.
- [140] F. Albarède, “Late Veneer BT - Encyclopedia of Astrobiology,” M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla, H. J. (Jim) Cleaves, W. M. Irvine, D. L. Pinti, and M. Viso, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 913–914.
- [141] S. A. Benner, H.-J. Kim, and E. Biondi, “Prebiotic Chemistry that Could Not Not Have Happened,” *Life*, vol. 9, no. 4, p. 84, Nov. 2019.
- [142] C. Vastel, C. Ceccarelli, B. Lefloch, and R. Bachiller, “The origin of complex organic molecules in prestellar cores,” *Astrophys. J. Lett.*, vol. 795, no. 1, pp. 6–11, 2014.
- [143] Z. Martins *et al.*, “Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite,” *EARTH Planet. Sci. Lett.*, vol. 270, no. 1–2, pp. 130–136, 2008.
- [144] Z. Martins, P. Modica, B. Zanda, and L. L. S. D’Hendecourt, “The amino acid and hydrocarbon contents of the Paris meteorite: Insights into the most primitive CM

- chondrite,” *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 926–943, 2015.
- [145] M. Civiš *et al.*, “Spectroscopic investigations of high-energy-density plasma transformations in a simulated early reducing atmosphere containing methane, nitrogen and water,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 39, 2016.
- [146] M. Ferus, R. Michalčíková, V. Shestivská, J. J. E. Šponer, S. Civiš, and S. Civiš, “High-Energy Chemistry of Formamide: A Simpler Way for Nucleobase Formation,” *J. Phys. Chem.*, vol. 118, pp. 719–736, 2014.
- [147] M. Ferus *et al.*, “Formation of nucleobases in a Miller–Urey reducing atmosphere,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 17, pp. 4306–4311, 2017.
- [148] M. Ferus *et al.*, “Prebiotic synthesis initiated in formaldehyde by laser plasma simulating high-velocity impacts,” *Astron. Astrophys.*, vol. 626, p. A52, 2019.
- [149] G. Ryder, “Mass flux in the ancient Earth-Moon system and benign implications for the origin of life on Earth,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 107, no. E4, 2002.
- [150] C. Koeberl, “Impact processes on the early Earth,” *Elements*, vol. 2, no. 4, pp. 211–216, 2006.
- [151] S. Marchi, C. R. Chapman, C. I. Fassett, J. W. Head, W. F. Bottke, and R. G. Strom, “Global resurfacing of Mercury 4.0–4.1 billion years ago by heavy bombardment and volcanism,” *Nature*, vol. 499, no. 7456, p. 59, 2013.
- [152] C. Chyba and C. Sagan, “Endogenous Production, Exogenous Delivery and Impact-Shock Synthesis of Organic Molecules - an Inventory for the Origin of Life,” *Nature*, vol. 355, no. 6356, pp. 125–132, 1992.
- [153] C. Koeberl, “The record of impact processes on the early Earth: A review of the first 2.5 billion years,” in *Processes on the Early Earth*, 2006, no. 405, pp. 1–22.
- [154] J. I. Lunine, “Physical conditions on the early Earth,” *Philos. Trans. R. Soc. B - Biol. Sci.*, vol. 361, no. 1474, pp. 1721–1731, 2006.
- [155] H. Kuwahara and S. Sugita, “The molecular composition of impact-generated atmospheres on terrestrial planets during the post-accretion stage,” *Icarus*, vol. 257, pp. 290–301, Sep. 2015.
- [156] R. A. Craddock and R. Greeley, “Minimum estimates of the amount and timing of gases released into the martian atmosphere from volcanic eruptions,” *Icarus*, vol. 204, no. 2, pp. 512–526, 2009.
- [157] Z. Martins, “Organic Chemistry of Carbonaceous Meteorites,” *ELEMENTS*, vol. 7, no. 1, pp. 35–40, 2011.
- [158] P. B. Rimmer *et al.*, “Identifiable Acetylene Features Predicted for Young Earth-like Exoplanets with Reducing Atmospheres Undergoing Heavy Bombardment,” *Astrophys. J.*, vol. 888, no. 1, p. 21, 2019.

- [159] J. E. Šponer *et al.*, “Prebiotic synthesis of nucleic acids and their building blocks at the atomic level - merging models and mechanisms from advanced computations and experiments,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 30, p. 20047—20066, 2016.
- [160] M. Ferus, P. Kubelík, A. Knížek, A. Pastorek, J. Sutherland, and S. Civiš, “High Energy Radical Chemistry Formation of HCN-rich Atmospheres on early Earth,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [161] J. Xu *et al.*, “A prebiotically plausible synthesis of pyrimidine beta-ribonucleosides and their phosphate derivatives involving photoanomerization,” *Nat. Chem.*, vol. 9, no. 4, pp. 303–309, 2017.
- [162] J. D. Sutherland, “Studies on the origin of life - the end of the beginning,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 1, no. 2, 2017.
- [163] M. W. Powner and J. D. Sutherland, “Prebiotic chemistry: a new modus operandi,” *Philos. Trans. R. Soc. B-BIOLOGICAL Sci.*, vol. 366, no. 1580, pp. 2870–2877, 2011.
- [164] M. W. Powner, J. D. Sutherland, and J. W. Szostak, “The Origins of Nucleotides,” *SYNLETT*, no. 14, pp. 1956–1964, 2011.
- [165] S. Civiš *et al.*, “The origin of methane and biomolecules from a CO₂ cycle on terrestrial planets,” *Nat. Astron.*, vol. 1, pp. 721–726, 2017.
- [166] M. Ferus *et al.*, “Formation of Nucleobases in a Miller-Urey Reducing Atmosphere,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 17, p. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1700010114, 2017.
- [167] L. Rotelli *et al.*, “The key role of meteorites in the formation of relevant prebiotic molecules in a formamide/water environment,” *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016.
- [168] R. Saladino, G. Botta, S. Pino, G. Costanzo, and E. Di Mauro, “From the one-carbon amide formamide to RNA all the steps are prebiotically possible,” *Biochimie*, vol. 94, no. 7, SI, pp. 1451–1456, 2012.
- [169] R. Saladino, G. Botta, B. M. Bizzarri, E. Di Mauro, and J. M. Garcia Ruiz, “A Global Scale Scenario for Prebiotic Chemistry: Silica-Based Self-Assembled Mineral Structures and Formamide,” *Biochemistry*, vol. 55, no. 19, pp. 2806–2811, 2016.
- [170] R. Saladino *et al.*, “Meteorite-catalyzed syntheses of nucleosides and of other prebiotic compounds from formamide under proton irradiation,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 21, pp. E2746–E2755, 2015.
- [171] R. Saladino, G. Botta, S. Pino, G. Costanzo, and E. Di Mauro, “Genetics first or metabolism first? The formamide clue,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 16, pp. 5526–5565, 2012.
- [172] K. Zahnle, L. Schaefer, and B. Fegley, “Earth’s Earliest Atmospheres,” *COLD SPRING Harb. Perspect. Biol.*, vol. 2, no. 10, 2010.

- [173] K. I. Oberg *et al.*, “The comet-like composition of a protoplanetary disk as revealed by complex cyanides,” *Nature*, vol. 520, no. 7546, pp. 198–U128, 2015.
- [174] A. J. Al-Edhari *et al.*, “History of the solar-type protostar IRAS 16293-2422 as told by the cyanopolyynes,” *Astron. Astrophys.*, vol. 597, 2017.
- [175] K. I. Oberg, “Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 17, pp. 9631–9663, 2016.
- [176] G. R. Adande, N. J. Woolf, and L. M. Ziurys, “Observations of Interstellar Formamide: Availability of a Prebiotic Precursor in the Galactic Habitable Zone,” *Astrobiology*, vol. 13, no. 5, pp. 439–453, 2013.
- [177] S. Raunier *et al.*, “Tentative identification of urea and formamide in ISO-SWS infrared spectra of interstellar ices,” *Astron. Astrophys.*, vol. 416, no. 1, pp. 165–169, 2004.
- [178] C. Kahane, C. Ceccarelli, A. Faure, and E. Caux, “DETECTION OF FORMAMIDE, THE SIMPLEST BUT CRUCIAL AMIDE, IN A SOLAR-TYPE PROTOSTAR,” *Astrophys. J. Lett.*, vol. 763, no. 2, 2013.
- [179] F. Goesmann *et al.*, “Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry,” *Science (80-.)*, vol. 349, no. 6247, 2015.
- [180] P. H. Abelson, “Amino Acids formed in Primitive Atmospheres,” *Science (80-.)*, vol. 124, no. 3228, p. 935, 1956.
- [181] B. M. Rode, “Peptide and the origin of life,” *Peptides*, vol. 20, no. 6, pp. 773–786, 1999.
- [182] A. M. Saitta and F. Saija, “Miller experiments in atomistic computer simulations,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 111, no. 38, pp. 13768–73, Sep. 2014.
- [183] Z. R. Adam *et al.*, “Estimating the capacity for production of formamide by radioactive minerals on the prebiotic Earth,” *Sci. Rep.*, vol. 8, 2018.
- [184] N. H. Sleep, “Geological and geochemical constraints on the origin and evolution of life,” *Astrobiology*, vol. 18, no. 9, pp. 1199–1219, 2018.
- [185] R. Saladino, E. Di Mauro, and J. M. García-Ruiz, “A universal geochemical scenario for formamide condensation and prebiotic chemistry,” *Chem. Eur. J.*, vol. 25, no. 13, pp. 3181–3189, 2019.
- [186] B. Mattia Bizzarri, L. Botta, M. I. Pérez-Valverde, R. Saladino, E. Di Mauro, and J. M. García-Ruiz, “Silica metal oxide vesicles catalyze comprehensive prebiotic chemistry,” *Chem. Eur. J.*, vol. 24, no. 32, pp. 8126–8132, 2018.
- [187] S. Pino, J. E. Sponer, G. Costanzo, R. Saladino, and E. Di Mauro, “From formamide to RNA, the path is tenuous but continuous,” *Life*, vol. 5, no. 1, pp. 372–384, 2015.
- [188] R. M. Hazen *et al.*, “Clay mineral evolution,” *Am. Mineral.*, vol. 98, no. 11–12, pp. 2007–2029, 2013.
- [189] A. Meunier, S. Petit, C. S. Cockell, A. El Albani, and D. Beaufort, “The Fe-rich clay

- microsystems in basalt-komatiite lavas: importance of Fe-smectites for pre-biotic molecule catalysis during the Hadean eon,” *Orig. Life Evol. Biosph.*, vol. 40, no. 3, pp. 253–272, 2010.
- [190] K. Chang, “Bringing Mars Rocks to Earth: Our Greatest Interplanetary Circus Act,” *The New York Times*, 2020.
- [191] ESA, “Mars Sample Return,” *Science & Exploration*. [Online]. Available: https://www.esa.int/Science_Exploration/Human_and_Robotic_Exploration/Exploration/Mars_sample_return. [Accessed: 11-Aug-2020].
- [192] NASA, “Mars Perseverance Rover,” 2020. [Online]. Available: <https://www.nasa.gov/perseverance>.
- [193] D. Do Bogard and P. Johnson, “Martian gases in an Antarctic meteorite?,” *Science* (80-.), vol. 221, no. 4611, pp. 651–654, 1983.
- [194] A. O. Nier and M. B. McElroy, “Composition and structure of Mars’ upper atmosphere: Results from the neutral mass spectrometers on Viking 1 and 2,” *J. Geophys. Res.*, vol. 82, no. 28, pp. 4341–4349, 1977.
- [195] The Meteoritical Society, “Martian Meteorites.”
- [196] G. H. Peters *et al.*, “Mojave Mars simulant—Characterization of a new geologic Mars analog,” *Icarus*, vol. 197, no. 2, pp. 470–479, 2008.
- [197] “The Martian Garden.”
- [198] M. Thiyagarajan and S. Thompson, “Optical breakdown threshold investigation of 1064 nm laser induced air plasmas,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, 2012.
- [199] PALS RC 2010, “Prague Asterix Laser System.” [Online]. Available: <http://www.pals.cas.cz/cz/>. [Accessed: 25-Feb-2020].
- [200] H. Haramura, I. Kushiro, and K. Yanai, “CHEMICAL COMPOSITION OF ANTARTIC METEORITES I,” 1983.
- [201] K. C. Welten, M. W. Caffee, D. J. Hillebrands, T. J. M. Coy, and J. Masarik, “Cosmogenic radionuclides in L5 and LL5 chondrites from Queen Alexandra Range, Antarctica: Identification of a large L / LL5 chondrite shower with a preatmospheric mass of approximately 50,000 kg,” vol. 198, no. 2, pp. 177–198, 2011.
- [202] J. Van Der Auwera, G. Bologne, I. Roelandts, and J. C. Duchesne, “Inductively coupled plasma-mass spectrometric (ICP-MS) analysis of silicate rocks and minerals,” *Geol. Belgica*, vol. 1, pp. 49–53, 1998.
- [203] A. Křivková, “Výkonové lasery ve výzkumu prvkového složení meziplanetární hmoty pro aplikace v kosmonautice a astronomii,” České vysoké učení technické v Praze, 2020.
- [204] R. Michalčíková, “Vznik nukleových bazí z formamidu iniciovaný procesy o vysoké hustotě energie,” 2012.

- [205] NIST, “NIST WebBook Chemie,” 2018. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Accessed: 12-Mar-2020].
- [206] S. Civiš, M. Ferus, J. E. Šponer, J. Šponer, L. Kavan, and M. Zúkalová, “Room temperature spontaneous conversion of OCS to CO₂ on the anatase TiO₂ surface,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 57, pp. 7712–7715, 2014.
- [207] S. Civiš *et al.*, “Oxygen atom exchange between gaseous CO₂ and TiO₂ nanoclusters,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 7, pp. 3605–3612, 2015.
- [208] J. Grossman, “Porangaba,” *Meteoritical Bulletin Database*, 2015. .
- [209] R. Van Morris *et al.*, “Mineralogy at Gusev Crater from the Mössbauer spectrometer on the Spirit Rover,” *Science (80-.)*, vol. 305, no. 5685, pp. 833–836, 2004.
- [210] B. C. Clark *et al.*, “Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 240, no. 1, pp. 73–94, 2005.
- [211] F. Wlotzka, “A Weathering Scale for the Ordinary Chondrites,” *Meteoritics*, vol. 28, no. 3, pp. 460–460, 1993.
- [212] A. J. Brearley and R. H. Jones, “Chondritic meteorites,” *Planet. Mater.*, vol. 3, 1998.
- [213] W. R. Van Schmus and J. A. Wood, “A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 31, no. 5, pp. 747–765, 1967.
- [214] D. Stöffler, K. Keil, and E. R. D. Scot, “Shock metamorphism of ordinary chondrites,” vol. 55, 1991.
- [215] A. Drouard *et al.*, “Probing the use of spectroscopy to determine the meteoritic analogues of meteors,” Feb. 2018.
- [216] L. R. Nittler, T. J. McCoy, P. E. Clark, M. E. Murphy, J. I. Trobka, and E. Jarosewich, “Bulk element compositions of meteorites: a guide for interpreting remote-sensing geochemical measurements of planets and asteroids,” *Antarct. Meteor. Res.*, no. 17, pp. 233–253, 2004.
- [217] D. Ozdin *et al.*, “Mineralogy, petrography, geochemistry, and classification of the Kosice meteorite,” *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 864–879, 2015.
- [218] E. K. Gibson, D. E. Lange, and K. Keil, “The Kramer Creek, Colorado meteorite: a new L4 chondrite,” vol. 12, no. 2, 1977.
- [219] E. Galimov, V. P. Kolotov, M. A. Nazarov, and Y. A. Kostitsyn, “Analytical results for the material of the Chelyabinsk meteorite,” no. June 2014, 2013.
- [220] K. J. Walsh, “Rubble pile asteroids,” *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 56, pp. 593–624, 2018.
- [221] J. Borovicka, P. Spurny, P. Kalenda, and E. Tagliaferri, “The Moravka meteorite fall: 1. Description of the events and determination of the fireball trajectory and orbit from video records,” *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 975–987, 2003.

- [222] S. Abe *et al.*, “Mass and Local Topography Measurements of Itokawa by Hayabusa,” vol. 75, no. June, pp. 1344–1347, 2006.
- [223] S. R. Taylor and G. L. Siscoe, “Lunar Science: A Post-Apollo View,” *PhT*, vol. 29, no. 2, p. 59, 1976.
- [224] M. D. Norman, R. A. Duncan, and J. J. Huard, “Imbrium provenance for the Apollo 16 Descartes terrain: Argon ages and geochemistry of lunar breccias 67016 and 67455,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 74, no. 2, pp. 763–783, 2010.
- [225] John Rumbel, “Abundance of elements in the Earths crust and in the sea,” in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition*, pp. 14–17.
- [226] P. Beck *et al.*, “Petrography and geochemistry of the chassignite Northwest Africa 2737 (NWA 2737),” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, no. 8, pp. 2127–2139, 2006.
- [227] J. R. Thompson, R. C. Wiens, J. E. Barefield, D. T. Vaniman, H. E. Newsom, and S. M. Clegg, “Remote laser-induced breakdown spectroscopy analyses of Dar al Gani 476 and Zagami Martian meteorites,” *J. Geophys. Res.*, vol. 111, no. E5, 2006.
- [228] A. H. Treiman, “The nakhlite meteorites: Augite-rich igneous rocks from Mars,” *Chemie der Erde*, vol. 65, no. 3, pp. 203–270, 2005.
- [229] D. Barthlemy, “Mineralogy Database,” 2014. [Online]. Available: <http://www.webmineral.com/>. [Accessed: 30-Jul-2020].
- [230] Washington University in St.Louis, “Some Meteorite Information; Density and specific gravity.” [Online]. Available: <https://sites.wustl.edu/meteoritesite/items/density-specific-gravity/>. [Accessed: 30-Jul-2020].
- [231] NASA Goddard Space Flight Center, “Mars Crust Density from Gravity & Topography.” [Online]. Available: <https://pgda.gsfc.nasa.gov/products/63>.
- [232] N. I. Christensen and W. D. Mooney, “Seismic velocity structure and composition of the continental crust: A global view,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 100, no. B6, pp. 9761–9788, 1995.
- [233] M. A. Wieczorek *et al.*, “The crust of the Moon as seen by GRAIL,” *Science (80-.)*, vol. 339, no. 6120, pp. 671–675, 2013.
- [234] F. Afiattalab and J. T. Wasson, “Composition of the metal phases in ordinary chondrites: implications regarding classification and metamorphism,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, no. 3, 1980.
- [235] R. Saladino, G. Botta, M. Delfino, and E. Di Mauro, “Meteorites as Catalysts for Prebiotic Chemistry,” *Chem. J.*, vol. 19, no. 50, pp. 16916–16922, 2013.
- [236] G. Arney, V. Meadows, D. Crisp, S. J. Schmidt, J. Bailey, and T. Robinson, “Spatially resolved measurements of H₂O, HCl, CO, OCS, SO₂, cloud opacity, and acid concentration in the Venus near-infrared spectral windows,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol.

- 119, no. 8, pp. 1860–1891, 2014.
- [237] V. I. Oyama, G. C. Carle, F. Woeller, J. B. Pollack, R. T. Reynolds, and R. A. Craig, “Pioneer Venus gas chromatography of the lower atmosphere of Venus,” *J. Geophys. Res. Sp. Phys.*, vol. 85, no. A13, pp. 7891–7902, 1980.
- [238] R. S. Martin, T. A. Mather, and D. M. Pyle, “Volcanic emissions and the early Earth atmosphere,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 71, no. 15, pp. 3673–3685, 2007.
- [239] H. Shinohara, T. Ohminato, M. Takeo, H. Tsuji, and R. Kazahaya, “Monitoring of volcanic gas composition at Asama volcano, Japan, during 2004–2014,” *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, vol. 303, pp. 199–208, 2015.
- [240] A. Guzmán-Marmolejo and A. Segura, “Methane in the solar system,” *Boletín la Soc. Geológica Mex.*, vol. 67, no. 3, 2015.
- [241] G. Etiopé, T. Fridriksson, F. Italiano, W. Winiwarter, and J. Theloke, “Natural emissions of methane from geothermal and volcanic sources in Europe,” *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, vol. 165, no. 1–2, pp. 76–86, 2007.
- [242] T. Shibuya *et al.*, “Hydrogen-rich hydrothermal environments in the Hadean ocean inferred from serpentinization of komatiites at 300 C and 500 bar,” *Prog. Earth Planet. Sci.*, vol. 2, no. 1, p. 46, 2015.
- [243] S. Emmanuel and J. J. Ague, “Implications of present-day abiogenic methane fluxes for the early Archean atmosphere,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 34, no. 15, 2007.
- [244] F. Gaillard and B. Scaillet, “The sulfur content of volcanic gases on Mars,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 279, no. 1–2, pp. 34–43, 2009.
- [245] B. Bézard and C. de Bergh, “Composition of the atmosphere of Venus below the clouds,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 112, no. E4, 2007.
- [246] H. Shinohara, “Composition of volcanic gases emitted during repeating Vulcanian eruption stage of Shinmoedake, Kirishima volcano, Japan,” *Earth, Planets Sp.*, vol. 65, no. 6, p. 17, 2013.
- [247] D. Trail, E. B. Watson, and N. D. Tailby, “The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth’s atmosphere,” *Nature*, vol. 480, no. 7375, pp. 79–U238, 2011.
- [248] X. Yang, F. Gaillard, and B. Scaillet, “A relatively reduced Hadean continental crust and implications for the early atmosphere and crustal rheology,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 393, pp. 210–219, May 2014.
- [249] L. Kaltenecker, W. A. Traub, and K. W. Jucks, “Spectral evolution of an Earth-like planet,” *Astrophys. J.*, vol. 658, no. 1, 1, pp. 598–616, 2007.
- [250] J. I. Moses, M. Y. Zolotov, and B. Fegley, “Alkali and chlorine photochemistry in a volcanically driven atmosphere on Io,” *Icarus*, vol. 156, no. 1, pp. 107–135, 2002.
- [251] J. Moses, “Photochemistry of a Volcanically Driven Atmosphere on Io: Sulfur and

- Oxygen Species from a Pele-Type Eruption,” *Icarus*, vol. 156, no. 1, pp. 76–106, Mar. 2002.
- [252] P. B. Rimmer *et al.*, “Identifiable Acetylene Features Predicted for Young Earth-like Exoplanets with Reducing Atmospheres Undergoing Heavy Bombardment,” *Astrophys. J.*, vol. 888, no. 1, p. 21, 2019.
- [253] A. T. Young, “CS₂: Candidate for the 3150-Å Venus band,” *Icarus*, vol. 37, no. 1, pp. 297–300, Jan. 1979.
- [254] ESA, “ARIEL SPACE MISSION.” [Online]. Available: <https://arielmission.space/>. [Accessed: 24-Jul-2020].
- [255] G. Tinetti *et al.*, “A chemical survey of exoplanets with ARIEL,” *Exp. Astron.*, vol. 46, no. 1, pp. 135–209, 2018.
- [256] M. Ferus, L. Kavan, M. Zikalová, A. Zikal, M. Klementová, and S. Civiš, “Spontaneous and photoinduced conversion of CO₂ on TiO₂ anatase (001)/(101) surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 46, pp. 26845–26850, 2014.
- [257] L. Kavan, M. Zikalova, M. Ferus, J. Kuerti, J. Koltai, and S. Civiš, “Oxygen-isotope labeled titania: (TiO₂)-O-18,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 24, pp. 11583–11586, 2011.
- [258] S. Civiš and M. Ferus, “Spontaneous and photoinduced conversion of CO₂ on TiO₂ anatase,” in *International Conference on Transparent Optical Networks*, 2015, vol. 2015-Augus.
- [259] S. Civiš, M. Ferus, M. Zikalova, P. Kubat, and L. Kavan, “Photochemistry and gas-phase FTIR spectroscopy of formic acid interaction with anatase (TiO₂)-O-18 nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 20, pp. 11200–11205, 2012.
- [260] S. Civiš, M. Ferus, M. Zikalová, L. Kavan, and Z. Zelinger, “The application of high-resolution IR spectroscopy and isotope labeling for detailed investigation of TiO₂/gas interface reactions,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 36, no. 1, 2013.
- [261] S. Civiš, M. Ferus, J. E. Spöner, J. Spöner, L. Kavan, and M. Zikalova, “Room temperature spontaneous conversion of OCS to CO₂ on the anatase TiO₂ surface,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 57, pp. 7712–7715, 2014.
- [262] S. Civiš and M. Ferus, “Oxygen Isotope Exchange between Carbon Dioxide and Solid Ti(18)O(2),” in *2011 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRANSPARENT OPTICAL NETWORKS (ICTON)*, 2011.
- [263] S. Civiš *et al.*, “Spontaneous oxygen isotope exchange between carbon dioxide and oxygen containing minerals (Do the minerals ‘breathe’ CO₂?),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 1, pp. 508–516, 2016.
- [264] A. Knížek *et al.*, “Spontaneous oxygen isotope exchange between carbon dioxide and

- natural clays: Refined rate constants referenced to TiO₂ (anatase/rutile),” *Appl. Clay Sci.*, vol. 137, pp. 6–10, 2017.
- [265] R. Saladino, C. Crestini, U. Ciambecchini, F. Ciciriello, G. Costanzo, and E. Di Mauro, “Synthesis and degradation of nucleobases and nucleic acids by formamide in the presence of montmorillonites,” *ChemBioChem*, vol. 5, no. 11, pp. 1558–1566, 2004.
- [266] F. Cataldo, G. Patanè, and G. Compagnini, “Synthesis of HCN polymer from thermal decomposition of formamide,” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 46, no. 11, pp. 1039–1048, 2009.
- [267] K. Weissermel and H. J. Arpe, “Aromatics-production and conversion,” *Ind. Org. Chem.*, vol. 4, pp. 313–336, 2003.
- [268] Q. Gao, W. Erley, D. Sander, H. Ibach, and J. C. Hemminger, “FTIR/TDS studies of reaction paths and surface intermediates following multilayer adsorption of formamide on nickel (111),” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 1, pp. 205–211, 1991.
- [269] R. Burham, “When Gale was young,” *Red Planet Report*, 09-Aug-2012. [Online]. Available: <http://redplanet.asu.edu/?p=1897>. [Accessed: 13-Aug-2020].