

TEHNOLOŠKE ZABILJEŠKE

Uređuje: Marin Kovačić

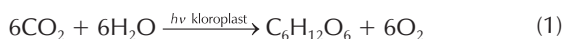


M. Kovačić*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku
kemijsku tehnologiju procesa, Savska cesta 16
10 000 Zagreb

Možda ipak nismo sami

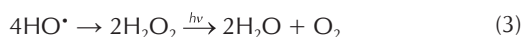
U ljetnom dvobroju 7-8 Kemije u industriji, u ovoj rubrici bilo je govora o potrazi za dokazima ili barem naznakama inteligentnog, izvanzemaljskoga života. Međutim, jednostavniji oblici izvanzemaljskog života poput mikroorganizama možda se kriju drugdje u Sunčevu sustavu. Izuzev izravnog opažanja, mikroorganizme je moguće detektirati na drugim planetima ili njihovim satelitima putem karakterističnih biopotpisa (engl. *bio-signature*). Općenito biopotpis je tvar, skupina tvari ili fenomen koji ukazuju na postojanje živih organizama, a najjednostavnija je detekcija plinova u atmosferama planeta i njihovih satelita. Plinoviti biopotpisi su metaboliti, odnosno nusprodukt metabolizma organizama. Kisik u Zemljinoj atmosferi primjer je biopotpisa a nastao je primarno djelovanjem pradávnih modrozelenih algi, prvih fotosintetskih organizama. Naime, modrozeleni alge (cijanobakterije) su tijekom razdoblja od gotovo dvije milijarde godina postupno povećavale koncentraciju kisika u praatmosferi prema pojednostavljenoj jednadžbi (1):



Zahvaljujući modrozelenim algama, Zemljina atmosfera se uvelike promijenila i omogućila život kakav poznajemo danas. Međutim, prilikom razmatranja karakterističnih biopotpisa potrebno je uzeti u obzir moguće abiotičke procese kojima ciljani plinovi mogu nastati. Kisik na Zemlji-sličnim planetima može nastati abiotičkim procesima poput fotokatalitičke razgradnje vode aktivacijom titanijeva dioksida (TiO_2) dugovalnim ultraljubičastim zračenjem i izravnom fotolizom vode kratkovalnim ultraljubičastim zračenjem. Za prvi mehanizam nužna je velika količina TiO_2 na površini planeta i relativno transparentna atmosfera za prodor ultraljubičastog zračenja do površine. Za drugi abiotički mehanizam nužna je atmosfera visoke prosječne temperature i/ili razmjerno nizak apsolutni atmosferski tlak. U tim uvjetima vodena para može dospjeti u stratosferu planeta iznad potencijalnog ozonskog omotača, gdje dolazi do njezine fotolize prema jednadžbi (2):^{1,2}



Terminacijom vodikovih radikala nastaje molekularni vodik, koji iz stratosfere potom može difundirati u svemir. Difuzija vodika u svemir moguća je ako je gravitacijska sila planeta dovoljno mala, a temperatura atmosfere dovoljno visoka. Hidroksilni radikali nastali jednadžbom (2) mogu terminacijom proizvesti vodikov peroksid, koji je podložan fotolizi ultraljubičastim zračenjem:



Prethodno opisanim, pojednostavljenim reakcijama dolazi do obogaćivanja atmosfere kisikom tijekom milenija. Stoga kisik nije najselektivniji pokazatelj postojanja života, ako se sa sigurnošću ne može isključiti uloga abiotičkih procesa. Drugi zanimljiv biopotpis u oksidirajućoj atmosferi poput Zemljine je neravnotežna koncentracija metana. Budući da se metan kontinuirano oksidira u atmosferi, moraju postojati izvori koji ga oslobađaju dovoljnom brzinom i nadoknađuju u atmosferi. Primarni biotički izvor metana na Zemlji su anaerobni mikroorganizmi koji svojim staničnim disanjem u anoksičnim uvjetima oslobađaju metan. Tako arheje u sedimentima močvara i probavnim traktovima preživača oslobađaju znatne količine metana u atmosferu. Prisutnost metana u oksidirajućim atmosferama može biti i rezultat abiotičkih procesa. Primjer takvih procesa je redukcija atmosferskog ugljikova dioksida vodikom nastalog hidrolizom minerala olivina ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) te vulkanski i geotermalni procesi.^{3,4,5} Smatra se da abiotički izvori metana na planetima geokemijskog karaktera sličnog Zemlji nisu dovoljni za nadoknađivanje koncentracije metana u atmosferi. Stoga se prisutnost metana u oksidirajućim atmosferama može smatrati razmjerno selektivnim biopotpisom. U Tablici 1 sumarno je prikazan mogući utjecaj i značaj niza plinova koji se mogu detektirati u atmosferama egzoplaneta.

Fotosinteza je osigurala ne samo kisik već i biomasu potrebnu za evolucijski razvoj heterotrofnih organizama na Zemlji. S obzirom na to da većina planeta u Sunčevu sustavu, pa tako i egzoplaneta, ima atmosfere reducirajućeg karaktera, postavlja se pitanje je li fotosinteza u takvim atmosferama uopće moguća. Naime, u reducirajućim atmosferama ne očekuje se znatan udio ugljikova dioksida, koji je, uz vodu, "gorivo" za proces fotosinteze prema jednadžbi (1). *Bains i sur.*⁶ predložili su općenitu jednadžbu fotosinteze u reducirajućim uvjetima uz metan i vodu kao polazne tvari:



Premda hipoteza o fotosintezi u reducirajućim uvjetima nije dokazana, empirijski je dokazana mogućnost preživljavanja mikroorganizama u reducirajućim atmosferama. *S. Seager i sur.*⁷ izložili su kolonije bakterija *E. coli* i kvasca *S. cerevisiae* S288C atmosferi čistoga vodika, u kojima su mikroorganizmi rasli i razmnožavali se. *E. coli* je u ispitivanim uvjetima proizvela metabolite dimetil sulfid i dimetil disulfid, koji također mogu biti zanimljivi biopotpisi. Autori su pretpostavili kako će u ispitivanim uvjetima detektirati metan i fosfin, međutim oni nisu detektirani. Fosfin je vrlo zanimljiv i potencijalno vrlo selektivan biopotpis, jer su potrebni razmjerno ekstremni abiotički uvjeti za njegov nastanak. Fosfin nije stabilan u oksidirajućim atmosferama te nisu poznati brojni abiotički procesi kojima može nastati. Smatra se kako abiotički fosfin nastaje pri temperaturama višim od 800 K te atmosferskom tlaku većem od 0,1 bar, uz razmjerno velik parcijalni tlak vodika.⁸ Takvi uvjeti u Sunčevu sustavu vladaju, primjerice, na Jupiteru i

* Doc. dr. sc. Marin Kovačić
e-pošta: mkovacic@fkit.hr

Tablica 1 – Mogući biopotpisi u atmosferama egzoplaneta te njihov značaj^{9,10}

Tvar	Značaj za nastanjivost egzoplaneta
CH ₄ , C ₂ H ₆	Staklenički plin, ukoliko nisu prisutne oksidirajuće tvari, ukazuje na reduktivnu atmosferu. Mogući biopotpis.
CO	Anti-biopotpis, ukazuje na moguće nepostojanje vode u tekućem stanju.
CO ₂	Staklenički plin, potencijalni supstrat za biološku fiksaciju ugljika. Potencijalni anti-biopotpis ako je prisutan uz velik udio vodika u atmosferi.
H ₂	Anti-biopotpis ako je prisutan velik udio ugljikova dioksida u atmosferi. Neizravan staklenički plin.
HCN	Ukazuje na reduktivnu atmosferu. Mogući gradivni blok za organizme.
H ₂ S, SO ₂	Mogući vulkanski plin, ako je planet izvan nastanjive zone, ukazuje na mogućnost postojanja geotermalnih izvora topline.
H ₂ O	Staklenički plin, može ukazivati na postojanje oblaka u atmosferi ili vodu na površini.
O ₂	Mogući biopotpis, pojačava učinak staklenika.
O ₃	Ukazuje na postojanje kisika. Staklenički plin.
N ₂	Mogući biogeni plin ukoliko se detektira uz kisik i vodu.
H ₂ SO ₄ (aerosol)	Ukazuje na vulkansku aktivnost te optički netransparentnu atmosferu.

Saturnu, planetima na kojima vladaju nepogodni uvjeti za nastanak i razvoj života. Nadalje, fosfin je reducens i stoga podložan oksidaciji kisikom te slobodnim radikalima. Stoga ne iznenađuje znatan odjek koji je u znanstvenim i popularno-znanstvenim krugovima ostavio nedavno objavljen rad o detekciji fosfina u spektru atmosfere Venere.¹¹

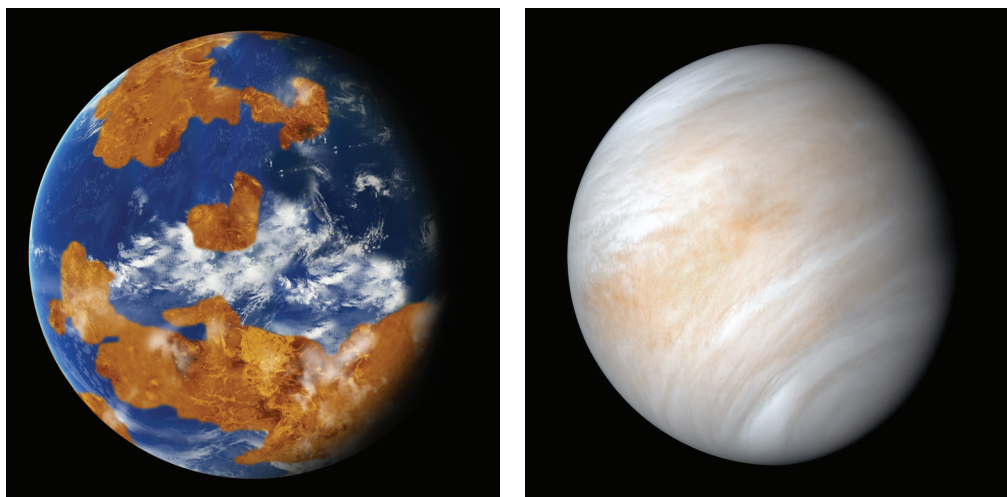


Slika 1 – Površina Venere snimljena kamerom sovjetske sonde Venera 13 (1982.) (izvor: https://www.esa.int/ESA_Multimedia/Images/2007/11/Surface_of_Venus_seen_by_Venera_13)

Otkriće je tim značajnije jer je atmosfera Venere negostoljubiva za reducirajuće tvari. Po svojem sastavu Venerinu atmosferu čini ugljikov dioksid volumnog udjela gotovo 97 %, a od značajnijih plinova u tragovima prisutni su sumporov dioksid, voda, klorovodična i fluorovodična kiselina te, u višim slojevima atmosfere, aerosol (oblaci) sumporne kiseline.¹² Stoga se očekuje da je poluživot fosfina u atmosferi vrlo kratak, odnosno da se brzo oksidira kisikovim i hidroksilnim radikalima te sumporovim di-

oksidom.¹³ Premda je Venerina atmosfera velike gustoće i niske optičke transparentnosti, u njezinim višim slojevima moguća je izravna i brza fotoliza fosfina.¹⁵ Moguće je i da već postoji izravna eksperimentalna potvrda prisutnosti fosfina u Venerinoj atmosferi. Naime, sonda *Pioneer Venus Multiprobe* 1978. analizirala je sastav Venerine atmosfere masenim spektrometrom. Međutim, fosfin i fragmenti fosfina u masenom spektru nisu svojedobno bili identificirani. *Mogul i sur.* u zasad neobjavljenom radu¹⁵ ponovno su obradili sirove podatke masenog spektrometra misije *Pioneer* i ukazali na prisutnost fosfina. S obzirom na to da nisu poznati značajniji abiotički izvori fosfina na Veneri, postoji mogućnost da je fosfin biotičkog porijekla. Smatra se da je Venerina atmosfera nekoć bila znatno sličnija Zemljinoj te da su na površini postojali oceani. Štoviše, prema pretpostavljenom modelu i simulaciji Venerine atmosfere *Way i sur.*,¹⁶ uvjeti za razvoj života na Veneri mogli su biti pogodni sve do pred 700 milijuna godina. Prema pretpostavljenim scenarijima, prosječna temperatura na Veneri mogla se kretati oko ugodnih 11 °C do 23 °C u razdoblju od 2 milijarde godina, potencijalno dovoljnom za začetak života. Premda je Venera znatno bliže Suncu i posljedično prima gotovo 40 % više Sunčeve energije u odnosu na Zemlju, intenzitet mladog Sunca prije nekoliko milijardi godina bio je gotovo 30 % manji no danas. Venera je također specifična u Sunčevu sustavu po najduljem trajanju dana, pri čemu jedan Venerin dan odgovara gotovo 117 zemaljskih dana. Izmjena dana i noći u načelu omogućava učinkovitu regulaciju i ujednačavanje temperature atmosfere, čime se izbjegavaju temperaturni ekstremi nepovoljni za život. Pretpostavlja se kako je intenzivno isparavanje iz praocena moglo rezultirati formiranjem debelog sloja naoblake te učinkovito zaštititi planet od daljnjeg zagrijavanja. Ako su takve pretpostavke točne, evolucija je imala pregršt vremena na raspolaganju. Međutim, ako je Venera ikad bila sestrinski planet Zemlji, postavlja se pitanja kako je došlo do drastične transformacije u "staklenik" s temperaturama od gotovo 750 K na površini te što se moglo dogoditi sa životom, ako je ikada postojao. Gotovo 150 puta veći omjer deuterija naspram vodika na Veneri ukazuje na to da je većina vode nepovratno izgubljena iz atmosfere. Uslijed nepostojanja magnetosfere Sunčev vjetar je vjerojatno "otpuhao" većinu vodika iz Venerine atmosfere.

Kako se starenjem Sunca povećao intenzitet ozračenja Venere, proces katastrofalnog isparavanja oceana ubrzao se i doveo do



Slika 2 – Prikaz modela Venere u prošlosti s oceanima i kontinentima (lijevo) te fotografija Venere (desno)
(izvori: <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2016/nasa-climate-modeling-suggests-venus-may-have-been-habitable>,
<https://en.wikipedia.org/wiki/Venus#/media/File:PIA23791-Venus-NewlyProcessedView-20200608.jpg>)

nezaustavljivog efekta staklenika. Međutim, ako su mikroorganizmi ikada bili razvijeni na Veneri, možda su imali dovoljno vremena evoluirati i razviti mehanizam opstanka u oblacima Venerine atmosfere. Naime, u višim slojevima atmosfere postoji sloj gdje temperaturni i kemijski uvjeti nisu ekstremni te su potencijalno pogodni za opstanak mikroorganizama.

Premda se trenutačno ne može isključiti da je porijeklo fosfina na Veneri isključivo abiotičkog porijekla, to će otkriće zasigurno

no usmjeriti fokus svemirskih agencija i astrobiologa na detaljnije istraživanje života na Veneri. Do sada je potraga za tragovima života u Sunčevu sustavu bila fokusirana ponajprije na Mars te Jupiterove i Saturnove prirodne satelite. Ukoliko se hipoteza o biotičkom porijeklu fosfina na Veneri pokaže točnom, zasigurno će imati dalekosežne posljedice na ljudsku percepciju o postanku života. Ujedno je to i prvi korak k negativnom odgovoru na metafizičko pitanje "Jesmo li sami?".

Literatura

1. V. S. Meadows, Reflections on O₂ as a biosignature in exoplanetary atmospheres, *Astrobiology* **17** (2017) 1022–1052, doi: <https://doi.org/10.1089/ast.2016.1578>.
2. N. Narita, T. Enomoto, S. Masaoka, N. Kusakabe, Titania may produce abiotic oxygen atmospheres on habitable exoplanets, *Sci. Rep.* **5** (2015) 13977, doi: <https://doi.org/10.1038/srep13977>.
3. A. Guzmán-Marmolejo, A. Segura, E. Escobar-Briones, Abiotic production of methane in terrestrial planets, *Astrobiology* **13** (2013) 550–559, doi: <https://doi.org/10.1089/ast.2012.0817>.
4. A. Neubeck, N. T. Duc, H. Hellevang, C. Oze, D. Bastviken, Z. Bacsik, N. G. Holm, Olivine alteration and H₂ production in carbonate rich, low temperature aqueous environments, *Planet. Space Sci.* **96** (2014) 51–61, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.02.014>.
5. G. Etiopie, B. Sherwood Lollar, Abiotic methane on Earth, *Rev. Geophys.* **51** (2013) 276–299, doi: <https://doi.org/10.1002/rog.20011>.
6. W. Bains, S. Seager, A. Zsom, Photosynthesis in hydrogen-dominated atmospheres, *Life* **4** (2014) 716–744, doi: <https://doi.org/10.3390/life4040716>.
7. S. Saeger, J. Huang, J. J. Petkowski, M. Pajusalu, Laboratory studies on the viability of life in H₂-dominated exoplanet atmospheres, *Nat. Astron.* **4** (2020) 802–806, doi: <https://doi.org/10.1038/s41550-020-1069-4>.
8. C. Visscher, K. Lodder, B. Fegley Jr., Atmospheric chemistry in giant planets, brown dwarfs, and low-mass dwarf stars. II. Sulfur and phosphorus, *Astrophys. J.* **648** (2006) 1181, doi: <https://doi.org/10.1086/506245>.
9. D. C. Carling, J. Krissansen-Totton, N. Y. Kiang, D. Crisp, T. D. Robinson, S. DasSarma, A. J. Rushby, A. Del Genio, W. Bains, S. Domagal-Goldman, Exoplanet biosignatures: A framework for their assessment, *Astrobiology* **18** (2018) 709–738, doi: <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1737>.
10. P. B. Rimmer, S. Rugheimer, Hydrogen cyanide in nitrogen-rich atmospheres of rocky exoplanets, *Icarus* **329** (2019) 124–131, doi: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2019.02.020>.
11. J. S. Greaves, A. M. S. Richards, W. Bains, P. B. Rimmer, H. Sagawa, D. L. Clements, S. Seager, J. J. Petkowski, C. Sousa-Silva, S. Ranjan, E. Drabek-Maunder, H. J. Fraser, A. Cartwright, I. Mueller-Wodarg, Z. Zhan, P. Friberg, I. Coulson, E. Lee, J. Hoge, Phosphine gas in the cloud decks of Venus, *Nat. Astron. in press* (2020), doi: <https://doi.org/10.1038/s41550-020-1174-4>.
12. J.-L. Bertaux, A.-C. Vandaele, O. Korablev, E. Villard, A. Fedorova, D. Fussen, E. Quémerais, D. Belayev, F. Montmessin, C. Muller, E. Neefs, D. Nevejans, V. Wilquet, J. P. Dubois, A. Hauchecorne, A. Stepanov, I. Vinogradov, A. Rodin, SPICAV/SOIR team, A warm layer in Venus' cryosphere and high-altitude measurements of HF, HCl, H₂O and HDO, *Nat. Lett.* **450** (2007) 646–649, doi: <https://doi.org/10.1038/nature05974>.
13. S. Chan, H. Goldwhite, Reactions between sulfur dioxide and phosphines, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **4** (1978) 33–34, doi: <https://doi.org/10.1080/03086647808079960>.
14. J. P. Ferris, A. Bossard, H. Khwaja, Mechanism of phosphine photolysis. Application to Jovian atmospheric photochemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 318–324, doi: <https://doi.org/10.1021/ja00314a011>.
15. URL: <https://arxiv.org/abs/2009.12758> (4. listopada 2020.).
16. M. J. Way, A. D. Del Genio, N. Y. Kiang, L. E. Sohl, D. H. Grinspoon, I. Aleinov, M. Kelley, T. Clune, Was Venus the first habitable world of our solar system?, *Geophys. Res. Lett.* **43** (2016) 8376–8383, doi: <https://doi.org/10.1002/2016GL069790>.